



Universidad de Burgos

Departamento de Química

**SÍNTESIS, REACTIVIDAD, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS
DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO CON ENLACES M-N AMIDO, AMINO
E IMINO. ATAQUES NUCLEOFÍLICOS SOBRE IMINAS COORDINADAS A
PALADIO**

Tesis doctoral

Thomas Birkle

Marzo de 2013

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos por Don Thomas Birkle para optar al grado de Doctor en Química por la Universidad de Burgos

Burgos, marzo de 2013

M^a JULIA ARCOS MARTÍNEZ, Directora del Departamento de Química de la Universidad de Burgos

INFORMA:

Que habiéndose recibido en este Departamento la memoria presentada por el Dipl.-Chem. (Univ.) Thomas Birkle titulada “SÍNTESIS, REACTIVIDAD, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO CON ENLACES M-N AMIDO, AMINO E IMINO. ATAQUES NUCLEOFÍLICOS SOBRE IMINAS COORDINADAS A PALADIO” dirigida por el Doctor José Vicente Cuevas Vicario, con la que opta al grado de Doctor y no habiéndose presentado ninguna objeción por parte de los miembros del Consejo de este Departamento, extiende por la presente el preceptivo informe favorable, a fin de que prosiga su trámite ante la comisión de Doctorado de Universidad de Burgos.

Burgos, marzo de 2013

Fdo.: M^a Julia Arcos Martínez

SEÑOR PRESIDENTE DE LA COMISIÓN DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

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

CERTIFICA:

Que la memoria titulada "SÍNTESIS, REACTIVIDAD, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO CON ENLACES M-N AMIDO, AMINO E IMINO. ATAQUES NUCLEOFÍLICOS SOBRE IMINAS COORDINADAS A PALADIO" ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos bajo mi dirección, por el Diplom-Chemiker (Univ.) Thomas Birkle y autorizo su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, marzo de 2013

José Vicente Cuevas Vicario

Deseo expresar mi agradecimiento:

a Dr. José Vicente Cuevas Vicario, director de este trabajo, por su acogida, apoyo y paciencia,

a Dr. Gabriel García Herbosa, María Asunción Muñoz Santamaría, María Aránzazu Carbayo Martín, M. Sc. Fuencisla Delgado Calvo, María Luz Adrián de la Fuente y Dra. Olga del Campo, mis compañeros/-as del laboratorio,

a Victoria González Blasco, Cristina Aliende Benito, Isabel Aragón, Marta Martínez Alonso y el resto de compañeros/-as del Área de Química Inorgánica,

a Dr. Jacinto José Delgado Tajadura y Marta Mansilla Cuesta del I+D+i,

y por supuesto

a mis padres

a mi hermana

a mis amigos y

a todos los Burgaleses.

Wer lesen kann ist klar im Vorteil, aber nur wer das Gelesene auch versteht, kann es zu seinem Vorteil nutzen.

Quién sabe leer tiene una gran ventaja en la vida, pero sólo quien entiende lo leído puede usarlo para su beneficio.

Proverbio alemán, origen desconocido.

Prólogo

Mi primer contacto con el grupo de investigación en el que se ha desarrollado el presente trabajo se remonta al año 2007 dentro del programa Erasmus de la Unión Europea en el marco de cooperación entre las universidades de Bayreuth y de Burgos. Durante esa estancia mi trabajo consistió en la síntesis y caracterización de ligandos quelantes con grupos amina y fosfina y su posterior coordinación a paladio para sintetizar los correspondientes complejos. De regreso a Alemania proseguí con mis estudios de Química y una vez obtenida la titulación equivalente al Máster de Química español me reincorporé al grupo de investigación para desarrollar el trabajo experimental de la tesis doctoral.

La presente Tesis Doctoral recoge el trabajo de investigación que he realizado entre 2009 y 2013 en el seno del grupo de investigación “AMIDO” de la Universidad de Burgos. El interés de este grupo de investigación se centra fundamentalmente en la síntesis, la caracterización y el estudio de la reactividad y de las propiedades electroquímicas de nuevos complejos de metales del grupo del platino y en especial del paladio con ligandos amido e imina. El trabajo constituye de una continuación del trabajo de Dra. Virginia Diez Gómez sobre su investigación en complejos amido con título: “SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE PALADIO(II) Y PLATINO(II) CON LIGANDOS AMINA DESPROTONABLES”. La doctora Virginia Diez Gómez exploró entre 1998 y 2003 durante su trabajo en el grupo de investigación la posibilidad de acceder a nuevos enlaces platino-nitrógeno (amido) desprotonando complejos amina precursores. En el presente trabajo, como su título indica, se ha explorado la ruta del ataque nucleofílico a iminas coordinadas para llegar a enlaces amido paladio-nitrógeno y platino-nitrógeno. Por ello, esta memoria comienza con una revisión bibliográfica sobre este tema y con el planteamiento de los objetivos de esta tesis dentro de las líneas de investigación de dicho grupo. El primer capítulo trata de los complejos precursores imina en los cuales se centra la tesis y se presentan experimentos que persiguen el fin de reducir el enlace doble de la imina. En el segundo capítulo se describen las reacciones en las que se someten los complejos imínicos a un ataque nucleofílico con varios carbaniones. El enfoque en ese capítulo es la resolución estructural con ayuda de RMN y rayos X de los complejos obtenidos, además una propuesta mecanística sobre la base de cálculos DFT. En el parte final se continúa con el trabajo hecho en nuestro grupo de investigación con ataques nucleofílicos de otros reactivos de naturaleza carbaniónica tales como MeLi y CH_3NO_2 .

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

acac	2,4-pentanodionato, acetilacetato
acacH	2,4-pentanodiona, acetilacetona
ar	arilo
arom	aromático
bipy	bipiridina
br	ancho (inglés: broad)
C ^{arom}	átomo de carbono aromático
cod	1,5-ciclooctadieno
CSD	Base de datos Estructural de Cambridge (Cambridge Structural Database)
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de doblete de dobletes
desv	desviación del plano de Pd(II)
DMM	malonato de dimetilo
H ^{arom}	hidrógeno aromático
hfacH	hexafluoroacetilacetona
HMBC	correlación de enlace múltiple heteronuclear (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy)
HMQC	correlación de cuanto múltiple heteronuclear (Heteronuclear Multiple Bond Coherence Spectroscopy)
Hz	hercio
<i>i</i> Pr	isopropilo
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento espín (X) – espín (X'), en Hz
m	multiplete
MHz	megahercios
mmol	milimol
NN'	ligando bidentado piridina-imina o piridina amina
NOE	Efecto Nuclear Overhauser (Nuclear Overhauser Effect)
NOESY	Espectroscopía de Efecto Nuclear Overhauser (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)
Ph	fenilo
pip	piperidina (C ₅ H ₁₁ N)
ppm	partes por millón
Pr	propilo
q	cuartete
rac	racemato
s	singlete
sept	septuplete
sust	sustituido
t	triplete
t.a.	temperatura ambiente
TMS	tetrametilsilano
UV	ultravioleta
δ	desplazamiento químico

Abreviaturas del espectro FT-IR

δ	vibraciones de deformación simétrica y asimétrica
ρ	vibraciones de balanceo
ν	vibraciones de tensión simétrica y asimétrica
Φ	vibraciones de deformación fuera del plano

Tabla de Contenidos

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1	Parte I – Punto de partida y objetivos	1
1.2	Parte II	4
1.3	Parte III	9
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
2	Parte I - Ataque nucleofílico con NaBH ₄ a complejos [PdCl ₂ (NN')], [Pd(acac)(NN')][BF ₄] y [PdCl(Me)(NN')].	11
2.1	Síntesis y caracterización de los ligandos (Piridina-2-CH=NR), 1a - 1k	11
2.1.1	RMN ¹ H de los compuestos 1a - 1k	12
2.1.2	Espectros FT-IR de los compuestos 1a - 1k	14
2.2	Síntesis y caracterización de los compuestos (Piridina-2-CH=N-CH ₂ -R), 1l y 1m	16
2.2.1	RMN ¹ H de los ligandos 1l y 1m	16
2.2.2	Espectros FT-IR de los compuestos 1l y 1m	16
2.3	Síntesis y caracterización de los complejos [PdCl ₂ (2-C ₅ H ₄ N-CH=N- C ₆ H ₄ -R)], 2	17
2.3.1	RMN ¹ H de los complejos 2	18
2.3.2	Espectros FT-IR de los complejos 2	20
2.3.3	Experimentos de reactividad de los complejos 2 con NaBH ₄	22
2.4	Síntesis y caracterización de los complejos [Pd(acac)(C ₅ H ₄ N-2-CH=N-C ₆ H ₄ -R)][BF ₄], 3	29
2.4.1	RMN ¹ H de los complejos 3	30
2.4.2	Espectros FT-IR de los complejos 3	33
2.4.3	Estructura cristalina del complejo 3b	36
2.4.4	Experimentos de reactividad de los complejos 3 con NaBH ₄	38
2.5	Síntesis y caracterización de los complejos [PdClMe(C ₅ H ₄ N-{2-CH=N-C ₆ H ₄ -R})], 4	39
2.5.1	RMN ¹ H de los complejos 4	40
2.5.2	Espectros FT-IR de los complejos 4	42
2.5.3	Experimentos de reactividad de los complejos 4 con NaBH ₄	44
3	Parte 2 - Ataques nucleofílicos sobre complejos [PdCl ₂ (NN')], [PdCl(Me)(NN')] y [Pd(acac)(C ₅ H ₄ N-2-CH=N-C ₆ H ₄ -R)][BF ₄]	45
3.1	Síntesis y caracterización de los complejos [Pd(acac)(C ₅ H ₄ N-2-CH(CH ₂ C(O)CH ₃)-NH-C ₆ H ₄ -R)], 5	45
3.1.1	RMN ¹ H de los complejos 5	46
3.1.2	Espectros FT-IR de los complejos 5	54
3.1.3	Mecanismo	56
3.2	Síntesis y caracterización de los complejos [Pd(acac)(C ₅ H ₄ NCH{NHAr}C(COCH ₃) ₂)], 6 . Nuevos enlaces paladio-carbono	57
3.2.1	RMN ¹ H de los complejos 6	58
3.2.2	Espectros FT-IR de los complejos 6	65
3.2.3	Caracterización cristalográfica de los complejos 6	67
3.2.4	Mecanismo propuesto para la formación de los complejos 6	73
3.2.5	Otras observaciones	85
3.3	Síntesis y caracterización de los complejos [Pd(acac)(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CH{NH-C ₆ H ₄ -R}C(COCH ₃) ₂)], 7	86
3.3.1	Los RMN ¹ H de los complejos 7	87
3.3.2	Espectros FT-IR de los compuestos 7	90

3.3.3	Cristal del complejo [Pd(acac)(Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -CH{NH C ₆ H ₄ -4-CH ₃ }C(COCH ₃) ₂)], 7a	91
3.4	Síntesis y caracterización de los complejos [PdCl(pip)(NC ₅ H ₄ {NH-C ₆ H ₄ -R}C(COCH ₃) ₂)], 8	95
3.4.1	RMN ¹ H de los complejos 8	96
3.4.2	Espectros FT-IR de los complejos 8	99
3.4.3	Cristales de los complejos 8	101
3.4.4	Observaciones	104
3.4.5	Mecanismo	105
3.5	Síntesis y caracterización de los complejos [PdCl(pip)(NC ₅ H ₄ {NH-C ₆ H ₄ -R}C(COCH ₃) ₂)], 9	106
3.5.1	RMN ¹ H de los complejos 9	107
3.5.2	Espectros FT-IR de los complejos del 9	112
3.5.3	Estructura cristalina de los compuestos 9	113
3.6	Caracterización del complejo de piperidina, [PdCl ₂ (pip) ₂].....	116
3.6.1	RMN ¹ H del compuesto [PdCl ₂ (pip) ₂].....	117
3.6.2	Espectros FT-IR del compuesto [PdCl ₂ (pip) ₂]	118
3.6.3	Cristales del compuesto [PdCl ₂ (pip) ₂].....	119
3.7	Síntesis y caracterización de [PdCl ₂ (κ ² -Pip-Pip) ₂].....	121
3.7.1	RMN ¹ H del compuesto [PdCl ₂ (κ ² -Pip-Pip) ₂]	122
3.7.2	Espectros FT-IR del compuesto [PdCl ₂ (κ ² -Pip-Pip) ₂]	123
3.7.3	Caracterización cristalográfica del compuesto [PdCl ₂ (κ ² -Pip-Pip) ₂].....	124
3.8	Experimentos con hfach y Benzoiacetona	126
4	Parte 3 – Metilación del enlace imínico C=N.....	127
4.1	Síntesis y caracterización de los compuestos 2-(R-N=C{CH ₃ })-(C ₅ H ₅ N), 10	127
4.1.1	RMN ¹ H de los compuestos 10	128
4.1.2	Espectros FT-IR del compuesto 10f	129
4.2	Síntesis y caracterización de los complejos [PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-{2-C{CH ₃ }=N-R})], 11	130
4.2.1	RMN ¹ H de los compuestos 11	131
4.2.2	Espectros FT-IR de los compuestos 11	132
4.3	Síntesis y caracterización del complejo [Pd(acac)(C ₅ H ₄ N-{2-C(CH ₃)=N-C ₆ H ₄ -4-OCH ₃ })][BF ₄], 12f ..	133
4.3.1	RMN ¹ H del compuesto 12f	134
4.3.2	Espectro FT-IR del compuesto 12f	136
4.4	Estudio de reactividad entre CH ₃ NO ₂ y el complejo 3f	137
4.4.1	RMN ¹ H del compuesto 12f	138
4.4.2	Espectro FT-IR del producto de metilación con nitrometano.....	139
4.5	Síntesis y caracterización de los complejos [PdCl(Me)(C ₅ H ₄ N-{2-C(CH ₃)=N-C ₆ H ₄ -R})], 13	141
4.5.1	RMN ¹ H de los complejos 13	142
4.5.2	Espectros FT-IR de los compuestos 13	144
4.6	Síntesis y caracterización de los compuestos (R-NH-CH{CH ₃ })-(C ₅ H ₅ N), 14	145
4.6.1	RMN ¹ H de los compuestos 14	146
4.7	Síntesis y caracterización de los complejos [PdCl(Me)(C ₅ H ₄ N-{2-CH(CH ₃)NH-C ₆ H ₄ -R})], 15	149
4.7.1	RMN ¹ H del compuesto 15a	150
4.7.2	Espectros FT-IR del compuesto 15a	153
4.8	Reactividad de los compuestos 4 con MeLi	154

4.8.1	RMN ¹ H del compuesto 4a con MeLi	154
5	Sección experimental	156
5.1	Condiciones generales de reacción	156
5.2	Técnicas de caracterización	156
5.2.1	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	156
5.2.2	Espectroscopia de infrarrojo.....	156
5.2.3	Análisis elemental: C, H y N.....	156
5.2.4	Cálculos DFT	156
5.3	Compuestos 1 - 2-(R-C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N	157
5.3.1	2-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1a)	157
5.3.2	2-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1b)	157
5.3.3	2-[2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH]-C ₅ H ₄ N (1c).....	158
5.3.4	2-(2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1d)	158
5.3.5	2-[2,6-(<i>i</i> Pr) ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH]-C ₅ H ₄ N (1e).....	159
5.3.6	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1f)	159
5.3.7	2-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1g)	160
5.3.8	2-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1h).....	160
5.3.9	2-(C ₆ F ₅ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1i)	161
5.3.10	2-(2-HO-C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1j).....	161
5.3.11	2-(4-NaO ₃ S-C ₆ H ₄ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1k).....	162
5.3.12	2-(C ₆ H ₅ -CH ₂ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1l)	163
5.3.13	2-(CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -N=CH)-C ₅ H ₄ N (1m).....	163
5.4	Complejos 2 - [PdCl ₂ (2-[R-C ₆ H ₄ -N=CH]-C ₅ H ₄ N)].....	164
5.4.1	[PdCl ₂ (2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2a).....	164
5.4.2	[PdCl ₂ (2-{2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2b)	165
5.4.3	[PdCl ₂ (2-{2,6-[CH ₃] ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2c).....	165
5.4.4	[PdCl ₂ (2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2d).....	166
5.4.5	[PdCl ₂ (2-{2,6-[<i>i</i> Pr] ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2e).....	166
5.4.6	[PdCl ₂ (2-{4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2f)	167
5.4.7	[PdCl ₂ (2-{2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2g).....	167
5.4.8	[PdCl ₂ (2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2h)	168
5.4.9	[PdCl ₂ (2-{C ₆ F ₅ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2i).....	168
5.4.10	[PdCl ₂ (2-{4-NaO ₃ S-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2k).....	169
5.4.11	[PdCl ₂ (2-{C ₆ H ₅ -CH ₂ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2l)	170
5.4.12	[PdCl ₂ (2-{CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})] (2m)	170
5.5	Complejos 3 - [Pd(acac)(2-[R-C ₆ H ₄ -N=CH]-C ₅ H ₄ N)][BF ₄]	172
5.5.1	[Pd(acac)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3a)	172
5.5.2	[Pd(acac)(2-{2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3b)	173
5.5.3	[Pd(acac)(2-{2,6-[CH ₃] ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3c).....	173
5.5.4	[Pd(acac)(2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3d)	174
5.5.5	[Pd(acac)(2-{2,6-[<i>i</i> Pr] ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3e).....	175
5.5.6	[Pd(acac)(2-{4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3f)	175
5.5.7	[Pd(acac)(2-{2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N})][BF ₄] (3g)	176

5.5.8	[Pd(acac)(2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (3h).....	177
5.5.9	[Pd(acac)(2-{C ₆ F ₅ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (3i).....	177
5.5.10	[Pd(acac)(2-{C ₆ H ₅ -CH ₂ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (3l).....	178
5.5.11	[Pd(acac)(2-{CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (3m).....	179
5.6	Complejos 4 - [PdCl(Me)(2-[R-C ₆ H ₄ -N=CH]-C ₅ H ₄ N)].....	180
5.6.1	[[PdCl(Me)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4a).....	180
5.6.2	[PdCl(Me)(2-{2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4b).....	181
5.6.3	[PdCl(Me)(2-{2,6-[CH ₃] ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4c).....	181
5.6.4	[PdCl(Me)(2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4d).....	182
5.6.5	[PdCl(Me)(2-{2,6-[<i>i</i> Pr] ₂ -C ₆ H ₃ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4e).....	182
5.6.6	[PdCl(Me)(2-{4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4f).....	183
5.6.7	[PdCl(Me)(2-{2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4g).....	184
5.6.8	[PdCl(Me)(2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4h).....	185
5.6.9	[PdCl(Me)(2-{CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -N=CH}-C ₅ H ₄ N)] (4m).....	186
5.7	Complejos 5 - [Pd(acac)(2-{R-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH ₂ (C=O)CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)].....	187
5.7.1	[Pd(acac)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH ₂ (C=O)CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (5a).....	187
5.7.2	[Pd(acac)(2-{2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH ₂ (C=O)CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (5b).....	187
5.7.3	[Pd(acac)(2-{2,6-[<i>i</i> Pr] ₂ -C ₆ H ₃ -NH-CH[CH ₂ (C=O)CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (5d).....	188
5.7.4	[Pd(acac)(2-{2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH ₂ (C=O)CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (5f).....	189
5.7.5	[Pd(acac)(2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH ₂ (C=O)CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (5g).....	190
5.8	Complejos 6 - [Pd(acac)(2-{R-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)].....	191
5.8.1	[Pd(acac)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6a).....	191
5.8.2	[Pd(acac)(2-{2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6b).....	192
5.8.3	[Pd(acac)(2-{2,6-[CH ₃] ₂ -C ₆ H ₃ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6c).....	193
5.8.4	[Pd(acac)(2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6d).....	194
5.8.5	[Pd(acac)(2-{4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6f).....	195
5.8.6	[Pd(acac)(2-{2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6g).....	196
5.8.7	[Pd(acac)(2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (6h).....	197
5.9	Complejos 7 - [Pd(acac)(P{Ph} ₂)-2-{R-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)].....	199
5.9.1	[Pd(acac)(P{Ph} ₂)-2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (7a).....	199
5.9.2	[Pd(acac)(P{Ph} ₂)-2-{4-COOH-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (7n).....	200
5.10	Complejos 8 - [PdCl(pip)(2-{R-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)].....	202
5.10.1	[PdCl(pip)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (8a).....	202
5.10.2	[PdCl(pip)(2-{2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (8b).....	203
5.10.3	[PdCl(pip)(2-{2,6-[CH ₃] ₂ -C ₆ H ₃ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (8c).....	204
5.10.4	[PdCl(pip)(2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (8d).....	205
5.10.5	[PdCl(pip)(2-{4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (8f).....	207
5.10.6	[PdCl(pip)(2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}OCH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (8h).....	208
5.11	Complejos 9 - [PdCl(pip)(2-{R-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)].....	210
5.11.1	[PdCl(pip)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (9a).....	210
5.11.2	[PdCl(pip)(2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (9d).....	211
5.11.3	[PdCl(pip)(2-{4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (9f).....	212
5.11.4	[PdCl(pip)(2-{2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (9g).....	213

5.11.5	[PdCl(pip)(2-{4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH[CH({C=O}CH ₃) ₂]}-C ₅ H ₄ N)] (9h).....	214
5.12	Complejo [PdCl ₂ (κ ² -Pip-Pip) ₂]:	216
5.13	Complejo de [PdCl ₂ (pip) ₂]:.....	217
5.14	Compuestos 10	218
5.14.1	2-[4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C(CH ₃)]-C ₅ H ₄ N (10a)	218
5.14.2	2-[2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C(CH ₃)]-C ₅ H ₄ N (10b)	218
5.14.3	2-[2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -N=C(CH ₃)]-C ₅ H ₄ N (10d)	219
5.14.4	2-[4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N=C(CH ₃)]-C ₅ H ₄ N (10f)	219
5.15	Complejos 11 - [PdCl ₂ (2-{R-C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)]	220
5.15.1	[PdCl ₂ (2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)] (11a).....	220
5.15.2	[PdCl ₂ (2-{2- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)] (11d).....	220
5.15.3	[PdCl ₂ (2-{4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)] (11f).....	221
5.16	Complejo 12 - [Pd(acac)(2-{R-C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄]	222
5.16.1	[Pd(acac)(2-{4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)][BF ₄] (12f)	222
5.17	Complejos 13 - [PdCl(Me)(2-{R-C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)]	223
5.17.1	[PdCl(Me)(2-{4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)] (13a)	223
5.17.2	[PdCl(Me)(2-{4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ -N=C[CH ₃]}-C ₅ H ₄ N)] (13f).....	223
5.18	Compuestos 14	225
5.18.1	2-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH{CH ₃ })-C ₅ H ₄ N (14a)	225
5.18.2	2-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CH{CH ₃ })-C ₅ H ₄ N (14b)	225
5.19	Complejo 15 – [PdCl(Me)(C ₅ H ₄ N-{2-CH(CH ₃)NH-C ₆ H ₄ -R})].....	227
5.19.1	[PdCl(Me)(C ₅ H ₄ N-{2-CH(CH ₃)NH-C ₆ H ₄ -4-CH ₃ })] (15a).....	227
6	Datos estructurales.	229
6.1	General	229
6.1.1	Cristalografía de rayos X.....	229
6.1.2	Determinación de la estructura con rayos X.....	229
6.2	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C ₅ H ₄ N-{2-CH=N-C ₆ H ₄ -2-CH ₃ })][BF ₄] (3b).....	230
6.3	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C ₅ H ₄ NCH{NH-C ₆ H ₄ -2-CH ₃ }C(COCH ₃) ₂)] (6b).....	232
6.4	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C ₅ H ₄ NCH{NH-C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₃) ₂ }C(COCH ₃) ₂)] (6c) ..	234
6.5	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C ₅ H ₄ NCH{NH-C ₆ H ₄ -2- <i>i</i> Pr}C(COCH ₃) ₂)] (6d)	236
6.6	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C ₅ H ₄ NCH{NH-C ₆ H ₄ -4-OCH ₃ }C(COCH ₃) ₂)] (6f)	238
6.7	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C ₅ H ₄ NCH{NH-C ₆ H ₄ -4-CF ₃ }C(COCH ₃) ₂)] (6h).....	240
6.8	Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(Ph ₂ P-C ₅ H ₄ N-CH{NH-C ₆ H ₄ -R}C(COCH ₃) ₂)] (7a)	243
6.9	Caracterización cristalográfica de [PdCl(pip)(NC ₅ H ₄ {NH-C ₆ H ₄ -4-OCH ₃ }C(COCH ₃) ₂)] (8f).....	245
6.10	Caracterización cristalográfica de [PdCl(pip)(NC ₅ H ₄ {NH-C ₆ H ₄ -2- <i>i</i> Pr}C(COCH ₃) ₂)] (9d)	248
6.11	Caracterización cristalográfica de [PdCl ₂ (pip) ₂]:.....	250
6.12	Caracterización cristalográfica de [PdCl ₂ (κ ² -Pip-Pip) ₂]	252
7	Conclusiones	255
8	Bibliografía.....	258

Esquemas de nomenclatura abreviada de los compuestos usados durante el trabajo. Los compuestos fueron numerados según “cifra del compuesto”+”letra del sustituyente”. La numeración de los complejos se muestra en la ilustración 1, la letra para cada uno de los diferentes valores del resto R se muestra en la ilustración 2.

Numeración de los complejos:

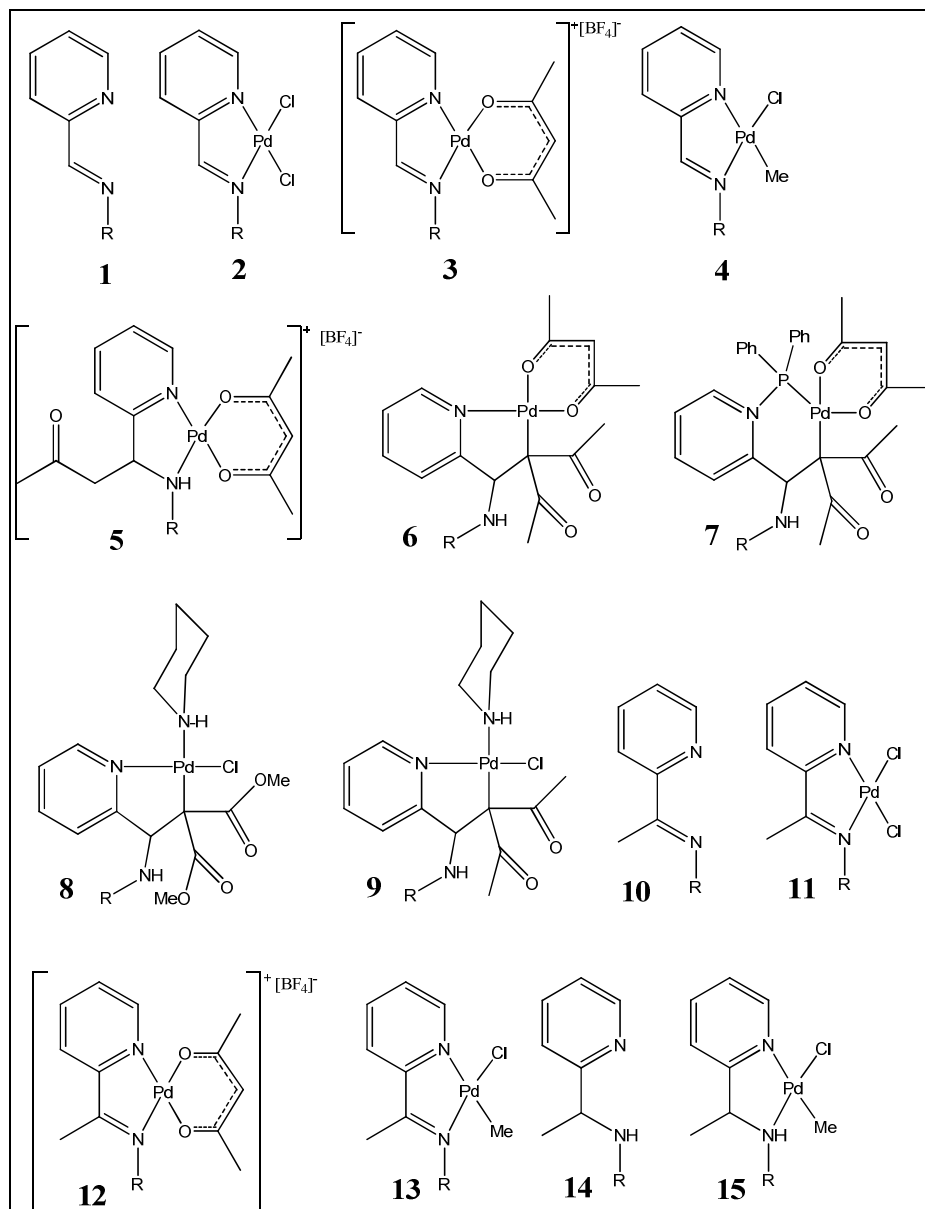


Ilustración 1: Esquema de los ligandos y complejos utilizados. Las especies 1, 11 y 12 son las precursoras desde las que se construye todo el trabajo de esta memoria. Las especies 4, 13 y 15 representan solo el isómero *trans*, el isómero *cis* no está mostrado pero también fue usado a lo largo del trabajo.

Abreviaturas para los sustituyentes R:

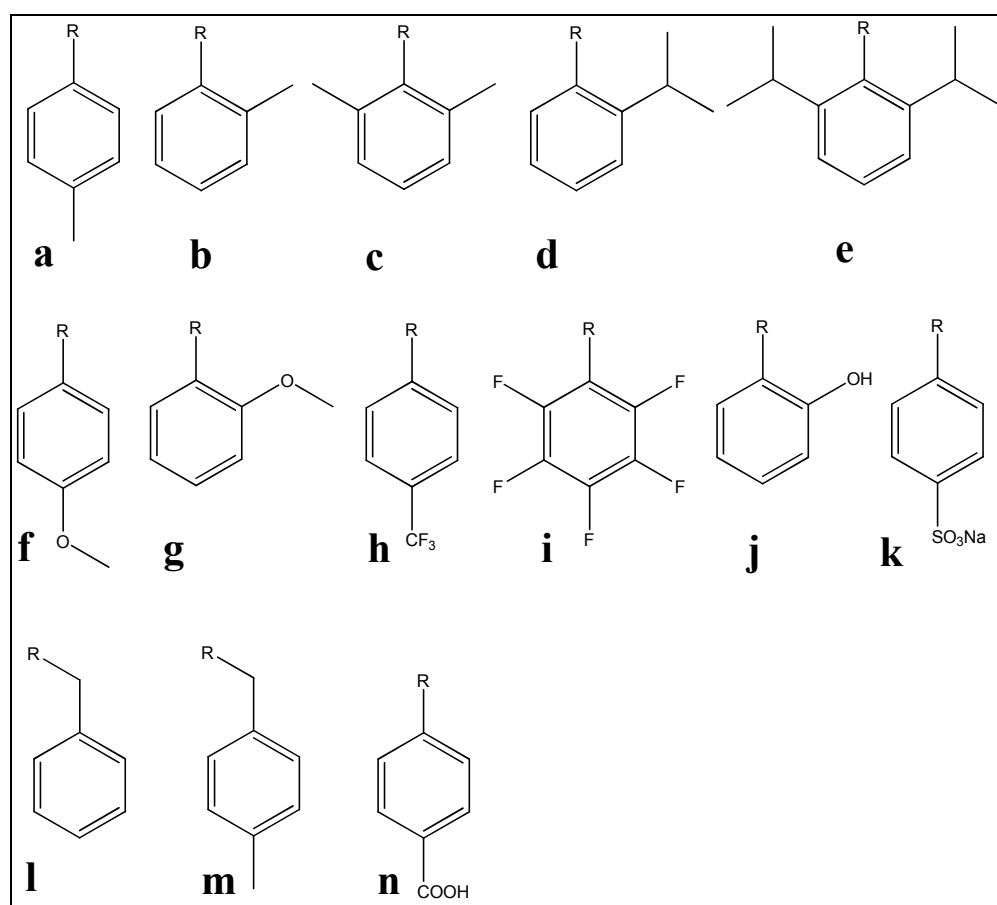


Ilustración 2: Ilustración de los restos utilizados.

a	=	<i>p</i> -tolilo
b	=	<i>o</i> -tolilo
c	=	2,6-dimetilfenilo
d	=	2-isopropilfenilo
e	=	2,6-dimetilfenilo
f	=	<i>p</i> -metoxi
g	=	<i>o</i> -metoxi
h	=	<i>p</i> -trifluoro
i	=	2,3,4,5,6-pentafluoro
j	=	<i>o</i> -hidroxi
k	=	<i>p</i> -SO ₃ -Na
l	=	bencilo
m	=	bencilo- <i>p</i> -metilo
n	=	<i>p</i> -ácido carboxílico

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Parte I – Punto de partida y objetivos

El objetivo de este trabajo es la exploración de la reactividad de iminas coordinadas a paladio frente a ataques nucleofílicos.

Los intereses del grupo en el que se ha desarrollado este trabajo se centran fundamentalmente en la síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de nuevos complejos de metales del grupo del platino y en especial del paladio con ligandos amido/imina/amino.¹⁻⁶

En concreto, en este contexto, el trabajo se va a centrar en el ataque nucleofílico sobre dichas iminas coordinadas a paladio(II). El ataque nucleofílico sobre iminas coordinadas a centros metálicos ya ha sido descrito previamente por otros autores.⁷⁻¹² En nuestro grupo de investigación en el que se desarrolla este trabajo también se ha encontrado un ataque nucleofílico de un nitronato sobre una imina coordinada.¹³ Además se ha descrito la oxidación de aminas coordinadas a paladio y rutenio para formar iminas coordinadas.^{14,15} Esta oxidación es formalmente una deshidrogenación del ligando amina, y se puede plantear la cuestión de si es posible conducir la reacción en sentido inverso mediante un ataque nucleofílico de un hidruro sobre el carbono imínico. Una fuente interesante de hidruro es el borohidruro de sodio.

En una primera parte de esta tesis se sintetizaron y caracterizaron varios ligandos con un enlace R'-HC=N-R'' para formar complejos de paladio(II) con ligandos bidentados N-dadores con el fin de reducir la funcionalidad imina con NaBH₄. Previamente a encontrar esta reactividad en nuestro grupo habíamos llevado a cabo la síntesis orgánica de aminas partiendo de iminas por reducción con borohidruro de sodio. Esta estrategia de hidrogenación de la imina no coordinada ya es bien conocida y se ha utilizado en este grupo de investigación durante para la síntesis de ligandos amina relacionados (ilustración 3).

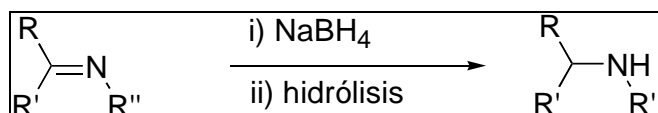


Ilustración 3: Reducción de imina a amina con agente reductor borohidruro.

Cuando R y R' eran distintos sustituyentes a átomos de hidrógeno se obtenían mezclas racémicas de la correspondiente amina quiral. Utilizando el borohidruro de sodio como reactivo de ataque nucleofílico se pretende reproducir esta reactividad sobre las iminas después de coordinadas a metales del grupo del platino (ilustración 4).

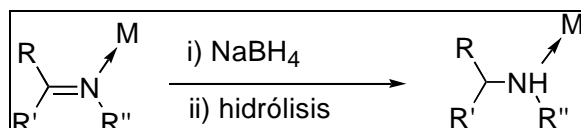


Ilustración 4: La reducción de una imina coordinada a un centro metálico con NaBH₄ seguida de hidrólisis.

Desde un punto de vista mecanístico, lo más razonable sería el ataque nucleofílico del borohidruro sobre la imina coordinada, lo que generaría un complejo amiduro que posteriormente por protonación del amiduro mediante protones procedentes del disolvente (por ejemplo metanol) daría origen a una amina coordinada. En nuestro grupo de investigación se ha observado y publicado la reacción inversa, desprotonación y oxidación. Hemos descrito en el grupo Amido que ligandos quelantes piridina-amina con átomos de hidrógeno en β respecto al grupo amino coordinados a paladio y a platino experimentan la

oxidación a ligandos piridina-imina en medio básico, sin quedar claro el agente oxidante.¹⁶ También hemos observado que complejos de Ru(II) con el mismo tipo de ligandos piridina-amina también experimentan oxidación por acción del oxígeno en presencia de bases (ilustración 5).¹⁷

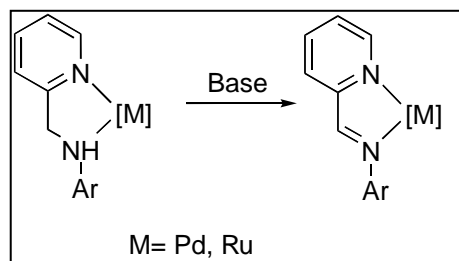


Ilustración 5: Complejos de paladio y rutenio con ligandos piridina-amina con hidrógenos en β experimentan en medio básico oxidación a complejos piridina-imina.

Además, en nuestro grupo de investigación se ha observado que un complejo amina de paladio se puede oxidar a imina si se le somete a calentamiento (80°C) al aire y en disolución de DMSO durante largos periodos de tiempo.¹⁸

La reactividad que se ha pretendido explorar dentro de este trabajo es en general el ataque nucleofílico a iminas coordinadas como ya se ha mencionado. En el caso particular del borohidruro como nucleófilo, la reducción seguida de hidrólisis junto con la inversa (protonación seguida de oxidación podría ser de utilidad en un ciclo catalítico para la descomposición de borohidruro liberando hidrógeno como se muestra en la ilustración 6.

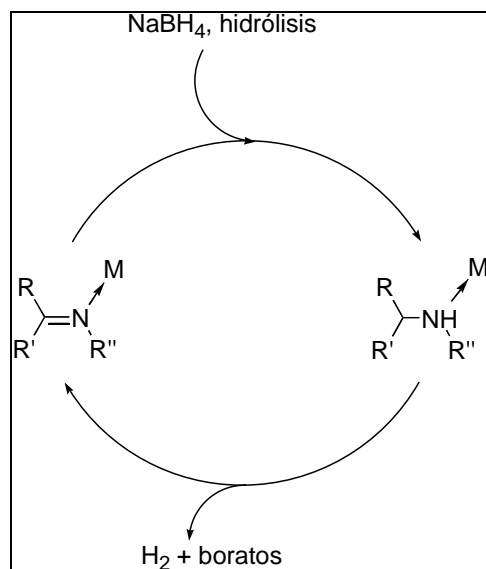


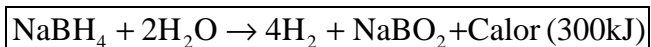
Ilustración 6: Un ciclo catalítico para la descomposición de borohidruro liberando hidrógeno.

Este ciclo tiene elevado interés en el contexto del uso del borohidruro de sodio como “almacén de hidrógeno” tal y como se ha propuesto por varios autores e incluso multinacionales de la rama de la automoción^{19,20}. La producción de H₂ de una disolución alcalina acuosa de NaBH₄ ya fue descrita en 1953 por Schlesinger et al. Ellos han encontrado que NaBH₄ en contacto con catalizadores seleccionados hidroliza NaBH₄ a H₂ y metaborato de sodio (NaBO₂).²¹

En su posible uso como almacén de hidrógeno el borohidruro debe ser obtenido de nuevo desde el borato (por reciclado de éste), lo que abre también la posibilidad de considerar ese ciclo de forma inversa y utilizarlo para la obtención de borohidruro a partir de boratos. Evidentemente, la termodinámica parece indicar que esta segunda opción va a necesitar un

aporte de energía externo como se espera para cualquier sistema reversible que almacene/entregue energía.

Amendola et al. han descrito el uso de disoluciones alcalinas de NaBH₄ en agua y presentaron la reacción siguiente para un uso en la combustión en celdas “PEM”:



Los autores mencionados han descrito que la reacción ocurre sin catalizador a pH < 9 y por eso las disoluciones de NaBH₄ se estabilizan mediante la adición de NaOH. El hecho experimental para proponer el uso de NaBH₄ como almacén de hidrógeno es que la producción de H₂ en soluciones de NaBH₄ alcalinas (pH > 9) solamente ocurre en presencia de un catalizador heterogéneo. Sin la presencia de un catalizador heterogéneo esta reacción no ocurre. Disoluciones de borohidruro sirven como almacenador de hidrógeno y como “carrier”. Esas reacciones tienen la ventaja de suministrar H₂ rápido y controlado respondiendo a la demanda. Para provocar la generación de H₂ es necesario añadir ácido o calor. Disoluciones alcalinas sin catalizadores solamente producen pequeñas cantidades de H₂ y disminuyen mucho los riesgos derivados del almacenamiento de hidrogeno. Además es difícil encender las disoluciones acuosas de NaBH₄ y las disoluciones permanecen estables durante meses. El único producto minoritario producido es Na[B(OH)₄] (a pH > 11). El problema de su uso es el precio de 20 \$/kilogramo de NaBH₄ (Año 2013) que limita por el momento el uso a aplicaciones en el laboratorio. Por eso se intentaba buscar una forma de reciclaje de soluciones de NaBH₄. Por su facilidad en almacenar, transportar y transferirlo en vehículos el sistema muestra gran potencial en esta solución. 1 kg de H₂ puede ser almacenado en 14.2 kg de 35 wt % disolución de NaBH₄.¹⁹ El valor energético de 1 kg de H₂ equivale a 2.75 kg de gasolina.²²

Los sustituyentes R, R' y R'' de la imina en el ciclo catalítico anterior pueden activar o desactivar la reactividad. Además, en caso de tener éxito en el proceso hidrogenación / deshidrogenación, se intentaría sintetizar complejos en los que alguno de los sustituyentes R pudiera servir de posición de anclaje a soportes sólidos, lo que facilitaría el manejo del catalizador en la hidrólisis de disoluciones acuosas de borohidruro de sodio con desprendimiento de hidrógeno.

Los primeros intentos de una reacción del complejo imina con borohidruro de sodio no dieron la formación del complejo amina. Se ha observado que el paladio(II) en contacto con NaBH₄ se reduce a paladio(0).

La baja solubilidad de nuestros compuestos de paladio hacía que el NaBH₄ se encontrara puntualmente en un gran exceso haciendo que la reacción se prolongara hasta la obtención de paladio(0), por este motivo se intentó la síntesis de complejos que presentaran una mayor solubilidad en acetona, diclorometano, etanol, THF o hexano.

En la primera parte se presentan todos los compuestos sintetizados con fórmula general [PdCl₂(NN')], [Pd(acac)(NN')][BF₄] y [PdCl(Me)(NN')] (obtenidos como mezclas de isómeros *cis/trans*) que fueron usados durante el desarrollo de la tesis doctoral. Una parte de los compuestos fue usada en las reacciones de reducción del enlace imínico, el resto de los compuestos presentados aquí fueron usados en la parte II (ataques nucleofílicos de dicetonas) y en la parte III (ataques nucleofílicos con otros nucleófilos).

1.2 Parte II

A la vista de los resultados obtenidos en las reacciones utilizando borohidruro (reducción a paladio metal) se pensó estudiar los efectos de la reactividad de los complejos preparados, $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$, $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{NN}')]$ y $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')] [\text{BF}_4]$, frente a otros reactivos nucleofílicos con menos carácter reductor que el borohidruro.

Durante una síntesis en nuestro laboratorio de un compuesto de fórmula general $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')] [\text{BF}_4]$ se observa la adición de una molécula de acetona al enlace $\text{C}=\text{N}$ del complejo. Con este precedente se exploró la posibilidad de que otros nucleófilos pudieran adicionarse al enlace imino. La consecución de este objetivo puede ser valiosa para la síntesis de nuevos ligandos o la síntesis de ligandos ya conocidos mediante una ruta alternativa.

En otro experimento se ha observado que la molécula de 2,4-pentanodiona en presencia de K^tBuO ataca nucleofílicamente a iminas coordinadas con una posterior reorganización de la estructura del producto (ilustración 7).

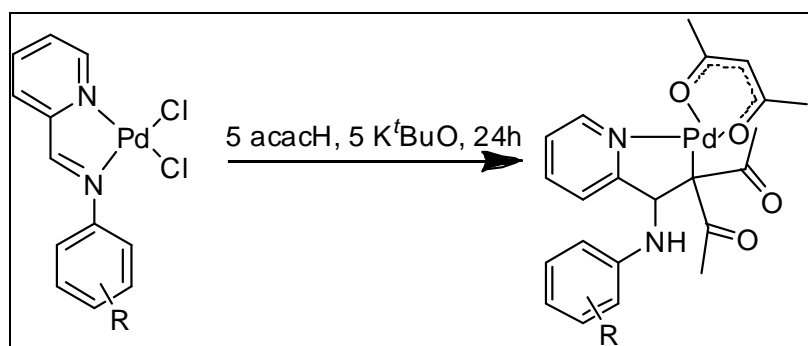


Ilustración 7: Reorganización del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$ que ocurre en contacto con pentanodiona desprotonada.

Del resultado experimental que se muestra en la ilustración 7 se puede inferir que mecanísticamente la reacción se inicia con el ataque nucleofílico sobre el átomo carbonílico de la imina coordinada generando un nuevo enlace $\text{C}-\text{C}$ y un complejo amiduro. El siguiente paso es la migración de protones para protonar el nitrógeno amido y finalmente un desplazamiento de este átomo de nitrógeno coordinado por un átomo de carbono aniónico. El resultado de todo el ataque nucleofílico sobre iminas coordinadas fue la formación de nuevos complejos con la generación de nuevos enlaces $\text{C}-\text{C}$ y enlaces $\text{C}-\text{Pd}$. Se va a hacer una propuesta mecanística sobre la base de cálculos DFT.

La acetilacetona (2,4 pentanodiona) es una dicetona y un ácido débil²³⁻²⁵ y la reactividad nucleofílica ha sido estudiada recientemente.²⁶ En esta 2ª parte del trabajo se presenta la reactividad de complejos imina de paladio(II) hacia acetilacetato. Como consecuencia del ataque nucleofílico del 3-carbono sobre el carbono carbonílico de la imina coordinada, se forma un nuevo enlace carbono-carbono y acto seguido se produce una evolución que implica una reorganización del complejo llegando a una 2,4-pentanodiona sustituida en el carbono 3 y conectada a través de ese mismo átomo de carbono al átomo de paladio.

Entre los catalizadores basados en metales, los complejos con ligandos de bases de Schiff pertenecen indiscutiblemente a un grupo muy importante por su multifuncionalidad y versatilidad.^{27,28} Uno de los campos en los que el paladio(II) con ligandos imina ha mostrado actividad interesante es en la alquilación alílica con nucleófilos suaves de carbono para la formación de enlaces $\text{C}-\text{C}$.^{29,30}

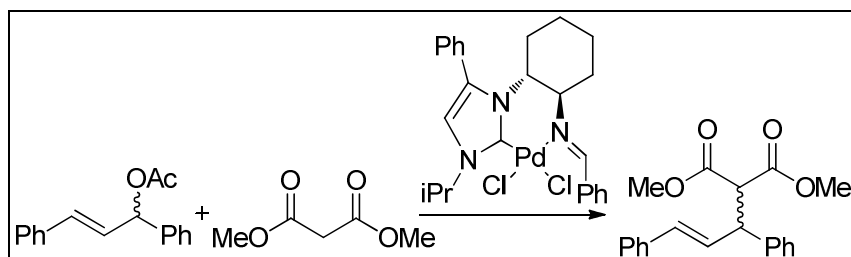


Ilustración 8: Esquema de reacción de una alquilación alílica asimétrica.³⁰

En estas reacciones de catálisis, el metal está activando un sustrato para mejorar su reactividad frente a reactivos nucleofílicos carbaniónicos. No obstante, los ligandos imina coordinados a un metal de transición son capaces de ser atacados por reactivos resultando en complejos amido que pueden evolucionar a diferentes productos.^{8-11,13,31-34} La comprensión de esta reacción puede ser muy útil para evitar la degradación del ligando en complejos y hacer que la actividad catalítica sea más larga.

Además un ataque nucleofílico sobre un enlace imina ayuda en la síntesis de nuevos ligandos o da nuevos caminos de síntesis. Estos productos abren la puerta para la síntesis de compuestos nuevos a complejos con ligandos aminas secundarias sustituidas.

Una revisión bibliográfica previa nos muestra algún antecedente previo que puede mostrar cierta relación con el trabajo que aquí se discute.

Olivier et al. han revisado las aplicaciones de 2,4-pentanodionatos sustituidos en la posición 3 como ligandos para conjuntos supramoleculares fotoactivos.³⁵ En este trabajo recogen referencias a diferentes procedimientos de síntesis de estos pentanodionatos, incluyendo su comportamiento como reactivo nucleófilo que ataca a sistemas insaturados.

El uso del acetilacetato como quelante ya tiene una gran historia. Lewis et al. en 1965 afirman que fue el primer quelante que usaba Werner. Asimismo, Lewis et al. describen como virtualmente todos los metales conocidos establecen complejos con ese quelante.³⁶

Normalmente la conexión entre el metal y el ligando aparece a través de los dos oxígenos, así se forma un anillo quelante de seis miembros.³⁷ Bullen et al. dan otro ejemplo de un trímero de bisacetilacetatoniquel(II)³⁸ y Cotton et al. dan un ejemplo de un tetrámero bisacetilacetatonocobalto (II)³⁹ donde el oxígeno del acetilacetato sirve como puente entre dos iones de metales y así da además un ejemplo de un oxígeno haciendo puente a dos metales.

Los complejos de acetilacetatos enlazados por el 3-carbono (γ -acac) coordinados a paladio (II)⁴⁰ y platino (II)³⁶ se han conocido desde hace medio siglo. El procedimiento de síntesis se basa casi exclusivamente en la reacción entre $[M(O,O\text{-acac})_2]$ ($M = Pd$ o Pt) y ligandos con nitrógeno (piridina y Et_2NH), fosfanos terciarios (PPh_3 , PCy_3 y PEt_3) y arsinas llevando a complejos con la fórmula general $[M(O,O\text{-acac})(\gamma\text{-acac})L]$.⁴¹⁻⁴³ Kurosawa ha comunicado una adición del anión acetilacetato a un etileno coordinado a un complejo de Pd de la forma: $[Pd(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(PPh_3)(CH_2=CH_2)]^+ + [CH(COMe)_2]^- \rightarrow Pd(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(PPh_3)(CH_2CH_2CH(COMe)_2)$.⁴⁴ Golding et al. han comunicado la adición de acetilacetato a un complejo de cobalto como se muestra en la ilustración 9.^{45,46}

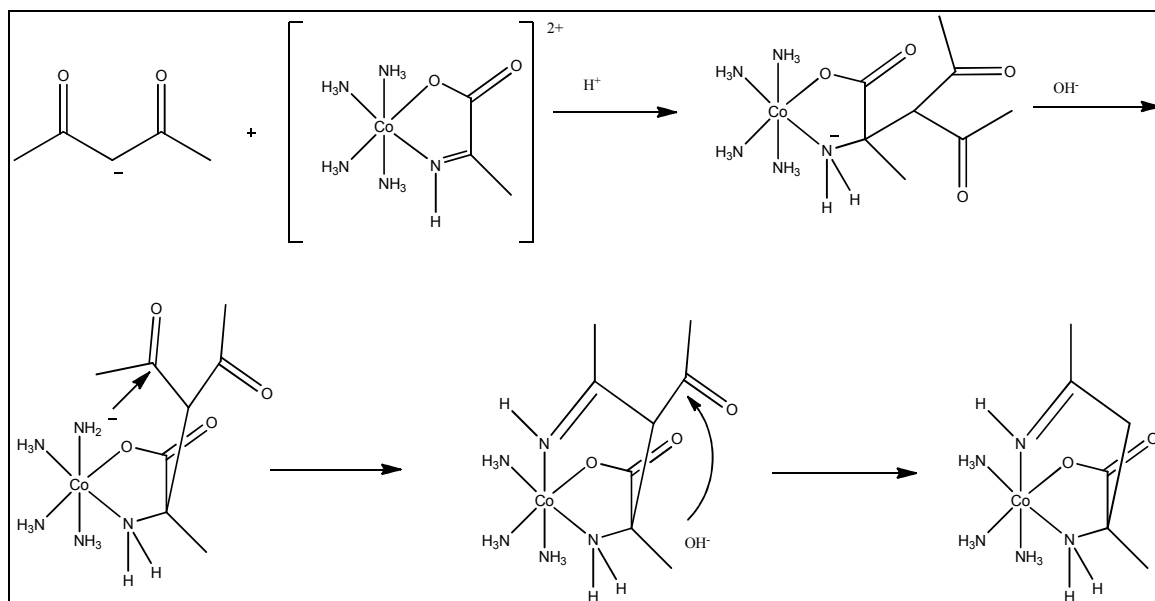


Ilustración 9: Adición de una molécula de acetilacetato a un complejo de cobalto y posterior eliminación de un grupo acetilo en medio básico tal y como se muestra en la referencia 46.

Okeya et al. escriben que [Pd(acac)₂] reacciona con bases de Lewis como trifenilfosfina, piridina, dietilamina y N-metilbencilamina para formar los primeros ejemplos descritos de complejos de paladio con acetilacetato conectado al metal a través del átomo de carbono central (ilustración 10).⁴⁰

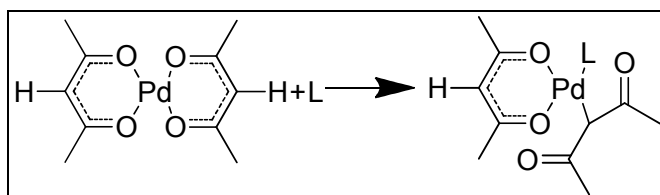


Ilustración 10: Esquema de la síntesis de un complejo [M(O,O-acac)(γ -acac)L] hecho por Baba.⁴¹

Un proceso similar se observa con la especie relacionada acetoacetato de etilo y que se muestra en la ilustración 11:⁴⁰

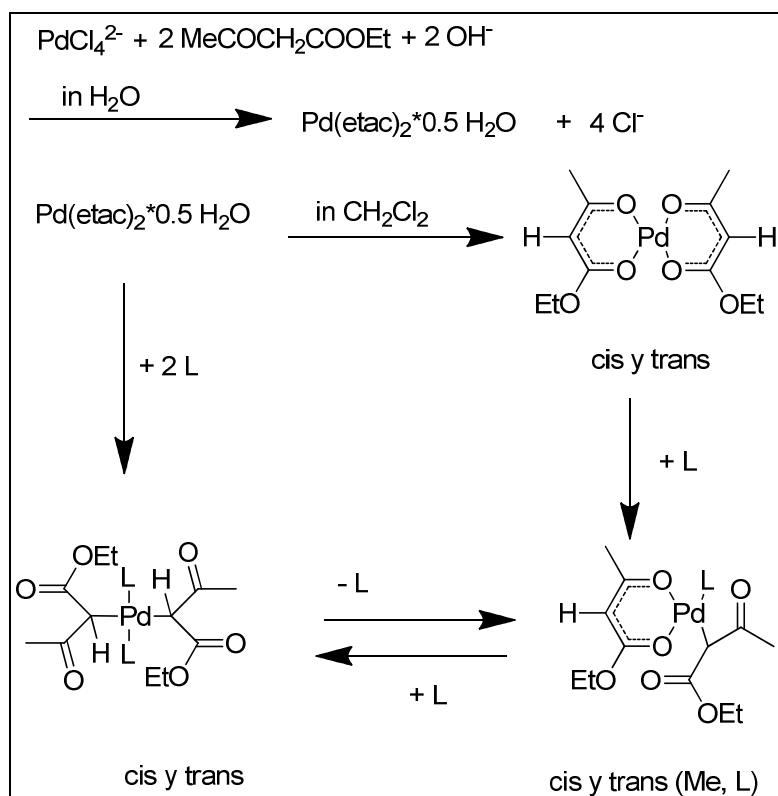


Ilustración 11: Síntesis del complejo de $[\text{Pd(etac-O,O')}(etac-C^2)\text{L}]$.

Más recientemente, en un procedimiento diferente se hizo una adición secuencial de dos ligandos acetilacetato, el primero ligando se coordina O,O- κ 2 y el segundo ligando se coordina C- κ 1, así se ha preparado $[\text{M}(\text{O}, \text{O-acac})(\gamma\text{-acac})\text{L}]$, donde son $\text{M} = \text{Pd}$, $\text{L} = \text{N}$, N' -bis (2,6-diisopropylphenyl)imidazol)-2-ilideno⁴⁷ y $\text{M} = \text{Pt}$, $\text{L} =$ dimetilsulfóxido (ilustración 24).⁴⁸

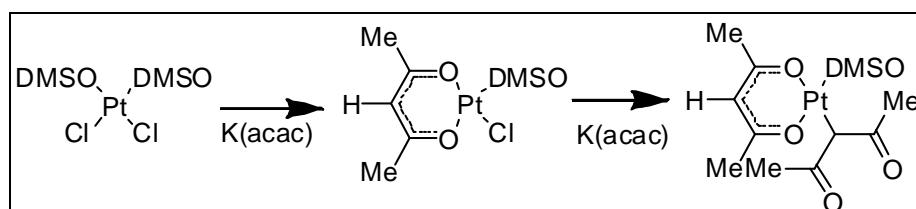


Ilustración 12: Ejemplo de la síntesis de un complejo $[\text{Pt(acac)}(\gamma\text{-acac})(\text{DMSO})]$.

Por último se ha comunicado en el que el átomo dador de un ligando L (piridina) y el γ -carbono de una γ -acac fueron conectados a través de un tiolato para formar un paladaciclo de cinco miembros $[\text{Pd}(\text{O}, \text{O-acac})(\gamma\text{-acac-S-piridina})]$.⁴⁹ El renacimiento de este tipo de complejos que contienen los dos modos de coordinación del acetilacetato (O, O-acac y γ -acac) se ha observado recientemente como consecuencia de su actividad citotóxica sobre varias líneas de investigación relacionadas con el cáncer.^{50,51}

El dimetilmalonato tiene también un grupo metileno que podría dar una reactividad parecida a la descrita con acetilacetato formando γ -acac complejos. Tanto la acetilacetona como el malonato de dimetilo, en presencia de piperidina como base generan complejos $[\text{PdCl}(\text{pip})(2\text{-}\{\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}[\text{CH}(\{\text{C}=\text{O}\}\text{OCH}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\})]$ y $[\text{PdCl}(\text{pip})(2\text{-}\{\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}[\text{CH}(\{\text{C}=\text{O}\}\text{CH}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\})]$. Hay pocos ejemplos de compuestos cristalizados con un enlace Pd-piperidina. En la base cristalográfica CSD aparecen sólo tres estructuras, publicadas en sólo dos artículos. Una comparación directa parece difícil porque Crispini usa un átomo

2,6-dimetilazobenzeno como ligando, es a decir *trans* al enlace Pd-Piperidina se encuentra un átomo N-dador (ilustración 13).⁵²

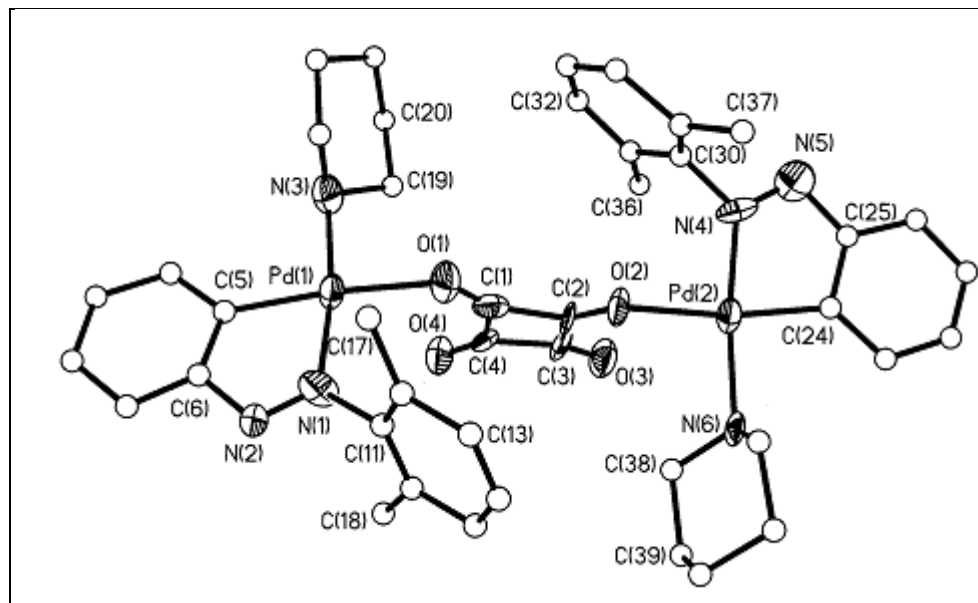


Ilustración 13: Complejo de Crispini con un enlace directo entre piperidina y paladio. La distancia entre Pd(1) y N(3) es de 2.10 Å.

1.3 Parte III

Entre los antecedentes descritos en el grupo AMIDO relacionados con esta parte III está la observación de la metilación de un ligando piridina-imina tal como se muestra en la ilustración 14.¹³

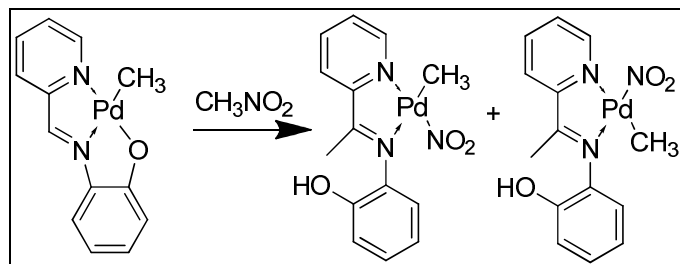


Ilustración 14: Una solución del complejo de partida en CH_3NO_2 a temperatura ambiente formaba un precipitado de color amarillo que fue caracterizado como una mezcla de productos en la que el ligando tridentado ($\text{NN}'\text{O}$) se ha convertido en un ligando bidentado (NN') y fue metilado en el carbono imínico.

Stark et al. establecen que la adición de reactivos nucleófilos de carbono sobre iminas o derivados de imina muestra un uso muy extendido en la síntesis de aminas y alcaloides, a menudo con el propósito de generar nuevos centros estereoquímicos de carbono. En la bibliografía hay mucho interés en la evolución de métodos enantioselectivos.⁸ En la bibliografía se recogen muchos ejemplos de ataque nucleofílico sobre iminas libres⁵³⁻⁵⁶ y sobre iminas coordinadas a un metal^{8-11,13-34,45,57-59} con el fin de un control de la asimetría (ilustración 15).

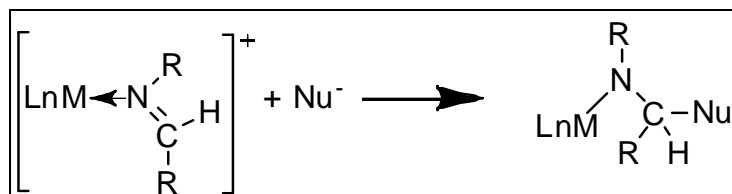


Ilustración 15: Un ataque nucleofílico sobre la imina coordinada llevó a cabo la formación del complejo amido.

Martin et al. dan un ejemplo de un ataque nucleofílico sobre un grupo imina de un complejo de rutenio que se obtuvo por reacción de un precursor de rutenio con bencilamina y $\text{Ag}[\text{BF}_4]$. El ataque con un buen nucleófilo da un complejo amido con una diastereoselectividad del 100 % en una reacción de adición con control cinético (ilustración 16).¹¹

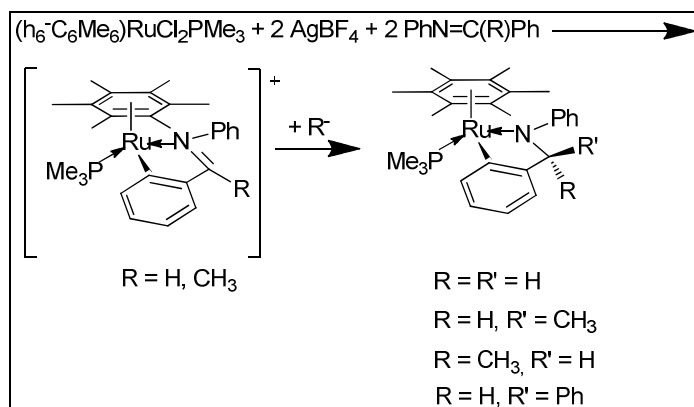


Ilustración 16: Complejo de rutenio con el ligando amido.

En este contexto se ha estudiado la reactividad de complejos imina $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')][\text{BF}_4]$ en CH_3NO_2 con el fin de conocer si es posible transferir los resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación AMIDO a otros compuestos y facilitar así la síntesis de compuestos asimétricos que tienen su importancia actual en la síntesis de moléculas quirales y como precursores en la polimerización de olefinas.^{60,61} Además se ha utilizado otra especie con fuerte carácter nucleofílico como es el MeLi sobre iminas coordinadas a paladio con el fin de explorar más alternativas de la reactividad de nucleófilos frente a iminas. En el caso de la reactividad con metilo se observa la formación de un complejo amina en el que el metilo se ha enlazado al átomo de carbono carbonílico de la imina de partida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2 Parte I - Ataque nucleofílico con NaBH₄ a complejos [PdCl₂(NN')], [Pd(acac)(NN')][BF₄] y [PdCl(Me)(NN')].

2.1 Síntesis y caracterización de los ligandos (Piridina-2-CH=NR), **1a** - **1k**

Los ligandos piridina-imina (N~N') Piridina-2-CH=N-R, [R = C₆H₄-4-CH₃ (**1a**), C₆H₄-2-CH₃ (**1b**), C₆H₃-2,6-(CH₃)₂ (**1c**), C₆H₄-2-CH(CH₃)₂ (**1d**), C₆H₃-2,6-[CH(CH₃)₂]₂ (**1e**), C₆H₄-4-OCH₃ (**1f**), C₆H₄-2-OCH₃ (**1g**), C₆H₄-4-CF₃ (**1h**), C₆F₅ (**1i**), C₆H₄-2-OH (**1j**), C₆H₄-4-SO₃Na (**1k**)] que se muestran en la ilustración 17, fueron preparados por simple condensación del 2-piridinacarboxaldehído con la correspondiente arilamina en tolueno (eliminando azeotrópicamente el agua que se forma), obteniendo una imina de una manera similar a la descrita previamente (ilustración 17).⁶²⁻⁶⁴

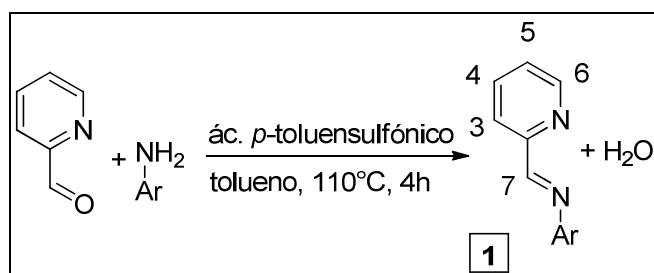


Ilustración 17: Síntesis de los ligandos N~N'. Ar = C₆H₄-4-CH₃ (**1a**), C₆H₄-2-CH₃ (**1b**), C₆H₃-2,6-(CH₃)₂ (**1c**), C₆H₄-2-CH(CH₃)₂ (**1d**), C₆H₃-2,6-[CH(CH₃)₂]₂ (**1e**), C₆H₄-4-OCH₃ (**1f**), C₆H₄-2-OCH₃ (**1g**), C₆H₄-4-CF₃ (**1h**), C₆F₅ (**1i**), C₆H₄-2-OH (**1j**), C₆H₄-4-SO₃Na (**1k**).

El tipo de reacción es una condensación simple, a través de la formación de un hemiaminal el compuesto pierde agua y forma un enlace doble de C=N. Esta función se llama imina o base de Schiff (ilustración 18).

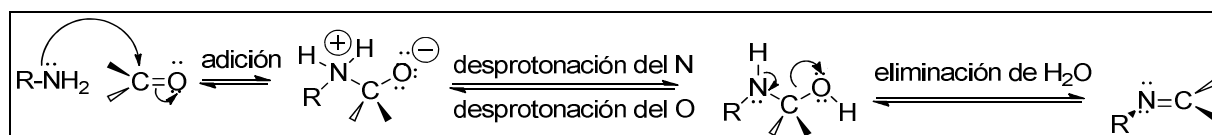


Ilustración 18: Mecanismo de la formación de iminas a través de una condensación de aminas y aldehídos.⁶⁵

La síntesis de los compuestos se desarrolla sin ningún problema. Todos los productos fueron aislados inicialmente como aceites amarillos o naranjas, excepto los compuestos **1h** y **1k** que cristalizaron rápidamente después de la evaporación del tolueno. Los aceites mostraron una descomposición (probablemente por restos del agua) si se almacenaban a temperatura ambiente durante un periodo prolongado. Por eso, ellos fueron recrystalizados disolviendo en hexano caliente, filtrando y formándose sólidos mediante enfriamiento. Se obtuvieron cristales en forma de agujas y de color amarillo o naranja de un producto muy limpio. El único ligando que da problemas de síntesis es el ligando **1i**. Se aumentó el tiempo de reacción y se pudo obtener el compuesto con un rendimiento de 14.4 %. Todos los compuestos son solubles en disolventes orgánicos, además el compuesto **1k** es soluble en H₂O. La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de espectroscopia de RMN ¹H y espectroscopia FT-IR. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

2.1.1 RMN ^1H de los compuestos **1a** - **1k**

Las ilustraciones 19 y 20 dan un ejemplo de un espectro de un RMN ^1H del compuesto **1a**, la tabla 1 muestra desplazamientos químicos de las señales ^1H RMN de los compuestos **1a** - **1k**.

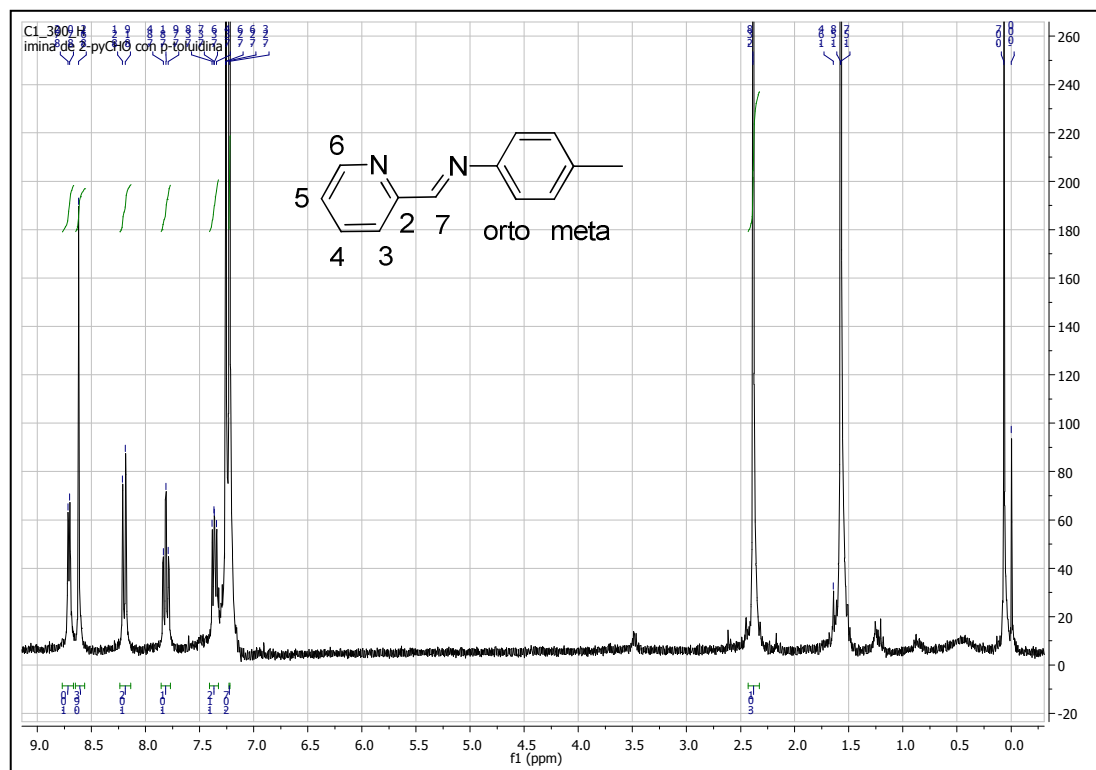


Ilustración 19: Espectro del RMN ^1H del compuesto **1a**. 300 MHz. CDCl_3 , t.a.

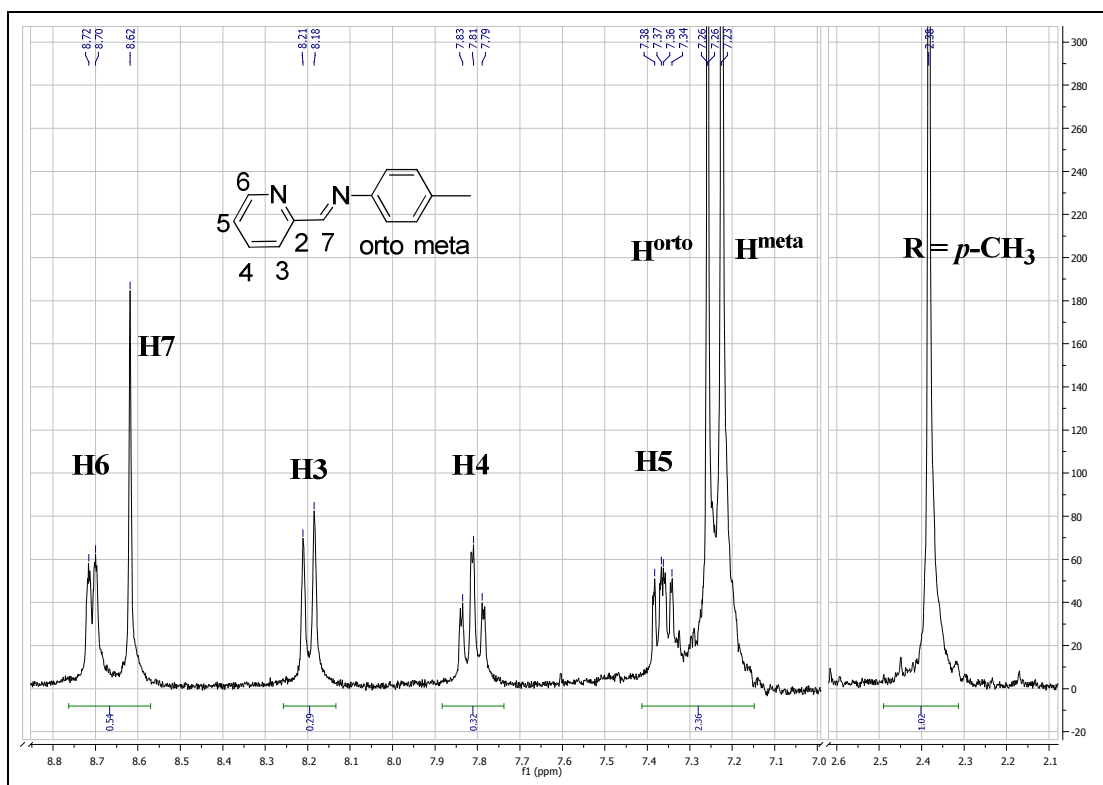


Ilustración 20: Ampliación del espectro de RMN ^1H del compuesto **1a** en el rango $\delta = 8.8$ - 7.0 ppm y del rango $\delta = 2.6$ - 2.2 ppm. 300 MHz. CDCl_3 , t.a.

Compuesto	Disolvente	Piridina				CH=N	Fenilo anilínico		
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ^{orto}	H ^{meta}	H ^{para}
1a	CDCl ₃	8.18	7.81	7.38	8.72	8.62	7.26-7.22		
1b	CDCl ₃	8.25	7.82	7.39	8.71	8.51	7.15	7.15 y 7.23	7.00
1c	CDCl ₃	8.28	7.84	7.41	8.72	8.34		7.08	6.98
1d	CDCl ₃	8.26	7.83	7.38	8.71	8.53	7.34	7.24	7.00
1e	CDCl ₃	8.28	7.86	7.42	8.73	8.32	7.20-7.13		
1f	CDCl ₃	8.19	7.77	7.33	8.70	8.62	7.33	6.94	
1g	CDCl ₃	8.25	7.78	7.33	8.69	8.63	7.22	6.97	7.09
1h	CDCl ₃	8.19	7.84	7.42	8.76	8.57	7.34	7.67	
1i	CDCl ₃	8.28	7.80	7.46	8.75	8.74			
1j	CDCl ₃	8.19	7.83	7.38	8.72	8.84	7.42-7.36, 7.25, 7.03 y 6.90		
1k	DMSO	8.16	7.97	7.54	8.72	8.59	7.28	7.67	

Tabla 1: Desplazamientos químicos de las señales del RMN ¹H de los compuestos **1a** – **1k** en ppm.

Todas las señales muestran desplazamientos químicos parecidos, en especial en la región de la piridina. Las señales correspondientes a la piridina son bien visibles. La secuencia de los protones es: H⁶, H³, H⁴, H⁵ desde campo más bajo a campo más alto. Los picos a campo más bajo son el H⁶ y el CH=N, ambos por la proximidad del átomo de nitrógeno con hibridación sp², que es muy electronegativo y que tira densidad de electrones por un efecto inductivo y en el caso de la piridina también debido a un efecto resonante. El hidrógeno del enlace imina CH=N aparece como un singlete. Las cuatro señales de la piridina se asignan con ayuda de la constante de acoplamiento ³J_{HH} y por el patrón como aparente doblete (H⁶ y H³) o aparente doblete de dobletes (H⁵ y H⁴).⁶⁶ El H³ da un doblete con un acoplamiento ³J_{HH} que varía desde los 4.2 Hz. (por ejemplo **1j**) hasta los 4.9 Hz. (por ejemplo **1d**, **1f** y **1g**). Los acoplamientos ³J_{HH} de los otros protones de los compuestos oscilan entre 7.6 Hz y 8.0 Hz, valores totalmente esperables. Los resultados fueron además confirmados por experimentos de COSY y NOESY. Las señales del fenilo anilínico aparecen a el rango δ = 7.30 ppm hasta δ = 6.90 ppm. La única excepción es el compuesto **1h** cuyos protones aromáticos H^{meta} resuenan a un desplazamiento a campo más bajo que en los demás casos debido a un efecto –I del grupo trifluorometilo. Los protones de los anillos en los compuestos con sustitución en para (**1a**, **1f**, **1h**, **1k**, **1m**) muestran un patrón típico de sistema AA'BB', mientras que en los compuestos con sustitución en *orto* (**1b**, **1g**) aparecen como un sistema de espín ABCD.

2.1.2 Espectros FT-IR de los compuestos **1a** - **1k**

La asignación de las señales observadas en FT-IR fue hecha consultando la bibliografía.^{36,67} Los compuestos **1a**, **1c**, **1f**, **1h**, **1i**, **1m** y unos complejos correspondientes con los fragmentos “PdCl₂” y “Pd(acac)” (**2a**, **2c**, **2f**, **2h**, **2i**, **2m**, **3a**, **3f** y **3h**) ya fueron sintetizados y caracterizados por la Doctora Virginia Díez Gómez, datos complementarios (estructuras cristalinas, discusiones estructurales, aspectos estereoquímicos y dinámicos, deshidrogenaciones complejo amina y comportamiento en soluciones calentados) se pueden ver en su tesis.¹⁸

La ilustración 21 muestra el espectro FT-IR del compuesto **1f**. Los datos más representativos de las caracterizaciones del espectro FT-IR se muestran en la tabla 2.

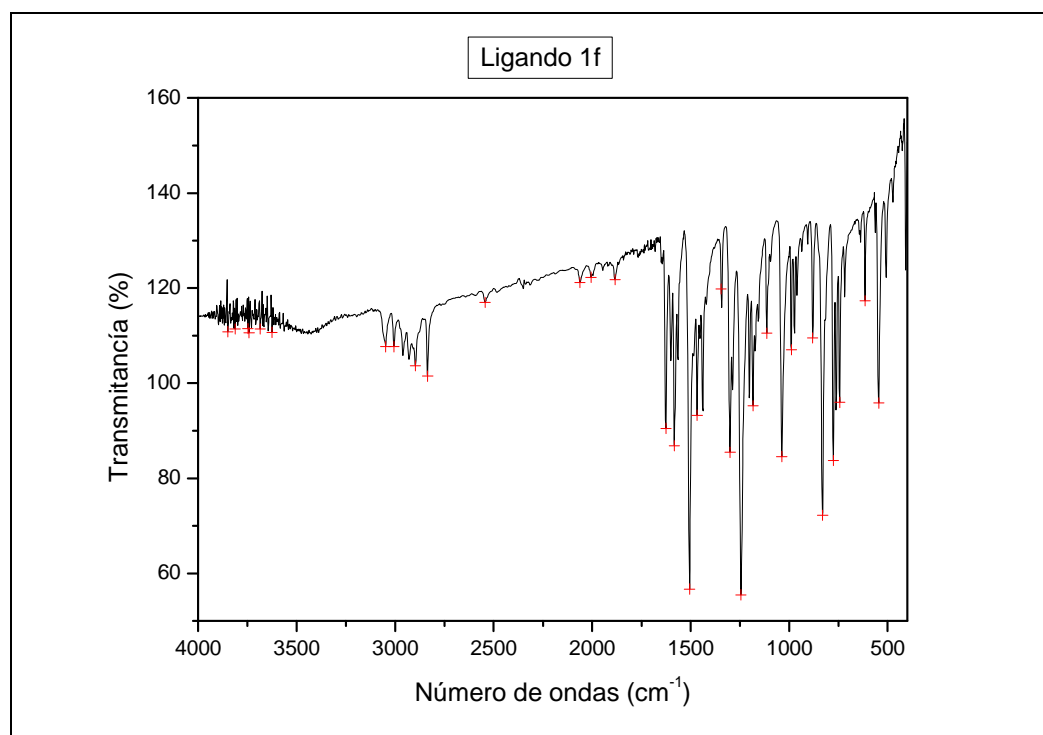


Ilustración 21: Espectro de infrarrojo del compuesto **1f** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (C-H arom.)	$\tilde{\nu}$ (C-H alifat.)	$\tilde{\nu}$ (C=N)
1a	3068, 3058, 3048, 3032, 3022 y 3003	2989, 2951 y 2918	1628
1b	3054 y 3019	1983, 2948 y 2912	1634
1c	3055, 3010 y 3000	2980, 2918 y 2854	1643
1d	3060, 3021 y 3007	2962, 2926, 2910 y 2866	1633
1e	3045	2949, 2931, 2854 y 2843	1630
1f	3049 y 3006	2961, 2929, 2897 y 2835	1626
1g	3060 y 3005	2970, 2936, 2908 y 2835	1631
1h	3057 y 3010	2962, 2925 y 2869	1610
1j	3074, 3047 y 3010	2983 y 2910	1628
1k	3060 y 3008	2986 y 2903	1633

Tabla 2a: Valores seleccionados de números de onda de los compuestos **1a** – **1k**.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}$ del anillo arom.)	$\delta(\text{CH}_3)$	$\Phi(\textit{para}$ -sust anillo)	$\Phi(\textit{orto}$ -sust def fuera de plano)	$\Phi(2,6$ -sust anillo)
1a	1581 y 1504	1346	822		
1b	1587 y 1487	1357		777, 758 y 738	
1c	1585 y 1504	1375			777 y 742
1d	1583 y 1507	1362		780 y 752	
1e	1574 y 1520	1390			
1f	1599 y 1506	1349	831		
1g	1587 y 1495	1361		777 y 744	
1h	1587 y 1597	1348	841		
1j	1587 y 1487	1360		756 y 741	
1k	1589 y 1493	1365		775, 743 y 731	

Tabla 2b: Valores seleccionados de números de onda de los compuestos **1a** – **1k**.

Las señales de FT-IR no mostraban en general ninguna anomalía. Estos valores están en consonancia con los valores de los grupos funcionales que pueden encontrarse en tablas. Así, a modo de ejemplo, las vibraciones de tensión de los enlaces C-H absorben en la región comprendida entre 3100 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} y las vibraciones del anillo aromático y del enlace imina entre 1650 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} .

2.2 Síntesis y caracterización de los compuestos (Piridina-2-CH=N-CH₂-R), **1l** y **1m**

De manera análoga a la descrita en 2.1 para ligandos piridina-ariliminas, se sintetizaron dos ligandos piridina-alquilimina que se diferencian en la presencia de un grupo CH₂ entre el grupo imina y el resto aromático (ilustración 22).

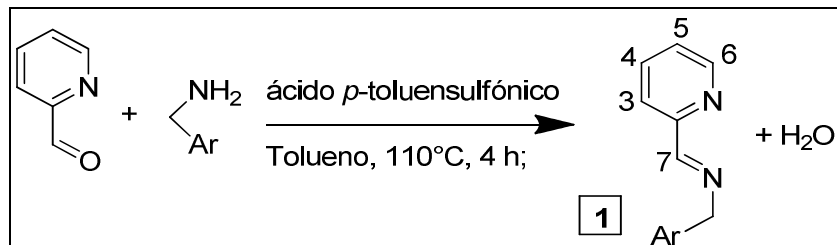


Ilustración 22: Síntesis de los compuestos N~N', Piridina-2-CH=N-CH₂-Ar [Ar = Ph (**1l**), Ar = C₆H₄-4-CH₃ (**1m**)].

La síntesis y el mecanismo de reacción son análogos a los descritos en 2.1 para las piridina-2-arililiminas.

2.2.1 RMN ¹H de los ligandos **1l** y **1m**

En la tabla 3 se muestran los desplazamientos químicos de los compuestos **1l** y **1m**.

Compuesto	Disolvente	Piridina				CH=N	Arilo anilínico			CH ₂
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ^{orto}	H ^{meta}	H ^{para}	
1l	CDCl ₃	8.06	7.73	7.34-7.22	8.65	8.50	7.35	7.34-7.22	7.34-7.22	4.88s
1m	CDCl ₃	8.05	7.73	7.30	8.64	8.47	7.24	7.16		4.84s

Tabla 3: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ¹H de los compuestos **1l** y **1m**.

Debido a efecto anisotrópico del enlace C=N, los protones del grupo CH₂ resuenan a un campo muy bajo, alrededor de $\delta = 4.9$ ppm, que es un valor muy típico de grupos metileno unidos a grupo funcional imina. El resto de valores de desplazamientos químicos conservan las características que ya se han comentado para los compuestos **1**.

2.2.2 Espectros FT-IR de los compuestos **1l** y **1m**

La tabla 4 muestra valores seleccionados de números de onda ($\tilde{\nu}$ en cm⁻¹) de los compuestos **1l** y **1m**.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (C-H arom.)	$\tilde{\nu}$ (C-H alifat.)	$\tilde{\nu}$ (C=N)	$\tilde{\nu}$ (C=C del anillo arom.)	δ (CH ₃)	Φ (para-sust anillo)
1l	3086, 3061, 3030 y 3006	2907, 2883 y 2843	1633	1587 y 1495	1361	
1m	3049 y 3006	2975, 2920, 2880 y 2859	1645	1587 y 1516	1360	839

Tabla 4: Valores seleccionados de números de onda de los compuestos **1l** y **1m**.

Las señales de FT-IR de los compuestos **1l** y **1m** están en consonancia con los valores de los otros compuestos y no muestran ninguna diferencia destacable.

2.3 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdCl}_2(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-CH=N- C}_6\text{H}_4\text{-R})]$, **2**

El método empleado en la síntesis consiste en llevar a cabo una reacción de sustitución de ligandos. Por definición, la coordinación de un ligando a un metal implica la donación de electrones del ligando a un metal (reacción ácido-base de Lewis en la que el ácido es el centro metálico y la base el ligando). Este proceso implica consecuencias para el ligando sobre la base de la redistribución de los electrones en el átomo dador.⁶⁸

Los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$ fueron sintetizados por reacción de $[\text{PdCl}_2(1,5\text{-COD})]$ con el ligando apropiado en relación molar 1:1⁶⁹⁻⁷³ obteniéndose como resultado los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$ con rendimientos altos. Alternativamente se puede partir de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ llegando al mismo resultado (ilustración 23).⁷⁴

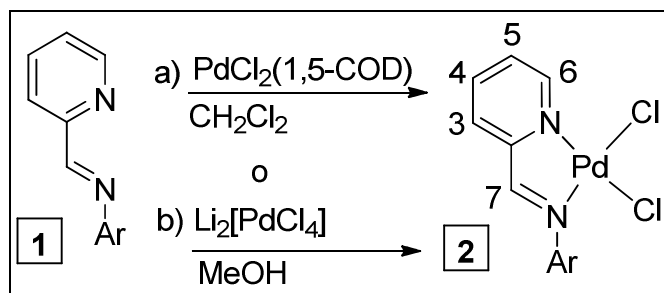


Ilustración 23: Coordinación de los ligandos **1** a paladio. Síntesis de los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{N}\sim\text{N}')]$. Ar = *p*-tolilo (**2a**), *o*-tolilo (**2b**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ (**2c**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH(CH}_3)_2$ (**2d**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-[CH(CH}_3)_2]_2$ (**2e**), *p*-anisilo (**2f**), *o*-anisilo (**2g**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3$ (**2h**), C_6F_5 (**2i**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{Na}$ (**2k**), $\text{CH}_2\text{-Ph}$ o bencilo (**2l**), $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ (**2m**).

En todos los casos se observa la formación del complejo por precipitación de un sólido a lo largo de un periodo de 15 minutos. En todos los casos se obtuvieron rendimientos similares. En todos los experimentos se han obtenido sólidos amarillos que son estables al aire. Los complejos en general son poco solubles en disolventes orgánicos excepto en DMSO. Los complejos **2a** y **2h** son solubles en CDCl_3 , el complejo **2k** es soluble en H_2O , debido sin duda a la presencia del grupo funcional sulfonato (SO_3Na).

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN ^1H y espectroscopia FT-IR. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

2.3.1 RMN ^1H de los complejos **2**

En la ilustración 24 se da a modo de ejemplo de un espectro RMN ^1H de uno de los complejos – concretamente se ha utilizado **2b**, la tabla 5 muestra los desplazamientos químicos para todos los complejos **2**.

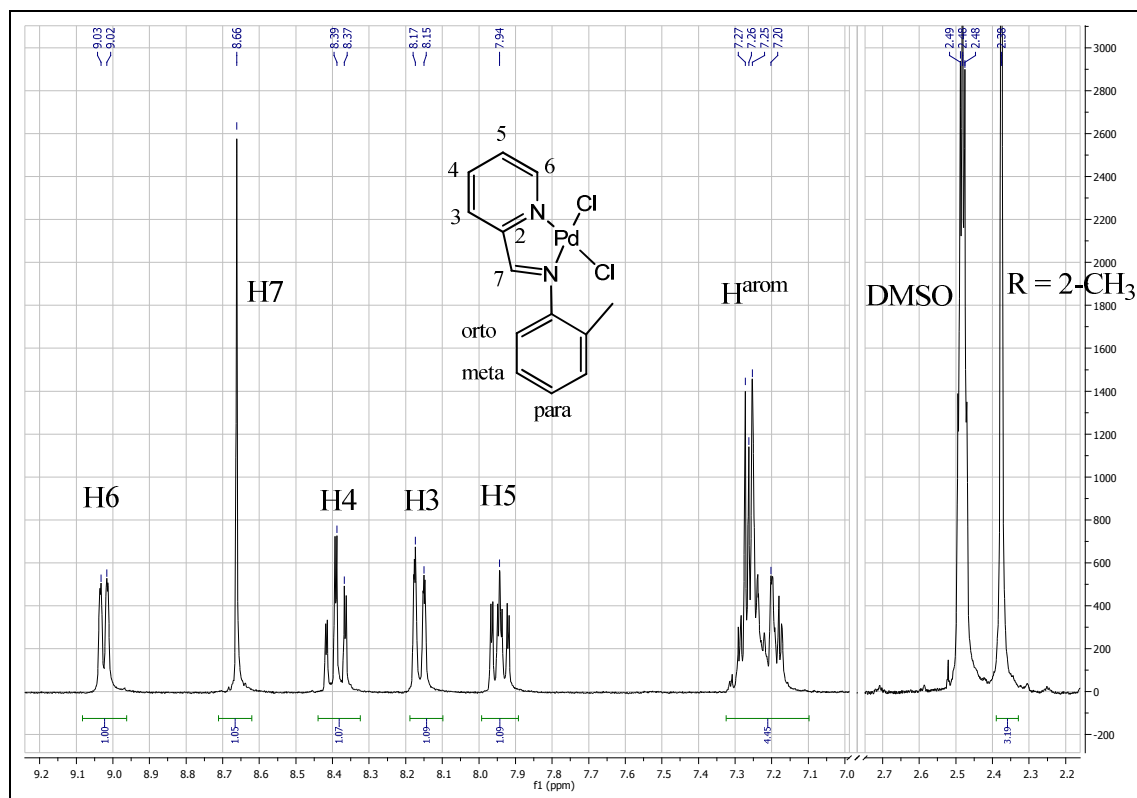


Ilustración 24: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **2b** en el rango $\delta = 9.2 - 7.0$ ppm y $\delta = 2.7 - 2.2$ ppm. 300 MHz. DMSO. t.a.

Complejo	Disolvente	Piridina				CH=N
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷
2a	DMSO	8.16	8.37	7.93	9.03	8.66
2a	CDCl_3	7.90	8.15	7.71	9.40	8.20
2b	DMSO	8.15	8.37	7.94	9.02	8.66
2c	DMSO	8.13	8.41	7.97	9.04	8.66
2d	DMSO	8.16	8.39	7.95	9.03	8.76
2e	DMSO	8.21	8.43	8.01	9.08	8.86
2f	DMSO	8.15	8.34	7.88	9.03	8.65
2g	DMSO	8.17	8.36	7.92	9.03	8.71
2h	DMSO	8.20	8.39	7.94	9.04	8.81
2h	CDCl_3	7.94	8.21	7.78	9.41	8.27
2i	DMSO	8.32	8.44	8.04	9.02	9.19
2k	DMSO	8.21	8.39	7.93	9.04	8.73
2k	D_2O	8.14	8.29	7.83	8.91	8.58
2l	DMSO	8.11	8.32	7.85	8.94	8.70
2m	DMSO	8.12	8.32	7.86	8.95	8.65

Tabla 5: Desplazamientos químicos en ppm de señales seleccionadas del RMN ^1H de los complejos **2a** – **2m**.

Los espectros de RMN ^1H en DMSO- d_6 de todos los complejos **2** muestran la misma tendencia, especialmente en la región de la piridina (tabla 5).

Al caracterizar los ligandos y los complejos de paladio se observan unos cambios en los desplazamientos químicos. Las señales se reorganizan,^{66,75} esto es un hecho razonable debido a la donación de densidad electrónica del nitrógeno al centro metálico.⁷⁶

La secuencia de los protones es: H^6 , H^4 , H^3 y H^5 desde campo más bajo a campo más alto. Los protones H^3 y H^4 cambian su posición en los espectros con respecto al ligando libre. En el caso de los ligandos, el protón H^3 tiene un desplazamiento químico a δ mayor que H^4 , después de la complejación cambian la posición y el protón H^4 en los compuestos de coordinación se ha movido a un campo más bajo.

En todos los casos el doblete del H^6 muestra un desplazamiento a campo más bajo a $\delta = 9.0$ ppm en DMSO- d_6 y $\delta = 9.4$ ppm en CDCl_3 (en el ligando $\delta = 8.7$ ppm en CDCl_3). En la parte de los hidrógenos de la piridina del complejo, se observa un efecto vecinal del cloruro en posición *cis*. Por un efecto electrónico del cloruro el desplazamiento químico del protón *cis* (es decir H^6 de la piridina) se desplaza a campo más bajo, la bibliografía habla de un cambio de 0.44 – 0.51 ppm, pero obtienen los valores para los ligandos en CDCl_3 y para los complejos en D_6 -Acetona.⁷⁷ Eso dificulta la comparación directa.

En cloroformo se observa una diferencia de 0.7 ppm. Salvo para el complejo **2a**, la ausencia de espectros de los ligandos en DMSO hizo imposible la comparación directa entre los desplazamientos químicos del ligando libre y del coordinado. No obstante se observa que la diferencia entre ligandos en CDCl_3 y complejos en DMSO lleva a valores de 0.35 ppm (Ver también complejos **4**, donde se sustituyen los cloruros en *cis* por un metilo y los valores quedan en el mismo rango que los ligandos). El acoplamiento $^3\text{J}_{\text{HH}}$ de H^6 muestra un valor de 5.5 Hz, los acoplamientos $^3\text{J}_{\text{HH}}$ de los otros protones de la piridina y de los protones del fenilo anilínico oscilan entre 7.5 Hz – 8.0 Hz.

A pesar de la baja solubilidad de los complejos **2** en CDCl_3 , fue posible hacer una medida de **2a** obteniéndose un espectro muy borroso. Es esta medida se observa que el hidrógeno 6 del fragmento piridina muestra un mayor valor de desplazamiento químico (9.40 ppm) que en el ligando libre (8.72 ppm) en consonancia con lo discutido anteriormente, y que el singlete del protón del enlace $\text{CH}=\text{N}$ que se encuentra alrededor de $\delta = 8.2$ ppm en CDCl_3 (en el ligando libre en CDCl_3 $\delta = 8.7$ ppm), mientras el valor en DMSO es $\delta = 8.7$ ppm.

2.3.2 Espectros FT-IR de los complejos **2**

En la Ilustración 25 se muestra un espectro FT-IR de uno de los complejos – concretamente se ha utilizado **2b**. Los valores seleccionados de números de onda de los complejos **2** se muestran en la tabla 6.

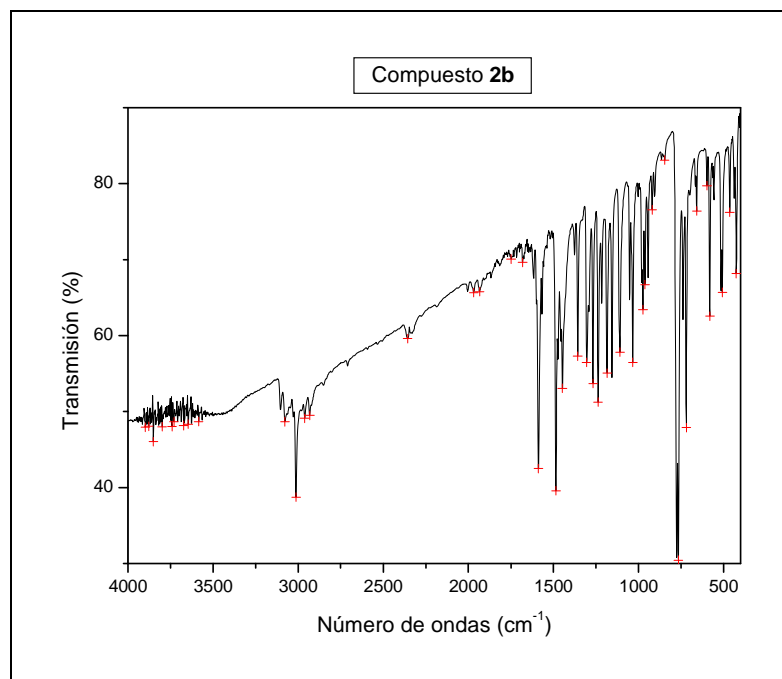


Ilustración 25: Ejemplo de un espectro del espectro FT-IR para complejo **2b** en pastilla de KBr. Rango $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$
2a	3104, 3076, 3063, 3040, 3031 y 3012	2963 y 2916	1614
2b	3104, 3078, 3027 y 3012	2962, 2931 y 2850	1616
2c	3062, 3024 y 3003	2960, 2937, 2913 y 2845	1617
2d	3102, 3074, 3052 y 3014	2958, 2920 y 2883	1619
2e	3092, 3068 y 3022	2992, 2962 y 2925	1613
2f	3106, 3075, 3061 y 3018	2958, 2924, y 2843	1621
2g	3106, 3078 y 3024	2969, 2959, 2933 y 2833	1621
2h	3104, 3074, 3048, 3022 y 3012	2970	1619
2i	3095, 3077, 3066, 3045 y 3022	2958 y 2941	1613
2l	3091, 3076, 3061 y 3028	2915	1622
2k	3062 y 3026	2918	1622
2m	3075, 3046 y 3028	2920	1620

Tabla 6a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **2a** – **2m**. Región de los grupos funcionales característicos.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}$ del anillo arom.)	$\delta(\text{CH}_3)$	$\Phi(\text{para-sust anillo})$	$\Phi(\text{orto-sust anillo})$	$\Phi(\text{2,6-sust anillo})$
2a	1599 y 1502	1355	829 y 815		
2b	1589 y 1485	1358		766 y 739	
2c	1595	1373 y 1348			764
2d	1587 y 1485	1360		775 y 731	
2e	1589 y 1503	1384			787, 739 y 709
2f	1601 y 1504	1360	845		
2g	1593 y 1485	1363		760 y 732	
2h	1608 y 1503	1357	853 y 823		
2i	1590 y 1517	1348			
2l	1601 y 1495	1375			
2k	1593 y 1493	1354		769 y 739	
2m	1601 y 1514	1373	843		

Tabla 6b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **2a** – **2m**. Región de la huella dactilar.

Según Van der Poel la banda de tensión de RHC=NR aparece en la región de 1624 cm^{-1} - 1615 cm^{-1} .⁷⁸ Los valores encontrados para los complejos **2** coinciden muy bien con estos valores. Según Nakamoto las vibraciones del enlace Metal-N aparecen al rango de 450 cm^{-1} hasta 300 cm^{-1} .⁶⁷ Dado que el equipo en el que se han realizado las medidas tiene una ventana que va desde 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , no ha sido posible determinar las vibraciones Metal-N. Nakamoto proporciona una fórmula (fórmula 1) para el cálculo de la frecuencia de vibración en complejos planos de paladio(II) de MCl_2L_2 , MCl_2LL y MCIL_3 con la distancia del enlace M-Cl ($R_{\text{M-Cl}}$).⁷⁹

$$[\nu_a(\text{M} - \text{Cl})]^2 = \frac{P}{(R_{\text{M-Cl}} - 1.6)^3}$$

Fórmula 1: Esta fórmula correlaciona la longitud del enlace M-Cl con la frecuencia de vibración asimétrica. P es un valor empírico que para el paladio tiene un valor de 41440.

Según este valor y tomando la distancia Pd-Cl determinada en la tesis doctoral de la Doctora Virginia Díez Gómez¹⁸ (página 228) para el complejo **2c** (2.2898 \AA) se obtuvo un valor de 355 cm^{-1} que queda fuera del intervalo de detección del equipo utilizado.

2.3.3 Experimentos de reactividad de los complejos **2** con NaBH₄

Como se ha mencionado arriba, un punto principal de esta tesis es la hidrogenación con NaBH₄ como fuente de hidrógeno de un enlace de la imina la cual está coordinada a un metal. De este modo sería planteable cerrar un ciclo catalítico para almacenar hidrógeno como se ha comentado con cierto detalle en la introducción (parte 1, pág. 1). Con el fin de realizar un estudio de la reactividad y la influencia de varios factores como temperatura, disolvente, valor de pH y sustituyentes de los ligandos se hicieron varios experimentos con los complejos **2**. Para confirmar si el doble enlace C=N era reducido por el borohidruro de sodio, se realizó un seguimiento mediante RMN ¹H. En general, los protones CH₂ en las aminas coordinadas que resultarían de la reducción aparecen entre $\delta = 4.0$ ppm y $\delta = 5.0$ ppm.

2.3.3.1 **2h** con 0.25 NaBH₄ en diclorometano:

Se preparó una disolución de 100 mg (0.23 mmol) del complejo **2h** en diclorometano y se añadieron 2 mg (0.05 mmol) de NaBH₄ disueltos en DMF. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte mediante agitación durante una hora. Se añadió agua a la mezcla de reacción y se extrae el producto final. En el RMN ¹H se puede ver únicamente el compuesto de partida **2h**. En el espectro FT-IR tampoco aparece nada entre 3400 cm⁻¹ y 3200 cm⁻¹ descartándose la formación de una amina.

2.3.3.2 **2a** con NaBH₄ en una relación molar 1:2 en diclorometano:

Se preparó una disolución de 100 mg (0.27 mmol) de complejo **2a** en 10 ml de diclorometano y se añadieron 20 mg (0.53 mmol) de NaBH₄ en forma sólida a temperatura ambiente. No se observa ningún cambio de color, se deja agitando durante toda la noche. Al día siguiente se distingue un color verde/gris. Se ha formado un precipitado de paladio(0) que tiene color negro. El precipitado se filtra a través de kieselgur y la disolución resultante se lleva a sequedad y se caracteriza. Se ha obtenido el compuesto de partida **2a**, no hay indicación de que tuviese lugar una reducción del enlace imínico.

2.3.3.3 **2a** con NaBH₄ en una relación molar 1:2 en diclorometano, bajo atmósfera N₂:

Se repite el experimento anterior con las mismas cantidades pero en un equipo Schlenck con atmósfera de nitrógeno. Se llevó a cabo en esas condiciones para excluir la posibilidad de que tuviera lugar una reducción de la imina y que la presencia de oxígeno la oxidase otra vez. Se deja agitando durante toda la noche y se hidroliza el NaBH₄ con H₂O desoxigenada, se separa la fase acuosa y la fase orgánica y en la fase orgánica se eliminan los disolventes por evaporación. No se ve ningún cambio en el espectro RMN ¹H.

2.3.3.4 **2a** con NaBH₄ y NaOH en una relación molar 1:1:1 en diclorometano:

Se preparó una disolución de 100 mg (2.68 mmol) de complejo **2a** en 10 ml de diclorometano y se añadieron 10 mg (0.026 mmol) NaBH₄ y 10 mg NaOH (0.025 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla queda estable durante 10 min, pero después se observa un cambio de color a gris. Se filtra inmediatamente a través de kieselgur y se obtuvo una disolución naranja y poco paladio(0) en el kieselgur. Se caracteriza por ¹H RMN el residuo resultante de la evaporación a sequedad (ilustración 26) buscando las señales propias del grupo metileno que debe formarse en la reducción de la imina.

En el espectro del experimento se observa unos picos en la región esperada para el grupo metileno -CH₂- entre 5.20 ppm y 4.20 ppm.

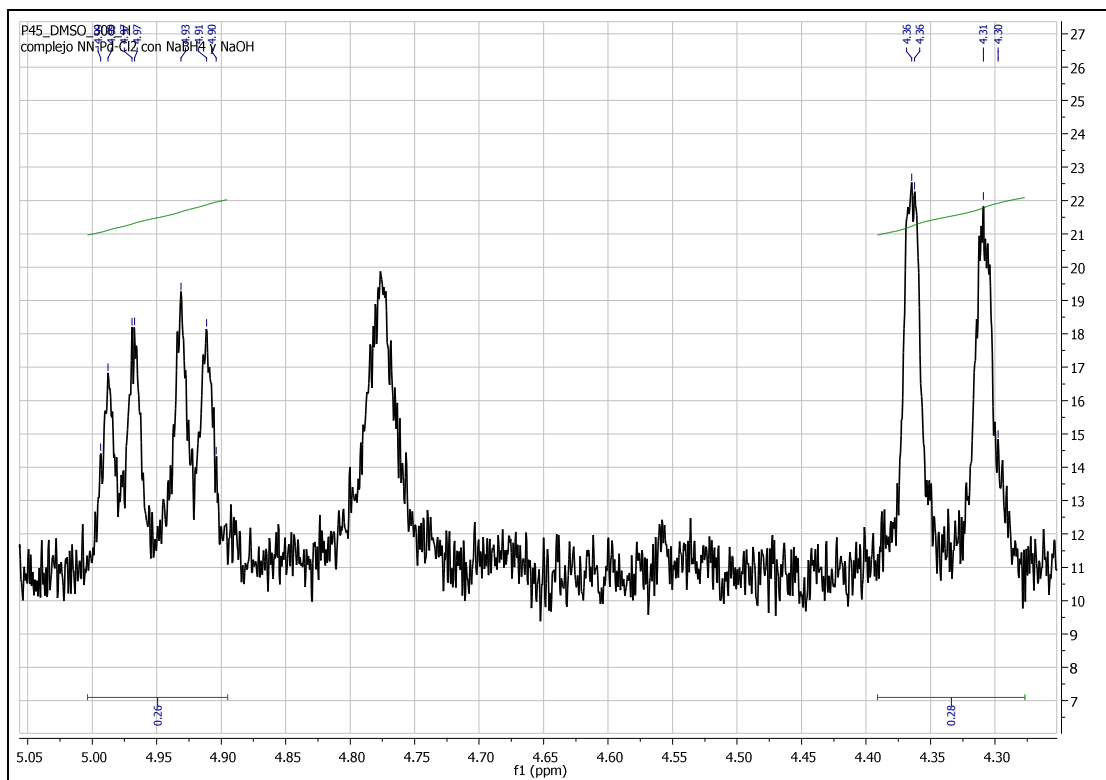


Ilustración 26: Ampliación del espectro de RMN ^1H experimento **2a** con NaBH_4 y NaOH en relación molar 1:1:1 en el rango $\delta = 5.2 - 4.2$ ppm. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

En trabajos anteriores del grupo en el que se ha desarrollado esta tesis doctoral⁶² se observa que los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno del recién creado grupo metileno aparecen en:

$\delta = 4.93$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}}$ H cercano a N-H)

$\delta = 4.32$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, 1 H; $\text{CH}^{\text{a}}\text{CH}^{\text{b}}$ H cercano al arilo)

Las señales obtenidas en nuestro experimento coinciden exactamente con las descritas previamente por nuestro grupo.⁶² Los otros picos de la amina coordinada se pueden ver en la tabla 7 y se encuentran también en el espectro. Se dan los valores de las integrales con referencia al producto de partida (**2a** = 1.0). Algunas de las señales del producto de partida interfieren con las de los protones H^6 , N-H y H^4 de la amina, no se pueden dar integrales para estos (tabla 7).

Picos amina $\delta =$ (en ppm)	protón	Integral (complejo 2a = 1.0)
8.73 d	H^6	
8.71 d	N-H	
8.15 dd	H^4	
7.76 d	H^3	0.23
7.58 dd	H^5	0.21
7.09 m	H^{meta}	0.30
6.98 m	H^{orto}	0.32
4.93 dd	C-H amina	0.28
4.32 d	C-H amina	0.29
2.21 s	CH_3	0.30

Tabla 7: Desplazamientos químicos de los protones de la amina coordinada correspondiente a **2a**. Se dan también las integrales.

La relación señal/ruido no es tan alta. Los valores de las integrales informan de que tenemos una conversión aproximada del 20 %. Además, aparece un pico en $\delta = 10.22$ ppm (integral 0.01 con referencia a **2a** = 1.0) que puede ser de un aldehído, lo que puede interpretarse como una descomposición parcial del ligando del compuesto de partida.

No se puede excluir la posibilidad que la presencia de O_2 del aire puede reoxidar el amiduro que se formaría tras el ataque nucleofílico regenerando la imina.

2.3.3.5 **2a** con $NaBH_4$ y $NaOH$ en relación molar 1:1:1 en diclorometano durante 3 días:

El resultado anterior muestra que el experimento debe desarrollarse en medio básico. Con el fin de mejorar la cantidad de producto de reducción obtenido se procedió a modificar condiciones. En primer lugar, se repitió el experimento aumentando el tiempo de reacción a tres días. Se observó la formación de paladio metálico, que se eliminó por filtración con kieselgur y los productos solubles en el medio de la reacción fueron caracterizados mediante RMN 1H (ilustración 27).

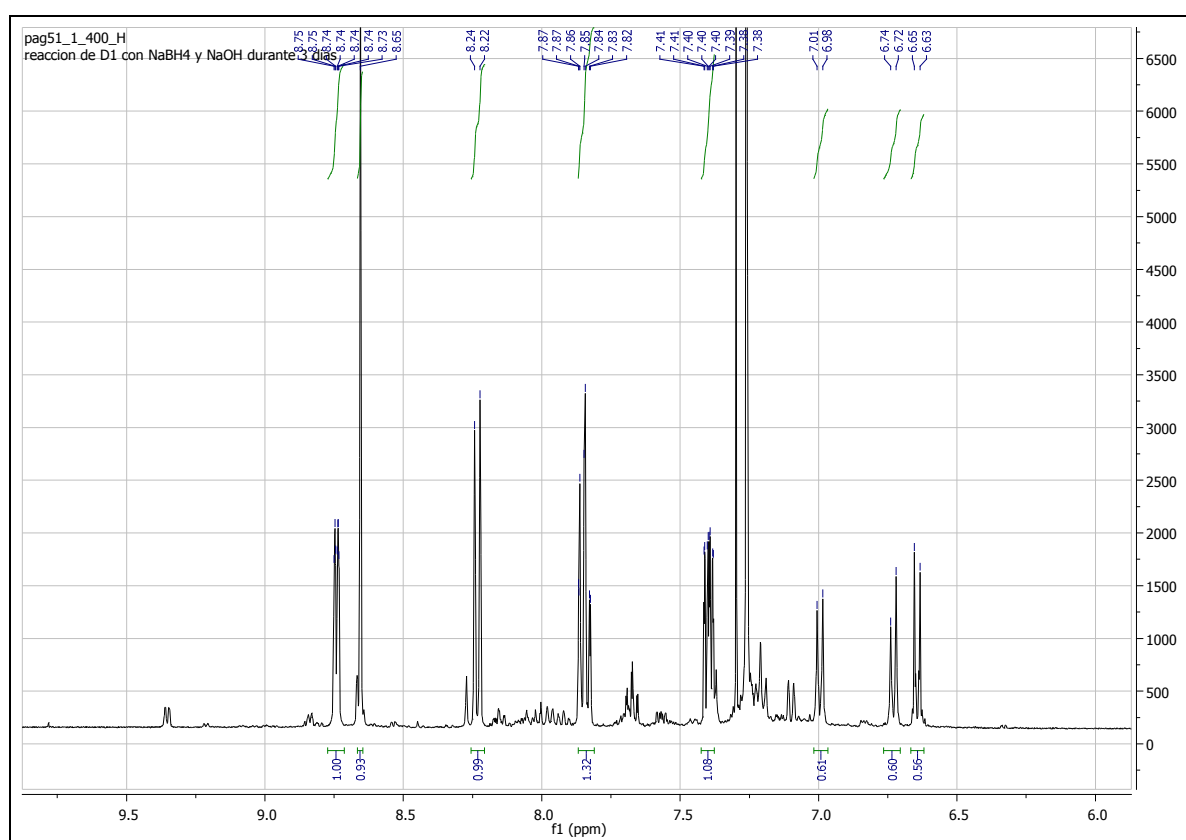


Ilustración 27: Ampliación del espectro de RMN 1H del experimento **2a** con $NaBH_4$ y $NaOH$ en relación molar 1:1:1 en el rango $\delta = 9.8 - 5.9$ ppm. 300 MHz. $CDCl_3$. t.a.

En el espectro se observa la presencia del ligando libre imina y los productos de la hidrólisis del ligando: el 2-piridinacetaldehído y la *p*-toluidina. Además se pueden ver trazas de la amina producto de reducción.

Debido a la reducción del paladio(II) a paladio(0) se ha obtenido mucho ligando libre y parte del ligando libre hidrolizado. Bastante complejo de partida se ha reducido en el metal y no en el ligando.

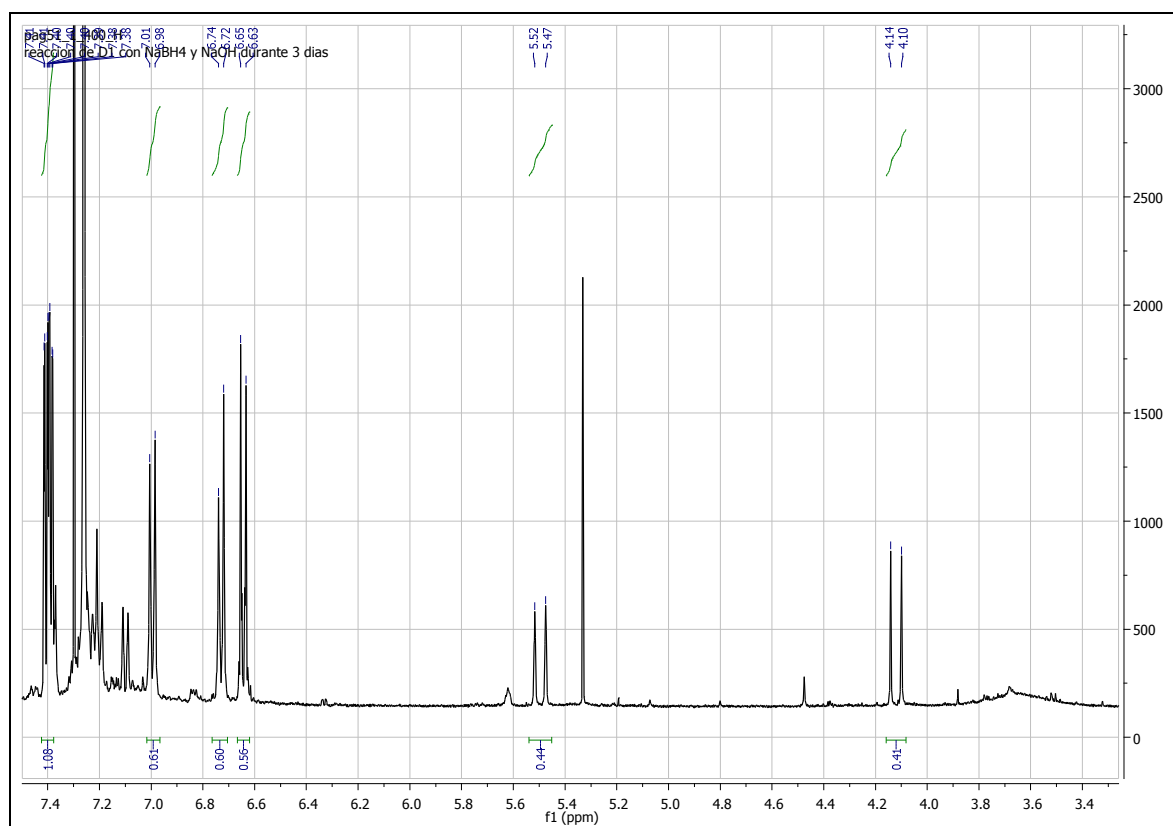


Ilustración 28: Ampliación del espectro de RMN ^1H del experimento **2a** con NaBH_4 y NaOH en relación molar 1:1:1 en el rango $\delta = 7.4 - 3.4$ ppm. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

La región entre 6 ppm y 4 ppm muestra la existencia de otro producto interesante (ilustración 28). Se pueden ver dos dobletes: 5.50 (d, $^2J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz) y 4.12 (d, $^2J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz). El desplazamiento químico que muestran esas señales es característico de los protones del grupo metileno en la correspondiente amina coordinada. Sin embargo la presencia de dos señales indica que esos dos hidrógenos diastereotópicos son inequivalentes mostrando un acoplamiento geminal. Además la ausencia de acoplamiento a un tercer hidrógeno (N-H) es consistente con la ausencia de éste. Todo esto puede interpretarse asumiendo la formación de complejos binucleares con amiduros puente análogos a los preparados por nuestro grupo mediante desprotonación de aminas coordinadas,⁵ pero siguiendo ahora una ruta diferente (ilustración 29).

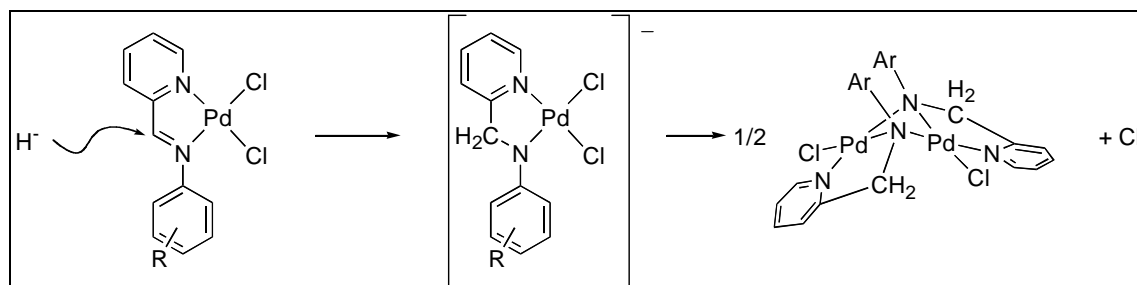


Ilustración 29: Formación de dímeros entre los complejos.

En este trabajo se propone la formación de los dímeros binucleares mediante ataque nucleofílico de un hidruro ($\text{BH}_3 + \text{H}^-$) sobre el carbono imínico, para formar un complejo amiduro terminal no aislado que rápidamente evoluciona hacia un complejo con amiduros puente.

Aumentar el tiempo de reacción no lleva al complejo amina sino probablemente a una dimerización del amido ya observada con otros complejos del paladio. Por eso se descarta la idea de aumentar el tiempo de reacción y se intenta otro experimento cambiando la temperatura de reacción y también disminuyendo la cantidad usada de NaBH_4 .

2.3.3.6 **2a** con NaBH_4 , NaOH en relación molar 1:1:1 a $T = -18^\circ\text{C}$, 1h:

En el RMN ^1H se puede ver una mezcla de 6 productos finales diferentes: Los productos principales son (entre paréntesis se da la relación, ligando imina = 1.0): ligando imina (1.0), complejo imina (0.73), ligando amina (0.41), complejo amina (0.43), dímero (1.0). La intensidad de las señales y la relación señal/ruido son muy bajas. Lo más interesante es la parte de los hidrógenos de $\delta = 5.9$ ppm hasta $\delta = 3.9$ ppm (ilustración 30).

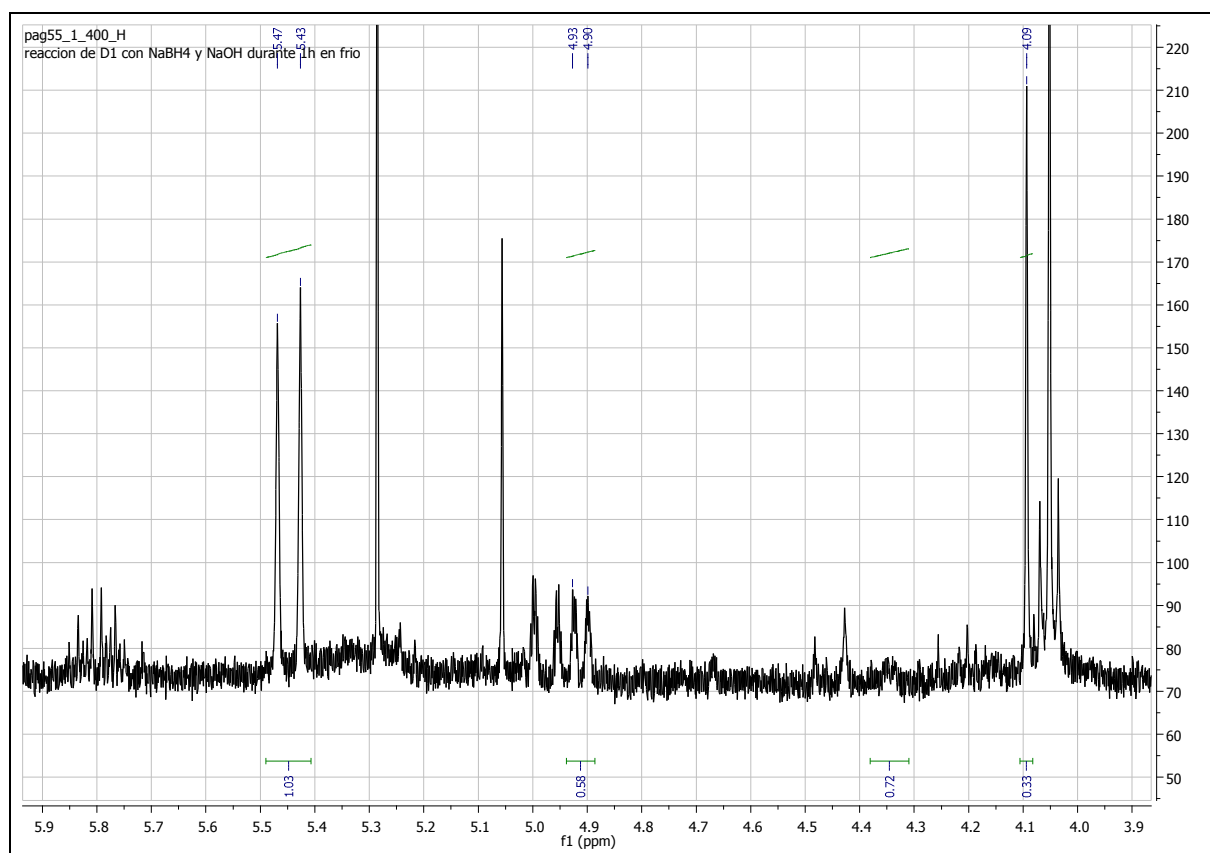


Ilustración 30: Ampliación del espectro de RMN ^1H del experimento **2a** con NaBH_4 , NaOH en relación molar 1:1:1 a $T = -18^\circ\text{C}$ en el rango $\delta = 5.9 - 3.9$ ppm. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

En los desplazamientos químicos $\delta = 4.92$ ppm y $\delta = 4.30$ ppm (casi no visible), se observa el acoplamiento de los átomos de hidrógeno geminales en el producto de reducción del ligando coordinado para dar un complejo amina, ya comentado anteriormente. Además se observan a $\delta = 4.08$ ppm y $\delta = 5.45$ ppm los dos dobletes asignables a los dos hidrógenos geminales del complejo binuclear de paladio con amiduros puente. Además de estos sistemas de espín se observan otros tres dobletes diferentes a $\delta = 4.08$ ppm, $\delta = 4.97$ ppm y $\delta = 5.80$ ppm que podrían interpretarse como otra forma de dimerización del complejo amiduro (con los grupos arilo en *trans*), aunque este punto está por confirmar.

Aumentar el tiempo no mejora los rendimientos de la conversión sino que lleva a una dimerización del amiduro, aunque la temperatura de la mezcla es -18°C .

No se han podido establecer conclusiones definitivas de los motivos por los que el experimento funciona en presencia de NaOH y no lo hace en su ausencia, es decir, solo con NaBH₄. Una posible interpretación es que si el medio no es suficientemente básico, el NaBH₄ podrá reaccionar con trazas de agua liberando hidrógeno y los complejos utilizados podrían catalizar este proceso, o que, de alguna manera, el NaOH facilite el contacto entre los reactivos en los disolventes orgánicos utilizados.

2.3.3.7 **2k** con NaBH₄ todo en H₂O:

Con el fin de facilitar el contacto entre los reactivos se pensó en utilizar agua como disolvente. Para ello fue necesario introducir sustituyentes polares en el ligando imina que nos llevaran a complejos solubles en agua. Por este motivo se sintetizó un ligando imina con la misma estructura, pero que en la posición *para* del fragmento anilina tenía un sustituyente sulfonato. El complejo resultante y el NaBH₄ son solubles en agua.

El espectro RMN ¹H muestra señales poco definidas pero tiene desplazamientos químicos idénticos al espectro RMN ¹H del producto de partida (espectro no mostrado). En la región de $\delta = 4$ ppm – $\delta = 5$ ppm no se observa ningún cambio. En la mezcla de reacción queda solamente material de partida.

2.3.3.8 Otros intentos:

Se han hecho una revisión en la bibliografía sobre la reducción con NaBH₄ de un enlace doble y se han intentado experimentos diferentes.

2.3.3.8.1 **2g** con NaBH₄ y I₂ en THF:

Haenel et al. hicieron experimentos sobre la hidrogenación de carbón usando un catalizador sintetizado in situ de una mezcla equimolar de NaBH₄ y I₂ obteniendo NaI + H₂BI + H₂.

Debido al hecho que el carbón es un sólido usaban una presión de 15 MPA y atmósfera de H₂.⁸⁰

El complejo es muy soluble en THF, se ha usado atmósfera normal y presión normal. Se ha añadido a una mezcla de 100 mg de **2g** en THF, los siguientes componentes, todos disueltos en un poco de H₂O: 5 mg de NaBH₄ y 5 mg de NaOH. Además se ha añadido 16 mg de I₂. Se ha obtenido una mezcla de 3 productos diferentes, ninguno de ellos coincide con los picos de ¹H-RMN del ligando libre **1g**, ni del complejo coordinado **2g** ni de la amina libre.

2.3.3.8.2 **2k** con NaBH₄ y CuSO₄ en EtOH:

Zeynizadeh⁸¹ ha hecho una revisión de varios sistemas combinatorios de MBH₄ (M=Na, K, Li) y BH₄⁻ con la presencia de varios metales, haluros metálicos y sales de metales. Se eligió el sistema NaBH₄/CuSO₄, disolviendo 100 mg de **2k** (que tiene una mejor solubilidad en H₂O) en 20 ml EtOH y se añadieron a la mezcla reactiva 20 ml de CuSO₄ (0.2 M en H₂O) y posteriormente 4 mg de NaBH₄ disueltos en 5 mL H₂O. Se obtuvo un precipitado de paladio(0) y según el RMN ¹H únicamente se obtienen restos de material de partida, es decir lo que no se descompone a paladio metálico queda inalterado.

2.3.3.8.3 **2g** con CoCl₂ en MeOH:

Satoh et al. escriben que mezclas entre borohidruro y metales de transición sirven para reducir compuestos de nitrilos, amidos y nitros, los cuales son normalmente inertes en reacciones con NaBH₄.⁸² Se ha usado 100 mg de **2g** y 67 mg de CoCl₂, todo disuelto en MeOH e introducido en un baño de hielo. Después se ha añadido NaBH₄ en una relación molar de 0.25 a 1. Al contrario de los otros experimentos con metales de transición en este experimento no ha ocurrido nada, es decir ni se forma paladio ni el grupo imínico se han reducido.

Trabajos previos de nuestro grupo de investigación en los que se estudia la obtención de amidocomplejos dímeros de paladio por reacción de aminas coordinadas con bases (NaOMe y K^tBuO) nos dio claves para conocer parcialmente lo que se ha observado en la reactividad con borohidruro de iminas coordinadas a paladio.⁵

Con el fin de evitar la reducción del paladio y protegerlo del ataque del borohidruro, se pensó en la sustitución de los ligandos cloruro por otros ligandos. Con los nuevos complejos se intentará la reducción con $NaBH_4$ para ver si se puede mejorar la conversión del 20%

2.4 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})][\text{BF}_4]$, **3**

La primera sustitución de los cloruros ha sido por el ligando bidentado quelante 2,4-pentanodionato. El ligando acetilacetonato coordinado a paladio ya fue descrito por Werner en 1901 en la forma $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.⁸³ Los complejos de ese tipo (metal-acetilacetonato) tienen la ventaja de que son bastante solubles en disolventes orgánicos convencionales como diclorometano y cloroformo y su formación está favorecida por la entropía, dado que forman un anillo quelato de seis miembros con el metal que en general es bastante estable. Los complejos descritos en este apartado presentan naturaleza catiónica llevando como contraión el $[\text{BF}_4]^-$. La ilustración 31 recoge esquemáticamente el procedimiento de síntesis de los complejos **3**.

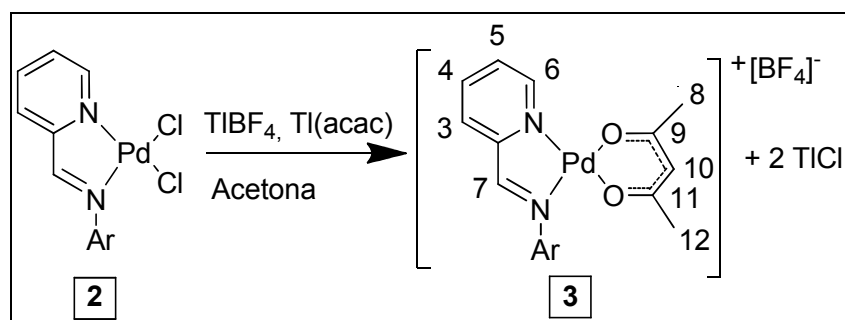


Ilustración 31: Síntesis de los complejos **3**: Ar = C_6H_4 -4- CH_3 (**3a**), C_6H_4 -2- CH_3 (**3b**), C_6H_3 -2,6-(CH_3)₂ (**3c**), C_6H_4 -2- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**3d**), C_6H_3 -2,6- $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**3e**), C_6H_4 -4- OCH_3 (**3f**), C_6H_4 -2- OCH_3 (**3g**), C_6H_4 -4- CF_3 (**3h**), C_6F_5 (**3i**), C_6H_4 -4- SO_3Na (**3k**), CH_2 - C_6H_5 (**3l**), CH_2 - C_6H_4 -4- CH_3 (**3m**).

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN ^1H y espectroscopia FT-IR. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

2.4.1 RMN ^1H de los complejos **3**

Como ejemplo se da el espectro RMN ^1H del complejo **3a** en DMSO (ilustración 32) y en CDCl_3 (ilustración 33). Los datos más representativos de dichas caracterizaciones se resumen en las tablas 8 y 9.

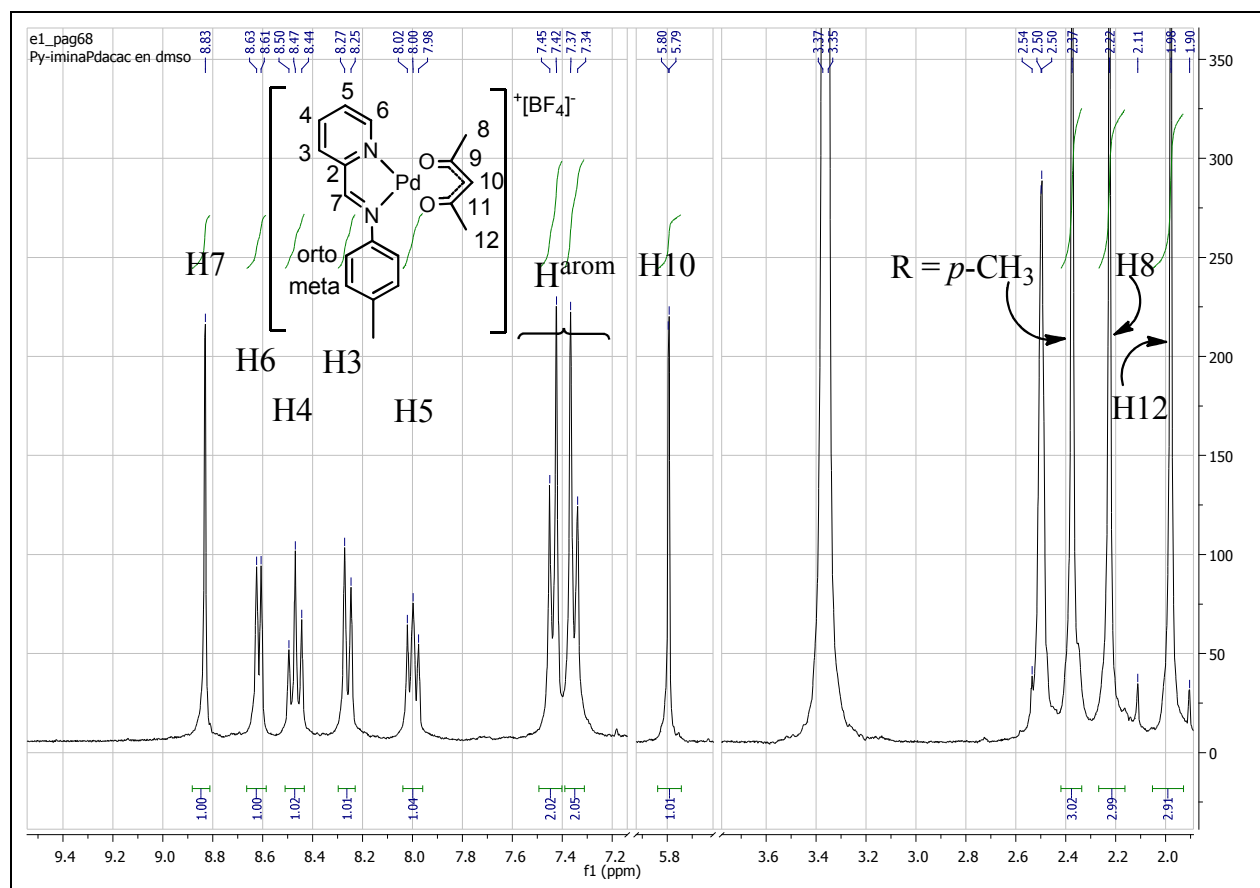


Ilustración 32: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **3a** en el rango $\delta = 9.5 - 7.2$ ppm, $\delta = 5.9$ ppm – 5.7 ppm y $\delta = 3.7$ ppm – 1.9 ppm. 300 MHz. DMSO. t.a.

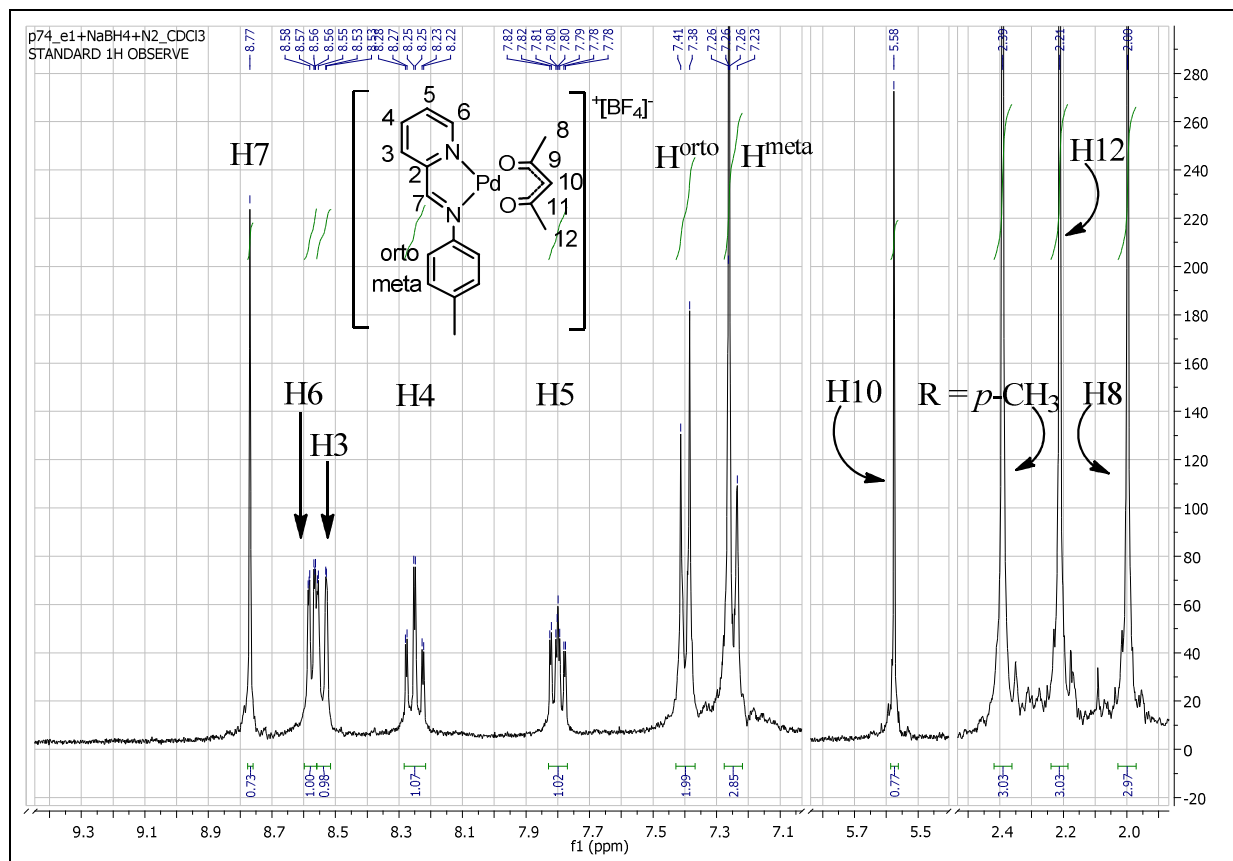


Ilustración 33: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **3a** en el rango $\delta = 9.4 - 7.1$ ppm, $\delta = 5.8 - 5.5$ ppm y $\delta = 2.5 - 1.9$ ppm. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

Complejo	Disolvente	Piridina				CH=N	β -O,O'-acac		
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ¹⁰	H ⁸	H ¹²
3a	CDCl_3	8.54	8.26	7.80	8.58	8.77	5.58	2.21	1.97
3a	DMSO	8.26	8.47	8.00	8.62	8.83	5.79	2.22	1.98
3b	CDCl_3	8.52	8.30	7.85	8.59	8.67	5.51	2.19	1.81
3b	DMSO	8.28	8.50	8.04	8.63	8.81	5.74	2.21	1.81
3c	CDCl_3	8.55	8.34	7.89	8.60	8.64	5.50	2.19	1.75
3c	DMSO	8.25	8.51	8.07	8.66	8.82	5.72	2.21	1.73
3d	CDCl_3	8.58	8.32	7.88	8.61	8.65	5.50	2.19	1.79
3e	CDCl_3	8.70-8.62	8.37	7.93	8.70-8.62	8.57	5.49	2.20	1.72
3f	CDCl_3	8.58	8.25	7.72	8.54	8.79	5.57	2.21	2.01
3g	CDCl_3	8.52	8.28	7.83	8.58	8.71	5.51	2.19	1.87
3h	CDCl_3	8.62	8.30	7.81	8.59	8.96	5.60	2.24	1.99
3i	CDCl_3	8.68	8.40	7.95	8.63	9.20	5.59	2.24	1.96

Tabla 8: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ^1H , 400 MHz, de los complejos **3a** – **3i**.

Complejo	Disolvente	Piridina				CH=N	β -O,O'-acac			R
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ¹⁰	H ⁸	H ¹²	CH_2
3l	DMSO	8.21	8.41	7.93	8.49	8.83	5.75	2.16	2.10	4.85
3m	CDCl_3	8.36	8.21	7.71	8.45	8.85	5.60	2.20	2.18	4.82

Tabla 9: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ^1H , 400 MHz, de los complejos **3l** – **3m**.

Los espectros de RMN ^1H de los β -dicetonatos muestran tres singletes del ligando O,O- β -dicetonato. Una de estas señales, que integra como un protón y un desplazamiento químico entre 5.7 ppm y 5.5 ppm, fue asignada al núcleo del átomo de hidrógeno unido al átomo central del ligando acetilacetato. Las otras dos señales que tienen una integral de tres protones cada una, fueron asignadas a los grupos terminales metilo del mismo ligando acetilacetato. El carácter no equivalente de los metilos del acetilacetato es consistente con la naturaleza no simétrica del otro ligando piridina-imina también coordinado al átomo de paladio.

Las señales del ligando piridina-imina dependen del disolvente usado:

- En caso de CDCl_3 las señales de la piridina tienen en general la secuencia H^6 , H^3 , H^4 y H^5 desde campo más bajo a campo más alto. La diferencia de desplazamientos químicos entre H^3 y H^6 es menor que 0.05 ppm y en los complejos **3f**, **3h** y **3i** se invierte el orden apareciendo el H^3 a campo más bajo que el H^6 . El H^6 tiene un $^3J_{\text{HH}}$ de 5.5 Hz con H^5 , mientras que los acoplamientos entre los demás protones muestran valores de $^3J_{\text{HH}}$ entre 7 Hz y 8 Hz.
- En el caso de los compuestos **3a**, **3b**, **3c** y **3l** se han obtenido espectros en DMSO. Allí se obtuvo la secuencia H^6 , H^4 , H^3 y H^5 desde campo más bajo a campo más alto. Aunque para el protón H^6 los desplazamientos químicos son parecidos, para los protones H^5 y H^4 en DMSO se obtuvo un desplazamiento a campo más bajo en valor de 0.2 ppm y para el protón H^3 se obtiene un desplazamiento a campo más alto en valor de 0.3 ppm.

2.4.2 Espectros FT-IR de los complejos **3**

La ilustración 34 muestra un espectro de infrarrojo del complejo **3a**:

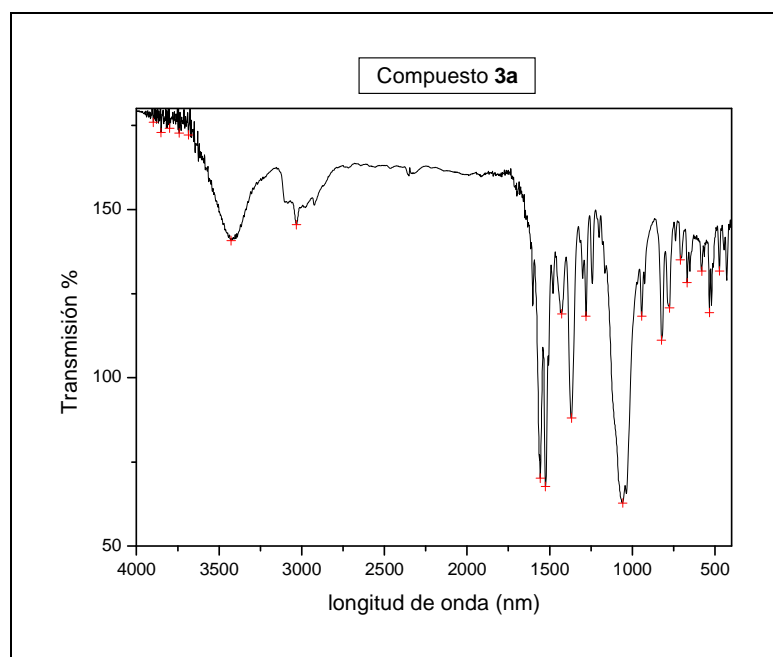


Ilustración 34: Espectro de infrarrojo de compuesto **3a**, en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

A continuación se recogen algunas de las señales de los espectros FT-IR resumidas en la tabla 10:

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$
3a	3102 y 3028	2960, 2922 y 2865	1602
3b	3075 y 3045	2962, 2924 y 2853	1600
3c	3109 y 3030	2968 y 2924	1595
3d	3113, 3084, 3063 y 3036	2964, 2926 y 2871	1597
3e	3109, 3081, 3065, 3051 y 3035	2964, 2928, 2904 y 2870	1598
3f	3096 y 3033	2925 y 2843	1601
3g	3107, 3079, 3032 y 3008	2934 y 2843	1595
3h	3093 y 3033	2925	1610
3i	3101, 3057 y 3031	2965, 2925 y 2852	1592
3l	3113, 3083 y 3041	2988, 2970 y 2926	1602
3m	3114, 3098, 3074 y 3039	2988, 2969, 2922 y 2869	1600

Tabla 10a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **3a** – **3m**.

Complejo	$\tilde{\nu}$ (C-C y C-O del acac)	δ (C-H del acac)	δ (CH ₃)	$\tilde{\nu}$ (C-CH ₃ del acac) y $\tilde{\nu}$ (C-C del acac)
3a	1564, 1520 y 943	1435	1373	1281
3b	1556, 1520 y 941	1429	1367	1279
3c	1558, 1520 y 941	1435	1371	1281
3d	1558, 1520 y 941	1435	1373	1279
3e	1556, 1520 y 935	1432	1371	1281
3f	1556, 1525 y 943	1435	1367	1281
3g	1556, 1520 y 943	1435	1373	1284
3h	1562, 1523 y 943	1425	1373	1279
3i	1568, 1520 y 941	1435	1367	1275
3l	1558, 1518 y 944	1442	1373	1277
3m	1556, 1520 y 937	1435	1379	1277

Tabla 10b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **3a** – **3m**.

Complejo	δ (C-H del acac) y $\tilde{\nu}$ (C-CH ₃ del acac)	[BF ₄] ⁻	Φ (<i>para</i> -sust anillo)	Φ (<i>orto</i> -sust anillo)	Φ (2,6-sust anillo)
3a	1199	1032	818		
3b	1187	1032		764	
3c	1186	1032			777 y 706
3d	1199	1029		779	
3e	1198	1023			
3f	1200	1028	833		
3g	1200	1032		771	
3h	1204	1030	849		
3i	1201	1026			
3l	1199	1036			
3m	1198	1038	839 y 811		

Tabla 10c: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **3a** – **3m**.

Complejo	Φ (mono-sust anillo)	$\tilde{\nu}$ (C-CH ₃), δ (anillo acac-Pd) y $\tilde{\nu}$ (Pd-O)	Φ (CH ₃ -C(O)-C)	$\tilde{\nu}$ (Pd-O) y $\tilde{\nu}$ (C-CH ₃ del acac)
3a		710	669	472
3b		701	669	471
3c		706	669	474
3d		702	667	471
3e	773, 756 y 704	704	669	474
3f		702	669	471
3g		701	667	471
3h		703	667	472
3i		703	671	471
3l	779 y 752	702	665	471
3m		702	665	476

Tabla 10d: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **3a** – **3m**.

Para la discusión de la absorción del espectro FT-IR respecto al enlace Pd-O_(acac) se usa como referencia la publicación de Nakamoto⁸⁴ quien hizo una caracterización del complejo [Pd(acac)₂] con la ayuda de un FT-IR y en su publicación se refiere a experimentos propios y a experimentos de Mikami. Los resultados se encuentran también en su libro, página 96.⁶⁷

- Según Nakamoto la deformación del anillo $\delta(\text{O-C-C-C-O})$ y la vibración $\nu(\text{Pd-O})$ absorben a 697 cm^{-1} y 700 cm^{-1} . Por comparación, para los complejos **3** se observa un pico ancho para los dos con valor de $705 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

- Nakamoto et al. indican que las bandas de tensión y deformación en $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ entre Pd y O aparecen a las siguientes frecuencias: 677.8 cm^{-1} , 466.8 cm^{-1} , 297.1 cm^{-1} y 265.9 cm^{-1} . En los complejos **3** pueden asignarse como bandas análogas las que aparecen a $668 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ y $472 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ el resto de bandas quedan fuera del rango de detección del equipo.

Estos valores coinciden también con valores parecidos de la bibliografía: Sánchez et al.

prepararon complejos que contienen la unidad "Pd- μ -[O-C(CH₃)-O]₂-Pd" y comenta que la deformación Pd-O en estos acetatos puente aparece entre 450 cm^{-1} y 500 cm^{-1} ⁸⁵ mientras que Gillard et al. prepararon varios complejos con enlaces Pt-O y nota que las vibraciones de Pt-O se espera en la región entre 500 cm^{-1} y 350 cm^{-1} .⁸⁶

- Característico en el espectro FT-IR es la banda ancha del anión $[\text{BF}_4]^-$ en la región $1032 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$.

Los valores publicados para el complejo $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ de Nakamoto y Mikami y los encontrados en los complejos **4** $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH=N-Ph-R})][\text{BF}_4]$ coinciden muy bien. Se observan pequeñas diferencias en los valores que necesariamente han de atribuirse a la influencia *trans* del ligando quelante (NN').

2.4.3 Estructura cristalina del complejo **3b**

Se han obtenido monocristales aptos para su caracterización por difracción de rayos-X desde mezclas de disolventes de acetona y éter.

La estructura de **3b** se muestra en la ilustración 35. Hay que advertir que la numeración de los átomos generada por el programa de refinado de los cristales no coincide con la que se está utilizando en el trabajo cuando discutimos RMN. Las ilustraciones 35 y 36 permiten establecer la comparación entre ambas numeraciones.

En las tablas 11 y 12 se recogen valores seleccionados del archivo *.lst para las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión respectivamente del complejo **3b**. Los datos del archivo *.cif se presentan en el anexo 6 – Cristales.

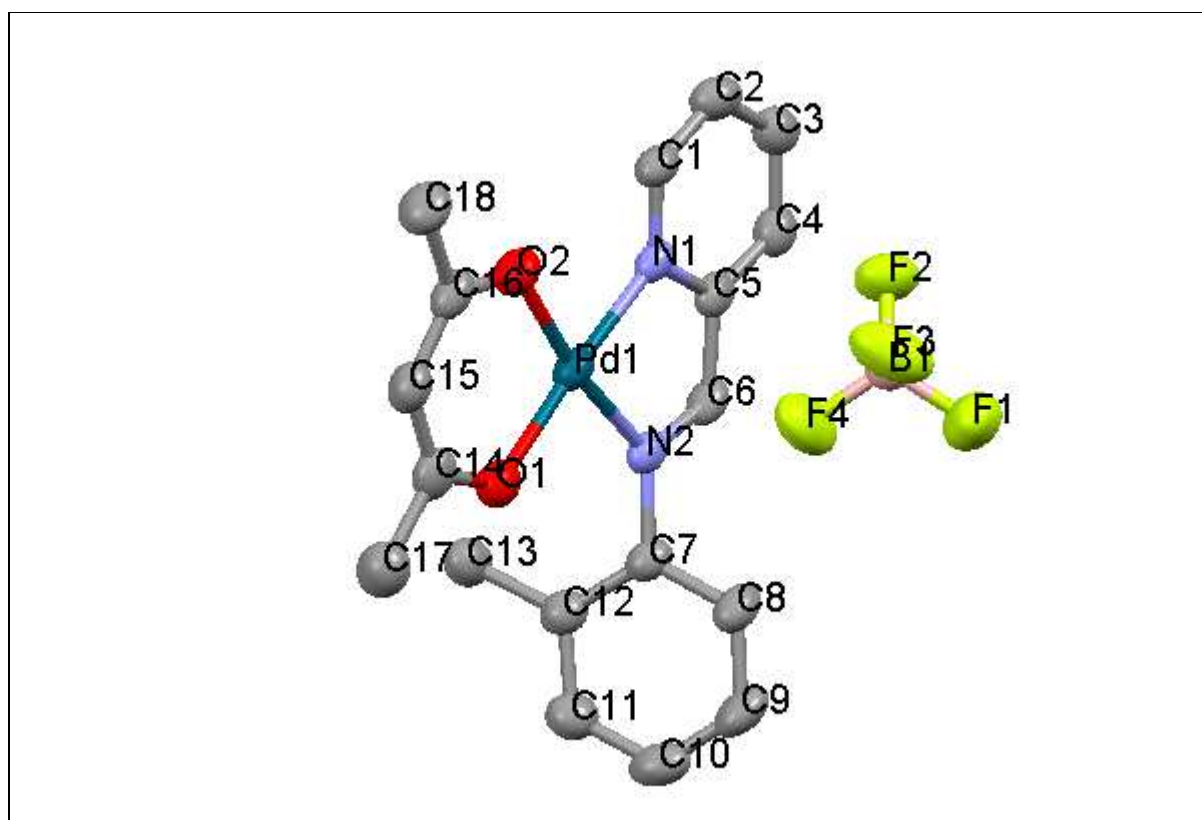


Ilustración 35: Estructura del compuesto **3b**. Para facilitar la visualización se han omitido los átomos de hidrógeno.

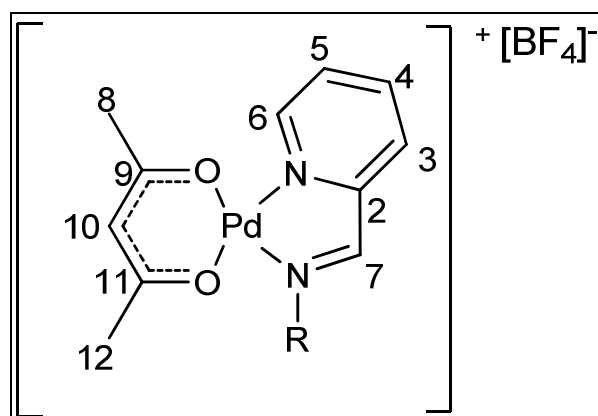


Ilustración 36: Numeración de átomos en el compuesto **3b**. Nótese que esta numeración es diferente de la presentada en el etiquetaje de átomos en la resolución estructural.

Longitudes de enlace (Å)	3b
Pd-O1	1.9759 (± 0.0056)
Pd-O2	1.9739 (± 0.0063)
Pd-N1	1.9993 (± 0.0070)
Pd-N2	2.0285 (± 0.0062)
N1-C2	1.3938 (± 0.0099)
C2-C7	1.4528 (± 0.0114)
C7-N2	1.2734 (± 0.0101)

Tabla 11: Distancias de enlace (Å) seleccionadas de las estructuras cristalinas de los complejos del compuesto **3b**.

La estructura nos muestra paladio con un entorno de coordinación planocuadrado. El ligando quelante conecta al metal central de paladio a través de un dador piridínico N1 y un dador imínico N2. Las longitudes de los enlaces Pd-N1 y Pd-N2 conservan las características que se van a comentar en la página 70 en la discusión de los cristales **6b**, **6c**, **6d**, **6f** y **6h**. Los valores obtenidos aquí se encuentran en el rango de los encontrados en la bibliografía.^{87,88} Lo mismo ocurre con el ligando quelante acetilacetato, las longitudes muestran también esas características.

Ángulos de enlace (°) y Ángulos de torsión	3b
O1-Pd-O2	94.35 (± 0.25)
O2-Pd-N1	90.04 (± 0.24)
N1-Pd-N2	81.16 (± 0.27)
N2-Pd-O1	94.44 (± 0.28)
O2-Pd-N1	175.59 (± 0.25)
O1-Pd-N2	170.94 (± 0.26)
O1-O2-N2-N1	-1,2
O1-C5-C3-O2	2,87

Tabla 12: Ángulos de enlace (°) y de torsión y errores seleccionados de las estructuras cristalinas del compuesto **3b**.

Los ángulos de enlace subtendidos por los ligandos quelantes del metal en este complejo son 94.35° para el ángulo O1-Pd1-O2 y el 81.16° para el ángulo del ligando bidentado N1-Pd1-N2. Los ángulos de O2-Pd-N1 (175.59°) y O1-Pd-N2 (170.94°) muestran una desviación de la coordinación plana de paladio(II). Los valores muestran las características que se discuten agrupadamente para varios complejos estructuralmente análogos en la página 71 y que no repetiremos aquí.

2.4.4 Experimentos de reactividad de los complejos **3** con NaBH₄.

Se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad de compuestos [Pd(acac)(NN')][BF₄] frente a NaBH₄. Debido a la mayor solubilidad de estos complejos en disolventes orgánicos, comparada con la de los complejos [PdCl₂(NN')], se espera una mayor reactividad.

2.4.4.1 **3a** con NaBH₄ en una relación molar de 1 a 4, bajo atmósfera N₂, en diclorometano: Se hace reaccionar **3a** en disolución de diclorometano con NaBH₄ sólido en relación molar 1:4 y a temperatura ambiente. Para evitar una posible oxidación de la amina, la reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte. Dado que el NaBH₄ no es muy soluble en diclorometano, se deja agitando la mezcla de reacción durante tres días. Después se ha filtrado a través de Kieselgur y evaporado el diclorometano. Según el RMN ¹H y el FT-IR no ha habido reacción.

2.4.4.2 **3f** con NaBH₄ en una relación molar de 1 a 1: Se disolvió **3f** en diclorometano y se añadió NaBH₄ en relación molar 1:1 a temperatura ambiente. Se deja agitar durante 24 horas. A continuación se filtra la disolución a través de kieselgur, evaporando el diclorometano y precipitado en hexano. En el RMN ¹H se puede ver producto de partida y una mezcla de varios productos más. Los picos de los otros productos no coincidieron con los picos de la amina esperada. Se supone que son el resultado de una reactividad no deseada del NaBH₄. No se ha continuado con la caracterización.

2.4.4.3 **3a** con NaBH₄ en una relación molar de 0.25 a 1 bajo atmósfera N₂, en diclorometano más CH₃COOH:

Para eliminar posible borohidruro que no hubiera reaccionado o para protonar amiduro que pudiera formarse se ha repetido el experimento mencionado arriba y se añadieron después de tres días de reacción 10 % (v/v) CH₃COOH. No hubo reacción y se recupera el compuesto de partida. En contraposición a los experimentos con complejos de [PdCl₂(NN')] no se observa ninguna precipitación de paladio(0) y el producto de partida queda inalterado.

2.4.4.4 **3f** con NaBH₄ en una relación molar de 1 a 1, en THF, aire, -18°C (NaCl y hielo), después ácido:

A una disolución de **3f** en THF se añadió NaBH₄ sólido en una relación molar de 1 a 1 en atmósfera oxidante y refrigerando con una mezcla de hielo y NaCl. Se esperaba que un cambio de la temperatura pudiera dirigir la reacción en el sentido deseado. Se deja agitar durante una hora y después se neutraliza el NaBH₄ con 10 % (v/v) CH₃COOH. Se eliminó el disolvente casi a sequedad y se extrajo con diclorometano. Después se precipitó con hexano. El espectro RMN ¹H muestra señales poco definidas. Los picos son muy parecidos al material de partida. Alrededor de $\delta = 4.74$ ppm, donde deberían aparecer los dos picos del metileno unido al nitrógeno de la amina, no aparece nada. También se aprecia la ausencia de alguna señal en el entorno de 3200 cm⁻¹ que sería asignable a una vibración del enlace (N-H). En resumen, el espectro FT-IR parece mostrar solamente el producto de partida.

2.5 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdClMe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\{2\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-R}\})]$, **4**

Rülke et al. hicieron varios estudios sobre la síntesis y reactividad de los complejos neutros $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{NN}')]]$ con el fin de entender la inserción y activación del CO en esos complejos en la copolimerización con etileno y CO.^{89,90} Los compuestos de coordinación de Rülke son parecidos a los que se han sintetizado en este trabajo pero los sustituyentes en el nitrógeno del grupo imina son diferentes. En sus complejos el resto es alifático, en cambio, en este caso se ha usado un resto aromático sustituido con una excepción respecto al complejo **4m** que también tiene un sustituyente alifático. El ligando **1** correspondiente se hace reaccionar con $[\text{PdCl}(\text{Me})(1,5\text{-COD})]$ en diclorometano obteniendo una sustancia blanca (ilustración 37).

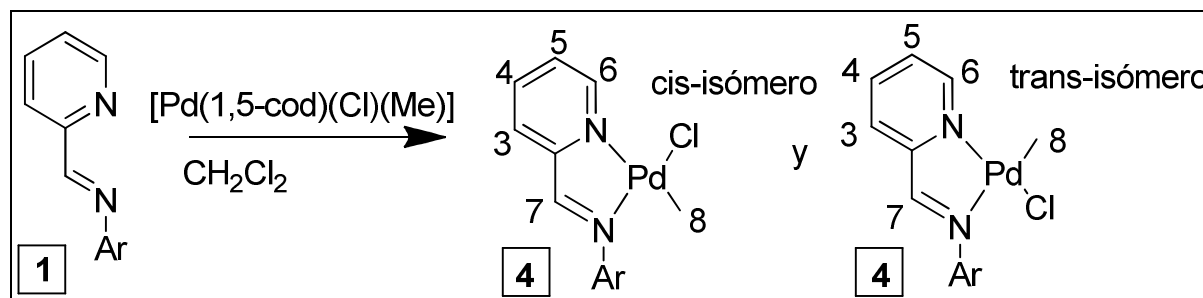


Ilustración 37: Síntesis de los complejos **4**: Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ (**4a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$ (**4b**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ (**4c**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH(CH}_3)_2$ (**4d**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-[CH(CH}_3)_2]_2$ (**4e**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3$ (**4f**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OCH}_3$ (**4g**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3$ (**4h**), $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ (**4m**).

Este compuesto es parecido a otros complejos con sustituyentes diferentes en el nitrógeno del grupo imina.⁹¹ La naturaleza de los ligandos **1** (NN', nitrógenos diferentes), hace que la coordinación al átomo de paladio pueda llevar a la formación de dos isómeros, que son *cis* y *trans*. El criterio de nomenclatura *cis/trans* utilizado se refiere a las posiciones relativas entre el ligando cloruro y el nitrógeno de la piridina. Los productos son estables al aire durante un tiempo prolongado pero en contacto con calor se funden y descomponen. Por su neutralidad se espera que los complejos tengan un comportamiento diferente al de los complejos catiónicos **3** frente a NaBH_4 intentando que el ataque se centre en el ligando imina y no en el metal.

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN ^1H y espectroscopia FT-IR.

2.5.1 RMN ¹H de los complejos **4**

Los datos más representativos de dichas caracterizaciones se resumen en la tabla 13. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental. La ilustración 38 muestra el espectro del RMN ¹H del complejo **4a** (isómeros *cis* y *trans*).

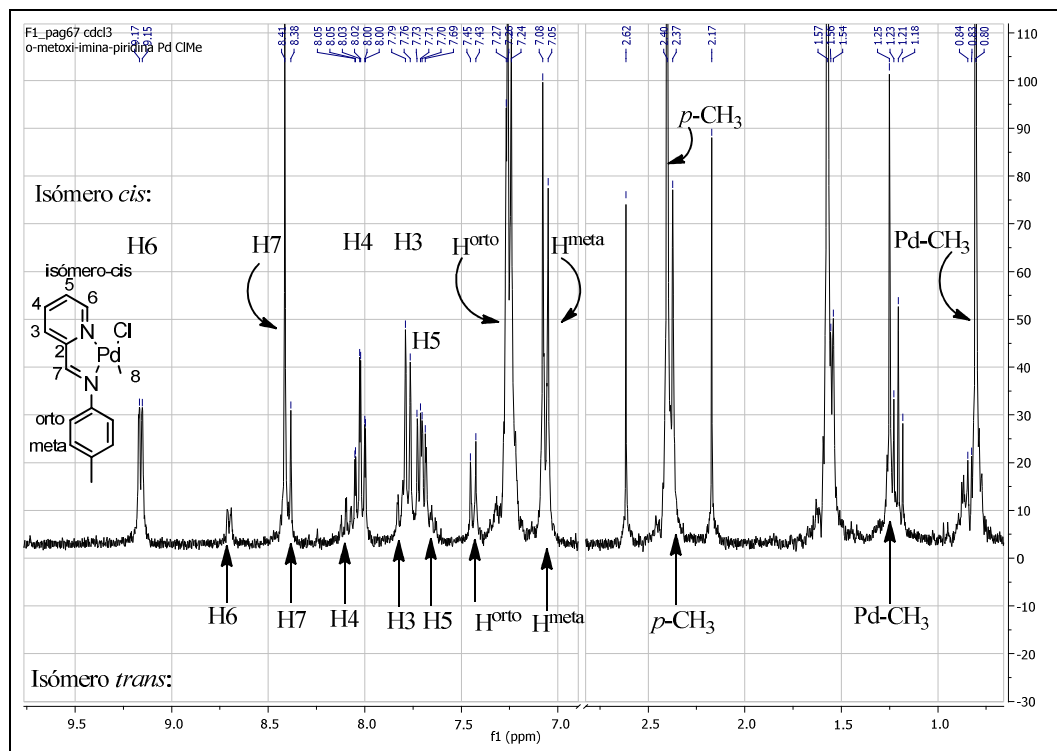


Ilustración 38: Ampliación del espectro de RMN ¹H del complejo **4a** con la asignación de los protones del isómero *cis* (en la parte arriba) y *trans* (en la parte abajo) en el rango $\delta = 9.8 - 6.9$ ppm y $\delta = 2.8 - 0.7$ ppm. Por claridad se han omitido las integrales. 300 MHz. CDCl₃. t.a.

Complejo	Disolvente	Piridina				CH=N	Pd-CH ₃
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸
4a-cis	CDCl ₃	7.77	8.02	7.73	9.16	8.41	0.80
4a-trans	CDCl ₃	7.82	8.09	7.70	8.70	8.38	1.23
4b-cis	CDCl ₃	7.78	8.06	7.75	9.17	8.41	0.65
4c-cis	CDCl ₃	7.80	8.07	7.77	9.16	8.35	0.53
4d-cis	CDCl ₃	7.81	8.05	7.74	9.15	8.42	0.65
4e-cis	CDCl ₃	7.80	8.07	7.76	9.21	8.32	0.63
4f-cis	CDCl ₃	7.78	8.01	7.69	9.14	8.41	0.81
4f-trans	CDCl ₃	7.81	8.08	7.63	8.66	8.38	1.23
4g-cis	CDCl ₃	7.79	8.02	7.70	9.12	8.44	0.65
4g-trans	CDCl ₃	7.80	8.08	7.64	8.67	8.54	1.16
4h-cis	CDCl ₃	7.85	8.15	7.65	9.16	8.51	0.74
4h-trans	CDCl ₃	7.75	8.07	7.65	8.69	8.48	1.21
4k	DMSO	7.86	8.14	7.64	8.85	8.74	1.09
4m-cis	CDCl ₃	7.63	7.94	7.58	9.09	8.10	1.06

Tabla 13: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ¹H de los complejos **4a** – **4m**.

La asignación de los protones a cada isómero se hace con la ayuda de los experimentos COSY y NOESY. La secuencia de los protones de la región de la piridina es en general: H⁶, H⁴, H³, H⁵ hacia campo más alto. El protón H⁷ está entre $\delta = 8.35$ ppm y $\delta = 8.51$ ppm. Uno o dos singletes con un desplazamiento químico más alto (entre $\delta = 1.23$ ppm y $\delta = 0.65$ ppm) pertenecen al ligando metilo. La presencia de uno o dos singletes para los metilos enlazados al paladio coincide con la presencia de uno o dos isómeros en la disolución.

En el complejo *cis*, el efecto del cloruro sobre el desplazamiento químico del H⁶ del anillo piridínico y el desplazamiento químico de los metilos conectados al átomo de paladio confirman dicha configuración. En los complejos con configuración *trans* se observa un efecto NOE entre el protón H⁶ y el ligando metilo. El efecto *cis*-cloruro es un efecto de desapantallamiento del ligando cloruro posicionado en *cis* al ligando de la piridina (mencionado en el apartado de los complejos **2**, página 19): Cuando un ligando cloruro está en *cis* a la piridina el desplazamiento químico del H⁶ se mueve a un campo más bajo comparado con el isómero *trans* donde un metilo está en posición *cis* a la piridina y el ligando cloruro en *trans* a la piridina (p. ej. en **4a**: $\delta\text{-H}^6 = 9.16$ ppm con L=Cl en *cis* vs. 8.70 ppm con L=CH₃ en *cis* y en el compuesto **4f**: 9.14 ppm con L=Cl en *cis* vs. 8.66 ppm con L=CH₃ en *cis*).

Arnaiz et al.¹³ anotan para complejos de [Pd(NO₂)(Me)(NN')] que la señal ¹H RMN del grupo metilo colocado en posición *cis* al anillo piridina (aquí el isómero *trans*) aparece a un campo más bajo que el grupo paladio-metilo en posición *trans*. Este efecto se confirma en el caso de los complejos **4** (ver en tabla 13), mostrando la misma tendencia (por ejemplo, en **4a** $\delta\text{-Pd-Me} = 0.80$ ppm con metilo en *trans* al fragmento piridina vs. 1.23 ppm con metilo en *cis* al fragmento piridina).

En el análisis de los valores de las integrales H⁶, H⁷ y Pd-CH₃ del RMN ¹H se observa que la relación entre los isómeros *cis* y *trans* son en el caso de **4a** 1:0.36, **4g**: 1:0.13, **4f**: 1:0.48 y **4h**: 1:0.56, en los complejos con impedimento estereo **4b** (R = 2-CH₃), **4c** (R = 2,6-(CH₃)₂), **4d** (R = 2-*i*Pr) y **4e** (R = 2,6-*i*Pr) se obtuvo únicamente el isómero *cis*. En el caso de **4k** (R = 4-SO₃Na) no se pudo aclarar el isómero debido a una baja solubilidad del compuesto en DMSO. Rülke⁹⁰ describió complejos parecidos con un ligando piridina-imina y R = CH(CH₃)₂, R = *i*Pr y R = (CH₂)₂-C₆H₅. Rülke anota que la relación entre los isómeros de sus complejos es muy diferente, pero el isómero-*cis* es evidentemente la configuración más favorecida para un [PdCl(Me)(NN')] aunque la diferencia de energía entre las dos configuraciones es muy baja. Él da relaciones de 1:0.79 para el resto R = CH(CH₃)₂ y 1:0.30 para el resto (CH₂)₂-arilo. Además anota que los espectros de ¹H y ¹³C tienen desplazamientos químicos agudos, indicando que procesos dinámicos como la isomerización entre *cis* y *trans* no ocurren en la escala de tiempos de los experimentos RMN ¹H. Los resultados conseguidos en este apartado están en consonancia con los resultados obtenidos por Rülke y pueden aplicarse a complejos con restos aromáticos sustituidos. En los complejos preparados en este trabajo, con restos aromáticos, cuando hay una sustitución en la posición *para* del anillo se forman los dos isómeros; en cambio, si hay un obstáculo como, por ejemplo un grupo en posición *orto* del anillo se forma solamente o en gran exceso el isómero *cis*.

2.5.2 Espectros FT-IR de los complejos **4**

En la tabla 14 se presentan los números de onda del espectro FT-IR de los complejos [PdCl(Me)(NN')]. No es posible separar las bandas de los isómeros. La ilustración 39 muestra como ejemplo el espectro del complejo **4h**. La relación entre isómero *cis* y *trans* es 1.0:0.56 (mencionado arriba, página 41).

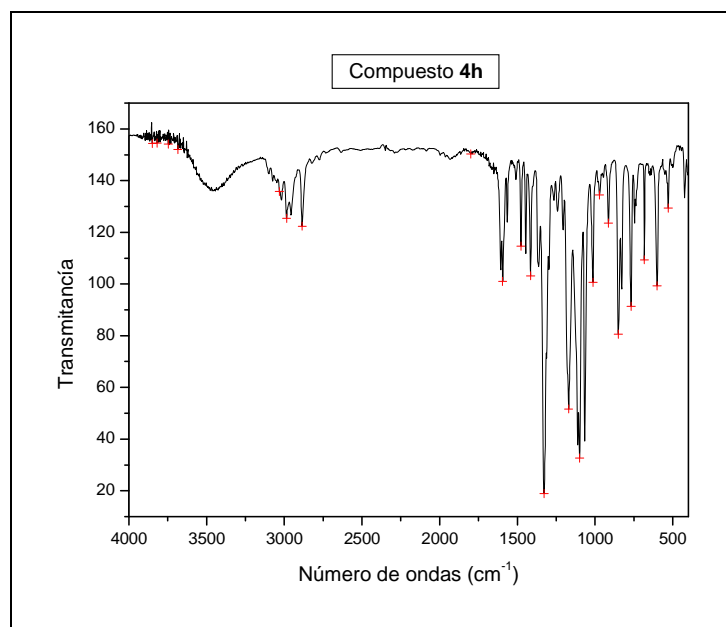


Ilustración 39: El espectro del complejo **4h** (mezcla de isómeros) en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Complejo	$\tilde{\nu}$ (C-H arom.)	$\tilde{\nu}$ (C-H alifat.)	$\tilde{\nu}$ (C=N)
4a	3063, 3028	2960, 2921 y 2881	1601
4b	3095, 3062, 3045 y 3023	2966, 2947 y 2873	1610
4c	3064 y 3022	2960, 2936, 2903 y 2879	1615
4d	3075, 3060 y 3010	2962 y 2870	1612
4e	3055 y 3003	2960, 2926 y 2868	1611
4f	3049	2951, 2907, 2878 y 2833	1621
4g	3057	2993, 2937, 2875 y 2831	1611
4h	3100, 3076, 3032 y 3020	2985, 2955, 2885 y 2822	1608
4m	3050 y 3024	2974, 2949, 2922 y 2879	1606

Tabla 14a: Valores de números de onda de los complejos **4a** – **4m**.

Complejo	$\tilde{\nu}$ (C=C del anillo arom.)	δ (CH ₃)	$\tilde{\nu}$ (iPr)	Φ (<i>para</i> -sust anillo)
4a	1590 y 1506	1391		832 y 822
4b	1582 y 1489	1394		
4c	1587 y 1471	1377		
4d	1585 y 1483	1385	1263 y 1213	
4e	1587 y 1470	1385	1256 y 1227	
4f	1587 y 1504	1361		833
4g	1585 y 1495	1385		
4h	1595 y 1510	1363		828
4m	1589 y 1514	1373		849 y 804

Tabla 14b: Valores de números de onda de los complejos **4a** – **4m**.

Complejo	Φ (<i>orto</i> -sust anillo)	δ (2,6-sust anillo)	$\tilde{\nu}$ (Pd-C)
4a			555
4b	773 y 734		556
4c		783, 766 y 729	551
4d	771, 757 y 729		549
4e		778, 762 y 732	569
4f			572
4g	770, 758 y 730		562
4h			562
4m			552

Tabla 14c: Valores de números de onda de los complejos **4a** – **4m**.

En los espectros del espectro FT-IR no hay aspectos destacables. Se ven claramente todas las bandas de los grupos funcionales. Los valores coinciden bien con la bibliografía discutidos en página 21:

- La tensión de RHC=NR aparece en la región de $1611 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.
- La banda de vibración del enlace Pd – metilo aparece en la región de $562 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

2.5.3 Experimentos de reactividad de los complejos **4** con NaBH₄.

2.5.3.1 **4h** con NaBH₄ en una relación molar 2:1, disolvente diclorometano:

Se disuelve el complejo **4h** en diclorometano y se añadió NaBH₄ en una relación molar 2:1 para **4h**:NaBH₄. El compuesto se ha convertido en un sólido verde. En el espectro FT-IR no aparece nada entre 3400 cm⁻¹ y 3200 cm⁻¹. Según el RMN ¹H contiene material de partida. No se observa ninguna precipitación de paladio(0).

2.5.3.2 **4d** con NaBH₄ en diclorometano:

Se disuelve el complejo **4d** en diclorometano. Se añadió en relación molar 1:1 para **4d**:NaBH₄. Se ha formado un precipitado marrón. El espectro RMN ¹H muestra señales poco definidas pero en la región entre 5 ppm y 3 ppm no se puede ver nada. El infrarrojo muestra señales poco definidas, entre 3500 cm⁻¹ y 3200 cm⁻¹ no absorbe nada.

2.5.3.3 **4m** con NaBH₄, disolvente diclorometano:

Se disuelve el complejo **4m** en diclorometano y se añadió NaBH₄ sólido en relación molar 1:2 para **4m**:NaBH₄. El compuesto se convierte en un sólido gris. En el espectro FT-IR no aparece nada entre 3400 cm⁻¹ y 3200 cm⁻¹. Según el RMN ¹H contiene material de partida. No se observa ninguna precipitación de paladio(0).

2.5.3.4 **4h** con NaBH₄ en THF, O₂, -78°C (isopropanol y CO₂ seco):

El experimento se ha desarrollado a baja temperatura. Se disuelve el compuesto **4h** en THF y, con agitación, se enfría la mezcla de reacción en un baño de isopropanol-CO₂ seco. Sobre esta mezcla se añadió NaBH₄ en una relación molar de 1 a 1. El espectro de RMN ¹H muestra únicamente la presencia de material de partida. En el transcurso del experimento no se observan ni cambios de color ni la precipitación de paladio(0).

3 Parte 2 - Ataques nucleofílicos sobre complejos $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$, $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{NN}')]$ y $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})][\text{BF}_4]$

3.1 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})]$, **5**

Dentro de las múltiples reacciones llevadas a cabo buscando una síntesis eficiente de los compuestos **3**, $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{N}_{\text{py}}\text{-N}_{\text{imina}})][\text{BF}_4]$ obtuvimos otro tipo de producto relacionado que hemos etiquetado como complejos **5**. Tales complejos fueron sintetizados por reacción de $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$ con TlBF_4 y $\text{Tl}(\text{acac})$ en relación molar 1:2:2 respectivamente y utilizando como disolvente acetona. Se obtuvo una disolución junto con un precipitado blanco de TlCl . Tras eliminar los restos de TlCl por filtración a través de kieselgur, se obtuvieron sólidos de color amarillo pálido por precipitación con hexano (ilustración 40).

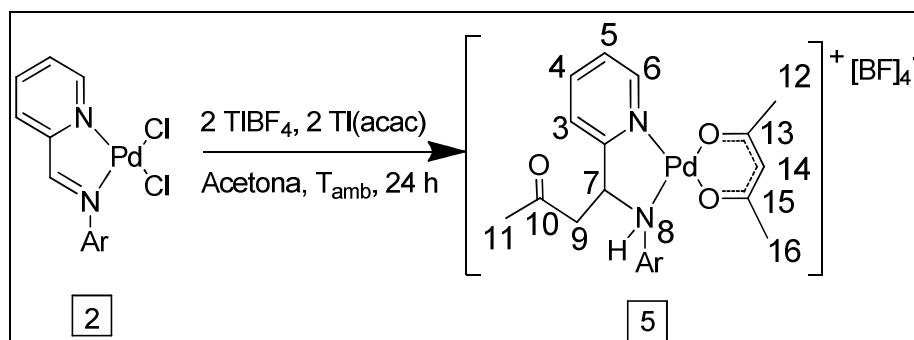


Ilustración 40: Síntesis de los complejos **5**: Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ (**5a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$ (**5b**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2$ (**5d**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3$ (**5f**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OCH}_3$ (**5g**).

Hasta ahora no se han obtenido cristales apropiados de calidad de rayos X para confirmar la estructura del producto final. Sin embargo la estructura fue resuelta inequívocamente mediante técnicas espectroscópicas de RMN. La caracterización completa aparece en el apartado 5 – sección experimental.

3.1.1 RMN ^1H de los complejos **5**

La ilustración 41 muestra un espectro del complejo **5f**. Se ve una pequeña contaminación no caracterizada. En general se ve claramente la parte de los hidrógenos de la piridina, la parte de los hidrógenos aromáticos y los picos de los acetilacetonato y del grupo acetoniilo.

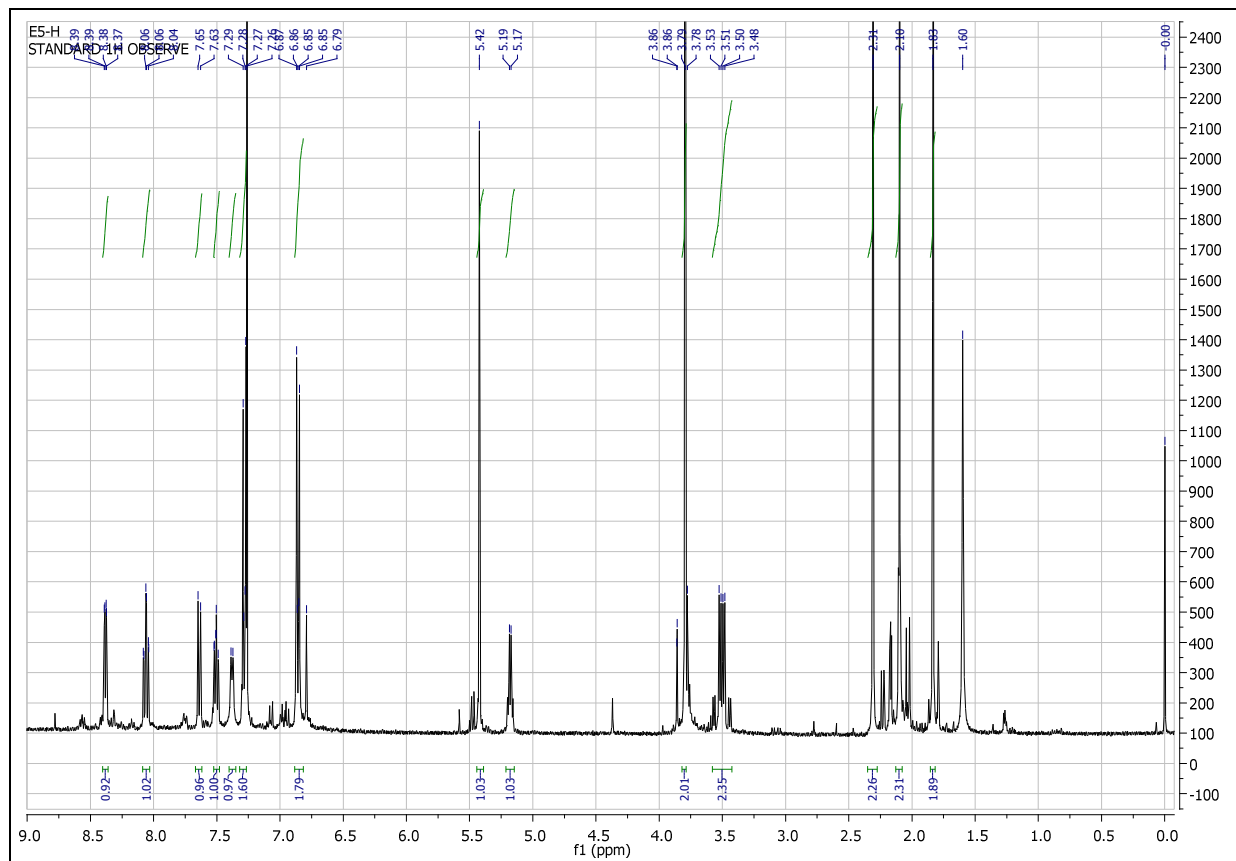


Ilustración 41: Espectro de RMN ^1H del complejo **5f**. Rango $\delta = 9.0 - 0.0$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

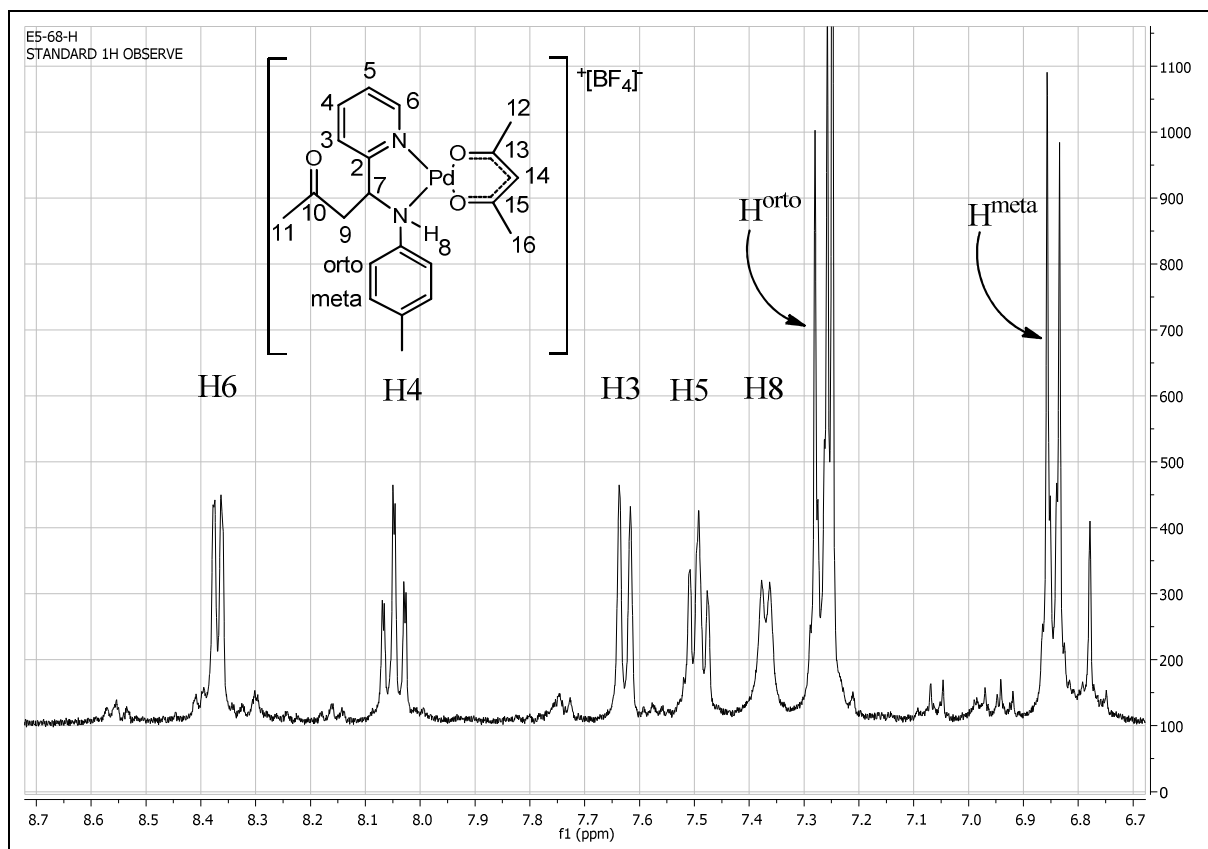


Ilustración 42: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **5f** en el rango $\delta = 8.7 - 6.7$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

La ilustración 42 muestra una ampliación de la zona del fragmento piridina y la parte de los hidrógenos aromáticos (Rango $\delta = 8.7$ ppm hasta $\delta = 6.7$ ppm). Los protones de los compuestos **5** muestran todos los desplazamientos químicos parecidos. La diferencia principal con los correspondientes complejos precursores **2** es la desaparición del singlete del protón imínico, a la vez que aparece un doblete asignable a H^8 en el entorno entre $\delta = 7.4$ ppm hasta $\delta = 7.3$ ppm.

La secuencia de los protones del anillo piridina es H^6 , H^4 , H^3 y H^5 , ordenada hacia campo más alto, y se observa que coincide con la secuencia observada en los complejos de partida. Los desplazamientos químicos, en general, aparecen a campos más altos que en los compuestos **2** ($[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$) y **3** ($[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')][\text{BF}_4]$):

$\delta(\text{H}^6)$ **2a**: 9.40 ppm - **5a** 8.37 ppm - **3a** 8.60 ppm
 $\delta(\text{H}^4)$ **2a**: 8.15 ppm - **5a** 8.07 ppm - **3a** 8.46 ppm
 $\delta(\text{H}^3)$ **2a**: 7.90 ppm - **5a** 7.68 ppm - **3a** 8.24 ppm
 $\delta(\text{H}^5)$ **2a**: 7.71 ppm - **5a** 7.51 ppm - **3a** 7.99 ppm
 (todos los valores han sido medidos en CDCl_3)

La diferencia del protón H^6 viene por la ausencia del efecto electrónico del ligando cloruro en los compuestos **3** y **5**. La explicación para el desplazamiento a campo más alto de los protones H^3 - H^5 puede deberse al cambio de la estructura electrónica de imina a amina, es decir el cambio de una región de carácter electrófilo a una región saturada de electrones, más electrones resultan en más efectos magnéticos, por eso aparece el desplazamiento a un campo más alto. Los desplazamientos químicos del grupo acetilacetato que son en general $\delta = 0.1$ ppm más bajos que en los complejos **3** correspondientes (tabla 15).

Complejo	Disolvente	Piridina				β -O,O'-acac			Acetonilo
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ¹⁴	H ¹²	H ¹⁶	H ¹¹
5a	CDCl ₃	7.68	8.07	7.51	8.37	5.42	2.09	1.84	2.29
5b	CDCl ₃	7.69	8.10	7.53	8.39	5.41	2.10	1.72	2.31
5d	CDCl ₃	7.64	8.09	7.50	8.40	5.40	2.11	1.67	2.30
5f	CDCl ₃	7.65	8.07	7.52	8.38	5.43	2.10	1.84	2.29
5g	CDCl ₃	7.62	8.06	7.47	8.39	5.38	2.11	1.65	2.26

Tabla 15: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ¹H de los complejos **5a** – **5g**.

En la ilustración 43 se muestran ampliaciones de los patrones de espín que muestran los protones H⁸, H⁷ y H^{9A} y H^{9B} del compuesto **5f**.

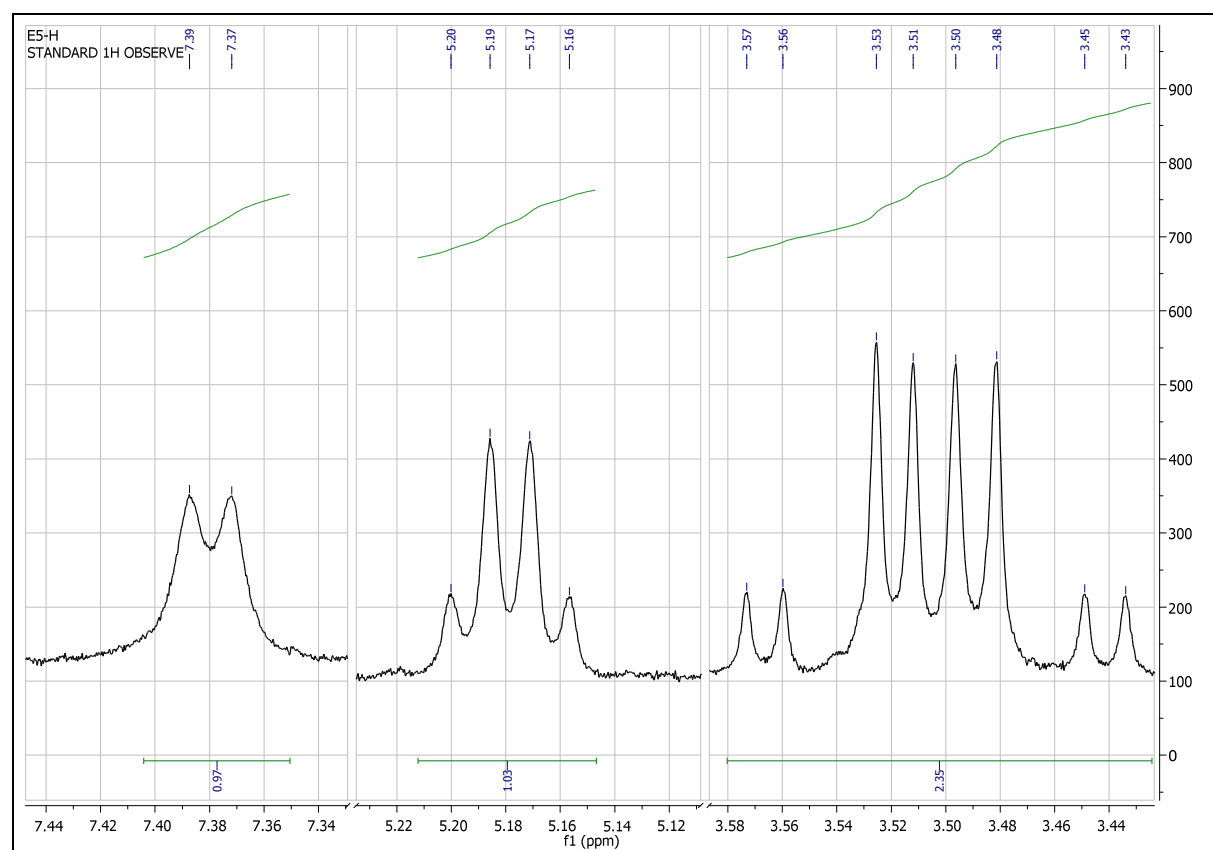


Ilustración 43: Espectro de RMN ¹H del complejo **5f**. La ilustración representa tres regiones (de izq. a dcha.): para H⁸ la región $\delta = 7.45 - 7.35$ ppm, la región $\delta = 5.35 - 5.05$ ppm para el protón H⁷ y la región $\delta = 3.70 - 3.40$ ppm para los dos protones H^{9A} y H^{9B}. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

Tras la adición del grupo acetonilo aparece un par de protones diastereotópicos en la región entre $\delta = 3.74$ ppm y $\delta = 3.14$ ppm como consecuencia de que el carbono C7 pasa a ser quiral (Tabla 16). Las señales correspondientes de esos protones metilénicos muestran un patrón ABM con valores $\delta_A - \delta_B$ en el rango = 0.09-0.60 ppm. Si el anillo aromático del compuesto tiene un sustituyente en *orto*, lo que implica impedimento estérico, la separación de los protones es más ancha que en ausencia de impedimento en la geometría de la molécula (tabla 16).

Compuesto	$\delta(\text{H}^9)^{\text{A}}$ (ppm)	$\delta(\text{H}^9)^{\text{B}}$ (ppm)	$\delta(\text{H}^9)^{\text{A}} - \delta(\text{H}^9)^{\text{B}}$ (ppm)
5a	3.56	3.47	0.09
5b	3.64	3.35	0.29
5d	3.65	3.26	0.39
5f	3.54	3.44	0.10
5g	3.74	3.14	0.60

Tabla 16: Desplazamientos químicos de los protones metilénicos $(\text{H}^9)^{\text{A}}$, $(\text{H}^9)^{\text{B}}$ y las diferencias entre los protones $(\text{H}^9)^{\text{A}}$ y $(\text{H}^9)^{\text{B}}$.

Los dos protones diastereotópicos $\text{H}^{9\text{A}}$ y $\text{H}^{9\text{B}}$ son dos diferentes dobletes de dobletes con un acoplamiento geminal entre $^2J_{\text{HH}} = 19.1$ Hz y $^2J_{\text{HH}} = 19.7$ Hz (valor alto para un acoplamiento geminal; tiene su origen en el grupo cetona vecinal). Los dos protones muestran un acoplamiento vecinal con el protón H^7 entre $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz y $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz (tabla 17).

Compuesto	$^2J_{\text{HH}} (\text{H}^9)^{\text{A}} (\text{H}^9)^{\text{B}}$ (Hz)	$^3J_{\text{HH}} (\text{H}^9)^{\text{A+B}} (\text{H}^7)$ (Hz)	H^7	H^8
5a	19.1	5.9 y 5.7	5.18	7.41
5b	19.4	5.0 y 5.0	5.36	7.38-7.26 m
5d	19.5	4.4 y 5.2	5.31	7.41-7.26 m
5f	19.2	5.9 y 5.5	5.17	7.39
5g	19.7	4.7 y 3.8	5.38	7.32

Tabla 17: Las constantes de acoplamiento geminal ($^2J_{\text{HH}}$) y vecinal ($^3J_{\text{HH}}$) para $(\text{H}^9)^{\text{A}}$, $(\text{H}^9)^{\text{B}}$ y H^7 en ppm y los desplazamientos químicos de los protones H^7 y H^8 .

En la ilustración 44 se muestra el espectro de los protones diastereotópicos $\text{H}^{9\text{A}}$ y $\text{H}^{9\text{B}}$ del complejo **5b** donde se ve mejor la separación de las señales de los dos protones.

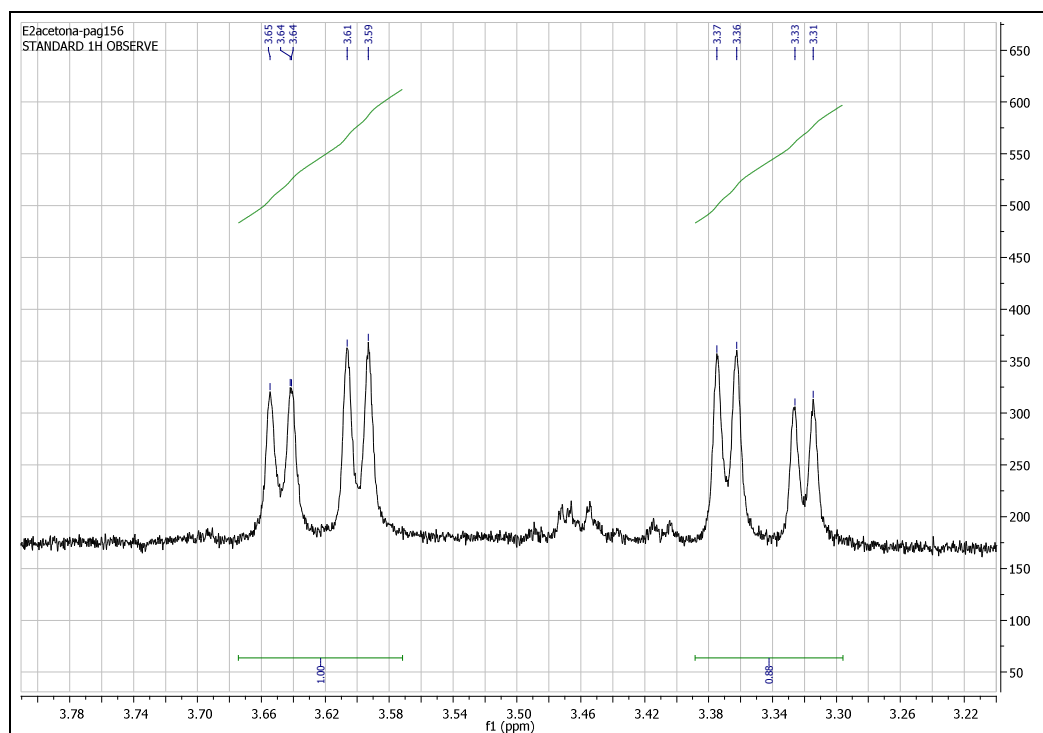


Ilustración 44: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **5b** en el rango $\delta = 3.8 - 3.2$ ppm. Mostrando el acoplamiento de los protones $\text{H}^{9\text{A}}$ y $\text{H}^{9\text{B}}$ entre sí y con H^7 . 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

El protón H^7 ($\delta = 5.38 \text{ ppm} - \delta = 5.17 \text{ ppm}$) tiene la apariencia del pseudo-doblete de dobletes, pero en realidad es un doblete de doblete de dobletes colapsada por sus acoplamiento vecinales con H^8 y los dos protones del $(H^9)^A$ y $(H^9)^B$ que tienen $^3J_{HH}$ parecidos (entre $^3J_{HH} = 5.3 \text{ Hz}$ y $^3J_{HH} = 5.8 \text{ Hz}$).

Entre los protones H^{11} del metilo y el $(H^9)^A$ y $(H^9)^B$ un experimento NOESY muestra efecto NOE entre los dos grupos de protones.

La ilustración 45 muestra el acoplamiento entre los diferentes protones entre el grupo acetoniolo y el grupo amina en el caso de los complejos **5**.

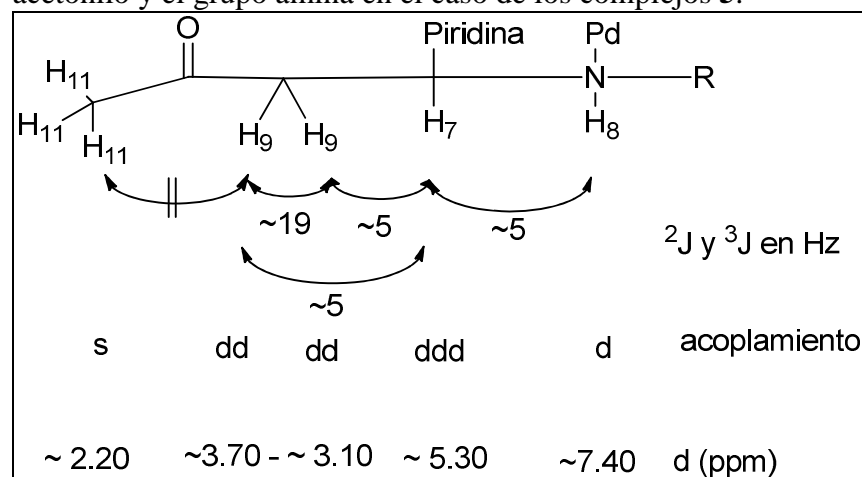


Ilustración 45: Esquema del acoplamiento de los protones del grupo acetoniolo.

El protón H^8 aparece como doblete por un acoplamiento vecinal con H^7 . El protón H^8 no tiene acoplamiento en el HMQC con un ^{13}C , por eso se considera como protón conectado a un nitrógeno (ilustraciones 46 y 47).

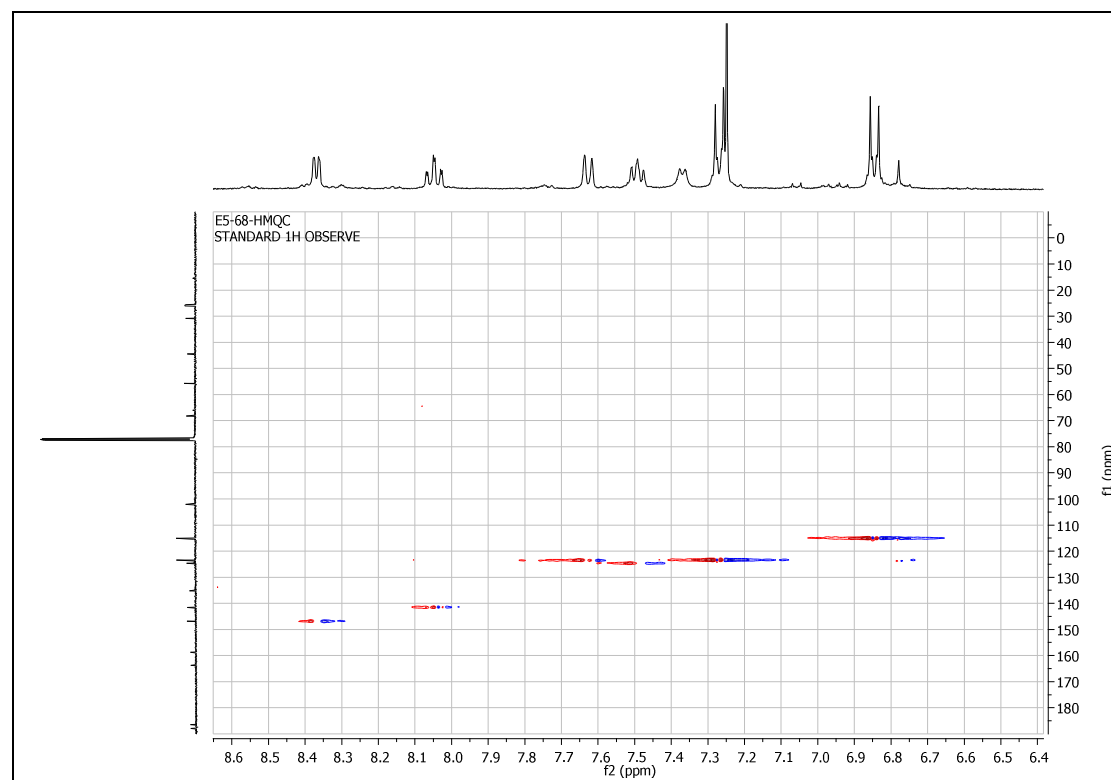


Ilustración 46: Espectro HMQC del complejo **5f**. Rango 1H : $\delta = 8.5 - 6.6 \text{ ppm}$. Rango ^{13}C : $\delta = 185 - 0 \text{ ppm}$. 400 MHz. $CDCl_3$. t.a.

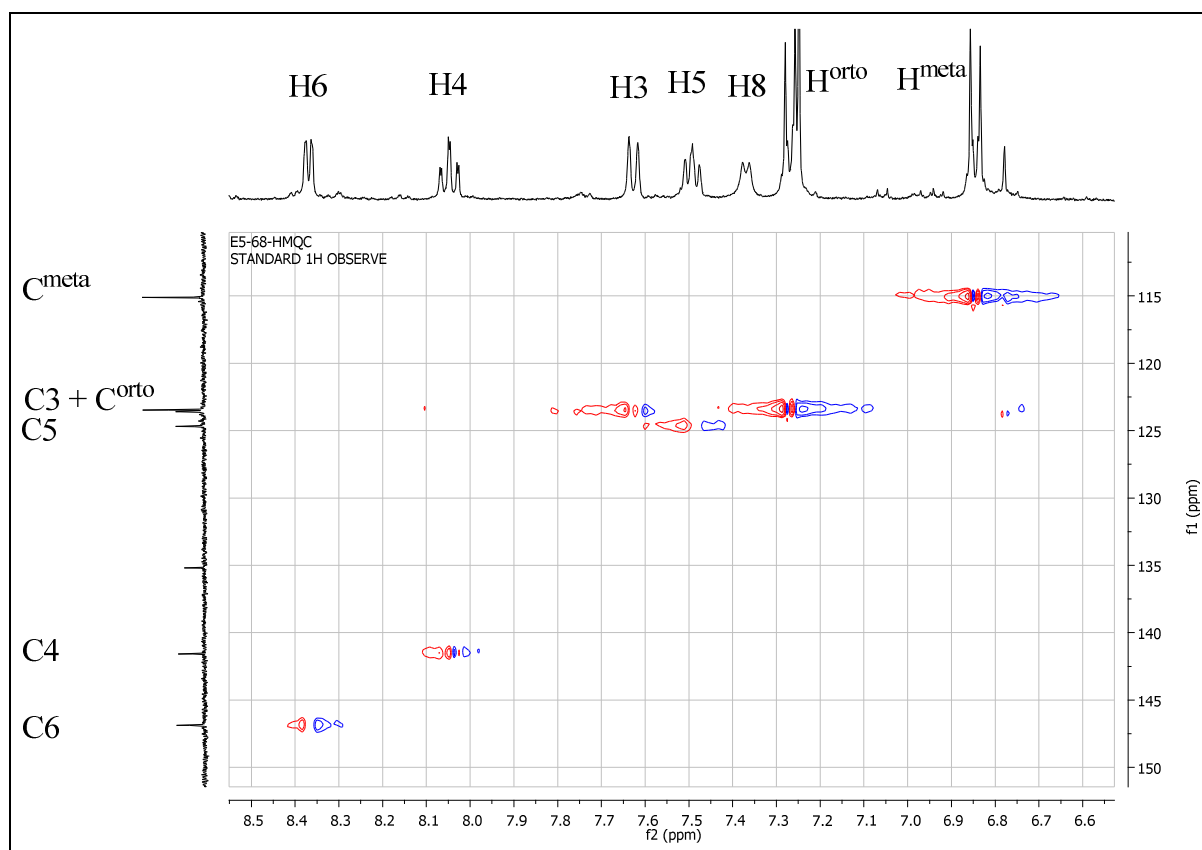


Ilustración 47: Espectro HMQC del complejo **5f**. Rango ^1H : $\delta = 8.5 - 6.6$ ppm. Rango ^{13}C : $\delta = 150 - 115$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

Los acoplamientos heteronucleares $^1J_{\text{CH}}$ entre ^1H y ^{13}C son bien visibles en un experimento HMQC y se verán acoplamientos entre los hidrógenos y los correspondientes carbonos de la piridina, entre los hidrógenos y los correspondientes carbonos del grupo acetoniilo. Además se observa que los dos protones (H^9)^A y (H^9)^B están conectados al mismo átomo de carbono (ilustración 48).

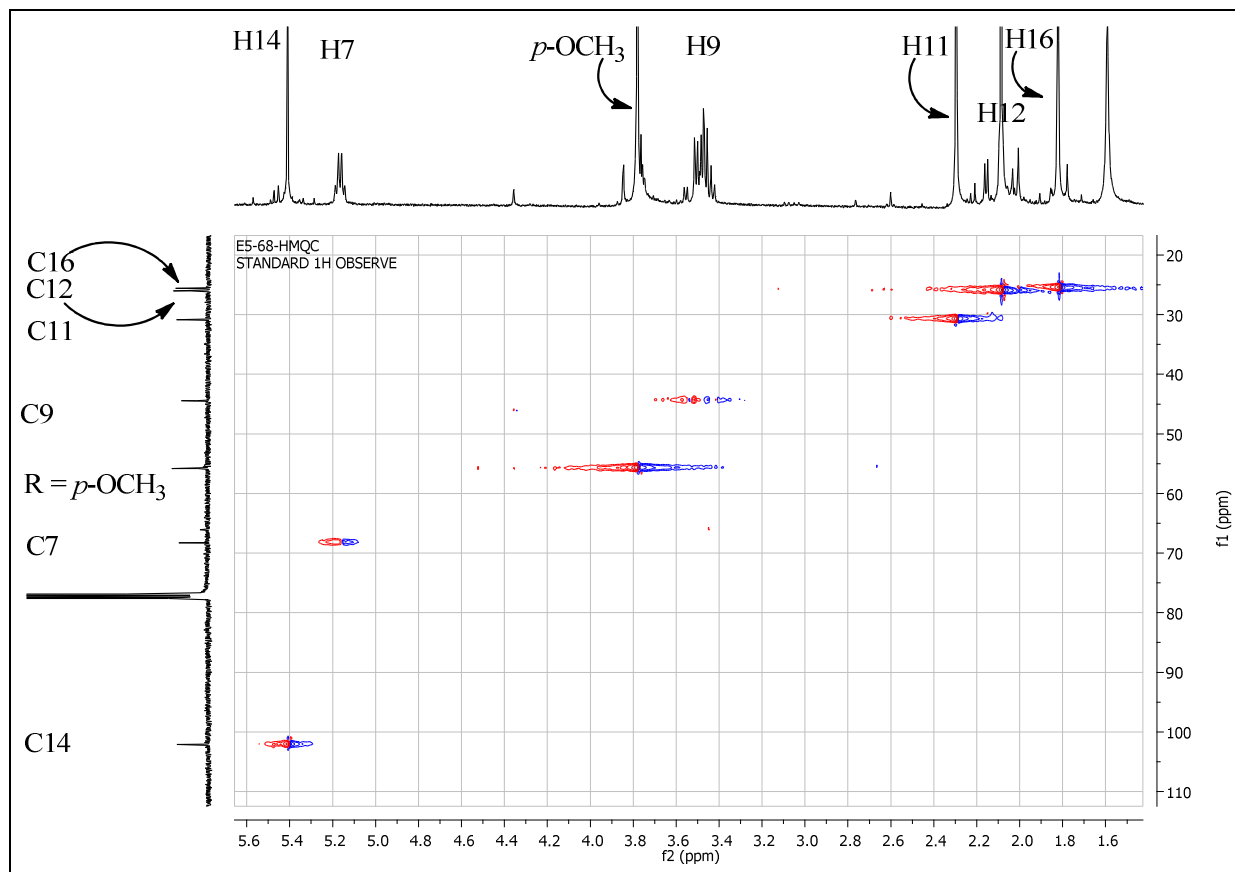


Ilustración 48: Espectro HMQC del complejo **5f**. Rango para ^1H $\delta = 5.6$ ppm – 1.4 ppm y para ^{13}C $\delta = 110$ – 20 ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

Además la estructura de los complejos también se ha confirmado con espectros de HMBC. Se ve claramente acoplamiento entre hidrógenos y carbonos de la piridina, con el enlace amina, el grupo acetónico con el carbono de la cetona y el H^8 . La estructura propuesta aquí coincide muy bien con resultados del RMN ^1H (ilustración 49).

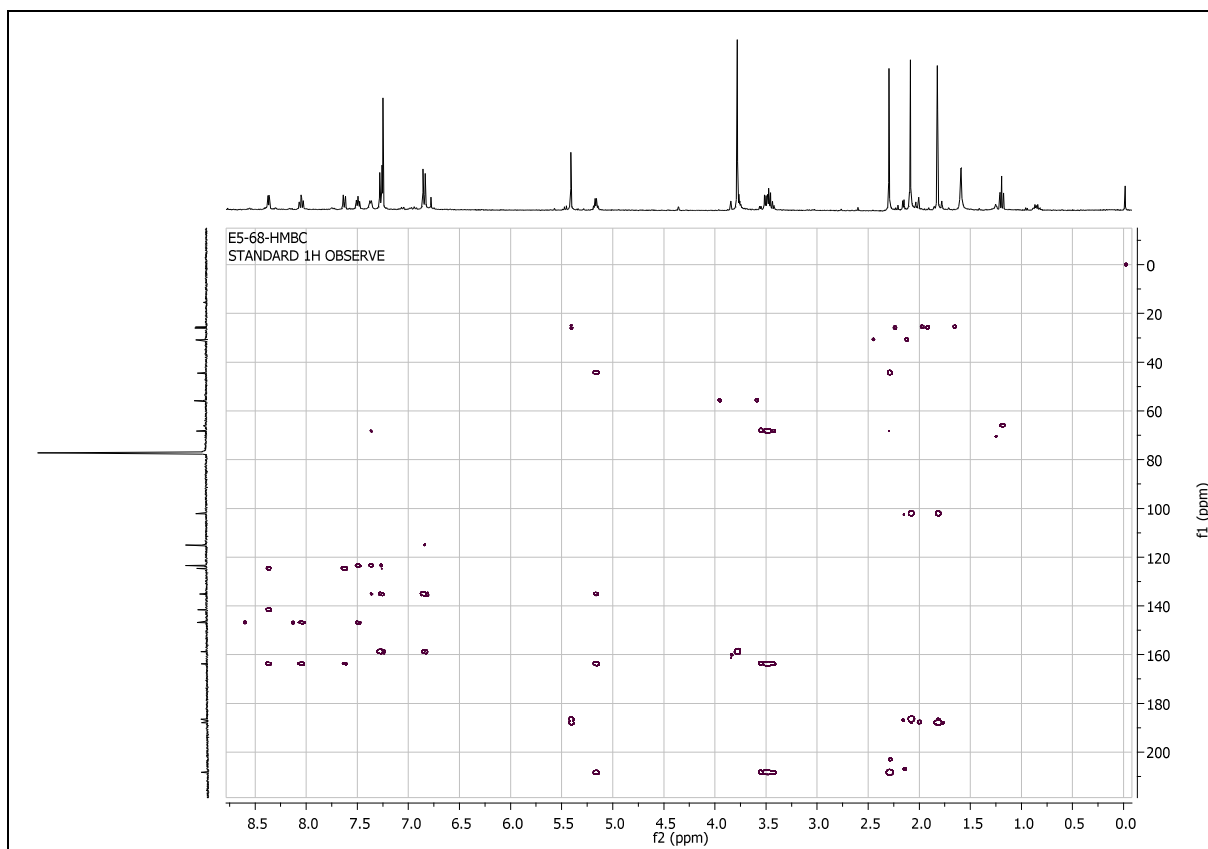


Ilustración 49: HMBC completo del compuesto **5f**. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

3.1.2 Espectros FT-IR de los complejos **5**

La ilustración 50 muestra un ejemplo del espectro del espectro FT-IR del complejo **5b**, la tabla 18, muestra los números de onda de los complejos **5**.

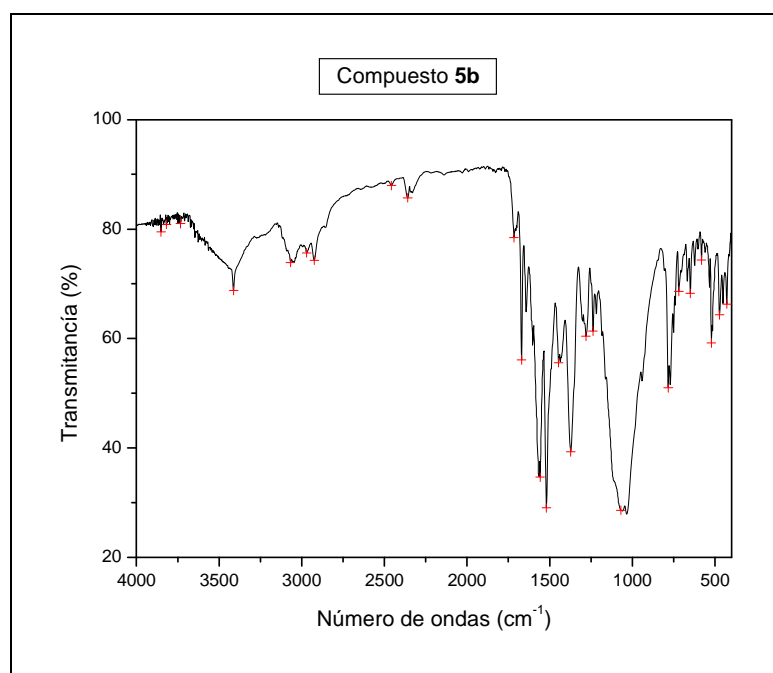


Ilustración 50: Ejemplo del espectro FT-IR del complejo: **5b** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O})$
5a	3388	3114 y 3033	2974 y 2924	1716
5b	3411	3068	2970 y 2924	1716
5f	3403	3084	2960, 2926 y 2841	1716
5g	3423	3003	2960, 2917 y 2867	1707

Tabla 18a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **5a** – **5g**.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C del anillo arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-C y C-O del acac})$	$\delta(\text{H}_3\text{C-C}=\text{O})$	$\delta(\text{CH}_3)$
5a	1610	1564, 1520 y 939	1427	1375
5b	1604	1558, 1520 y 941	1446	1373
5f	1613	1564, 1520 y 940	1444	1377
5g	1610	1564, 1520 y 939	1435	1371

Tabla 18b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **5a** – **5g**.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C-C H}_3 \text{ del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-C del acac})$	$\delta(\text{C-H del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$	$\tilde{\nu}(\text{C-N})$	$[\text{BF}_4]^-$	$\Phi(\text{para-sust anillo})$
5a	1277	1200	1165	1034	816
5b	1281	1198	1161	1032	
5f	1279	1201	1180	1032	835
5g	1292	1202	1171	1028	

Tabla 18c: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **5a** – **5g**.

Complejo	$\Phi(\text{orto-sust anillo})$	$\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3), \delta(\text{anillo acac-Pd})$ y $\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$	$\Phi(\text{CH}_3\text{-C(O)-C})$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$
5a		702	670	469
5b	719	704	667	472
5f		700	667	467
5g	766	702	658	471

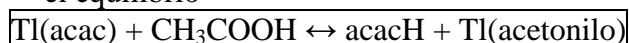
Tabla 18d: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **5a-5g**.

En los resultados del espectro FT-IR se ven claramente todas las bandas de vibración de los grupos funcionales, y entre ellas se pueden destacar la banda N-H entre 3423 cm^{-1} y 3388 cm^{-1} , la banda C=O en el entorno de $1712 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ y el $[\text{BF}_4]^-$ cerca de $1031 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de vibración están en total acuerdo con la estructura propuesta.

3.1.3 Mecanismo

Cuando las reacciones descritas en 3.1. (página 45) se llevan a cabo con la misma estequiometría (complejo:TlBF₄:Tl(acac), 1:2:2) pero sustituyendo el disolvente acetona por diclorometano se obtienen únicamente los complejos **3** de fórmula general [Pd(acac)(NN')][BF₄]. Ahora bien, cuando la relación estequiométrica es 1:1:1, usando acetona como disolvente también se obtienen los complejos **3**. Por lo tanto parece que la formación de los derivados **5** es el resultado de una reacción en la que participa el disolvente acetona pero también el exceso de Tl(I). Téngase en cuenta que por cada mol de complejo necesitamos dos Tl(I) para eliminar los dos cloruros y que la formación de **5** ocurre en acetona y con cuatro moles de Tl(I), es decir exceso sobre el estequiométrico. Resulta por tanto justificado proponer un mecanismo para intentar explicar las diferencias de comportamiento en función de las condiciones de la reacción. Como mecanismo de la reacción se propone un mecanismo de una reacción aldólica.^{92,93}

La formación de **5** a partir de **2** supone una “hidro-acetonilación” del enlace imina. De la revisión bibliográfica sólo hemos encontrado un antecedente de esa reacción⁹⁴ que no incluye detalle mecanístico alguno por lo que podemos intentar sugerir un mecanismo razonable. El resultado indica un ataque nucleofílico de anión acetono al carbono de la imina, pero teniendo en cuenta que la acetilacetona es un ácido débil (pK_a≈9) pero más fuerte que la acetona (pK_a = 26.5),^{95,96} el equilibrio



debe estar muy desplazado a la izquierda y no es razonable sugerir la desprotonación de la acetona como primer paso aunque sea lo más obvio. Una opción muy razonable es que la acetona experimente activación C-H mediante interacción con el paladio. Teniendo en cuenta el exceso de Tl(I) utilizado resulta oportuno aceptar la posibilidad de que en el medio de la reacción se generen especies dicatiónicas del tipo [Pd(NN')(solv)₂]²⁺ antes de producirse la sustitución a [Pd(NN')(acac)]⁺. Las especies dicatiónicas están sin duda más favorecidas en acetona que en diclorometano por el mayor carácter coordinante de la acetona. Al igual que los acuoines experimentan hidrólisis más fácilmente con cargas positivas elevadas, un dicatión de paladio es un especie altamente electrofílica que puede activar uno de los enlaces C-H en una de las acetonas coordinadas como se indica en el esquema adjunto.⁹⁷

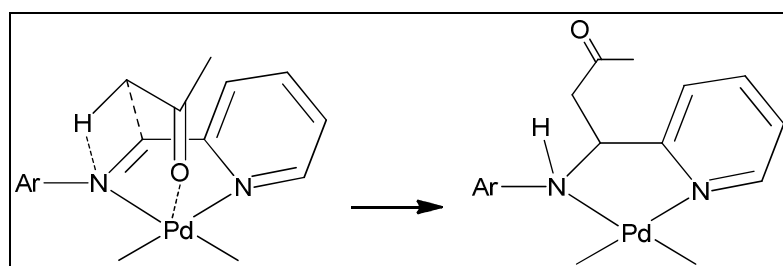


Ilustración 51: Propuesta de activación de C-H conducente a “hidro-acetonilación” de la imina de un modo concertado.

Hay que comentar aquí que en el caso de complejos imina análogos pero derivados de la 2-acetilpiridina, en la que sobre el átomo de carbono tenemos un grupo metilo, esta reacción no tiene lugar. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar un exceso de 4 veces de TlBF₄ y Tl(acac) con el complejo **11f** disuelto en acetona y solamente se ha obtenido el **12f**.

Para confirmar esta propuesta mecanística y ante la ausencia de otros ejemplos que el de Farington⁹⁴ de 1972 y el que en este trabajo describimos, en el grupo se trabaja actualmente intentando generalizar esta activación de acetona seguida de “hidro-cetonilación” a otras cetonas y otras iminas coordinadas o no a paladio o a otros metales en complejos altamente electrofílicos.

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos [Pd(acac)(C₅H₄NCH{NHAr}C(COCH₃)₂), **6**. Nuevos enlaces paladio-carbono.

Como una de las partes fundamentales de los objetivos de esta tesis, se ha explorado la reactividad de los complejos [PdCl₂(κ²-N~N')] (N~N' = 2-C₅H₄N-CH=N-Ar; Ar = 4-CH₃-C₆H₄, **2a**; 2-CH₃-C₆H₄, **2b**; 4-CH₃-OC₆H₄, **2f**; 4-CF₃C₆H₄, **2h**) y [Pd(acac)(NN')][BF₄] (NN' = 2-C₅H₄N-CH=N-Ar; Ar = 2,6-(CH₃)₂C₆H₃, **3c**; 2-*i*PrC₆H₄, **3d**; 2-CH₃-OC₆H₄, **3g**; 4-CF₃C₆H₄, **3h**) hacia el nucleófilo acetilacetato. Cuando los complejos **2a**, **2b**, **2f**, **2h**, **3c**, **3d** y **3g** reaccionan con una mezcla de 2,4-pentanediona y K^tBuO en relación molar 1:5:5 se obtuvo una nueva familia de compuestos, **6a-6d** (ilustraciones 52 y 53).



Ilustración 52: Síntesis de los complejos **6** con material de partida complejos **2**: Ar = C₆H₄-4-CH₃ (**6a**), C₆H₄-2-CH₃ (**6b**), C₆H₄-4-OCH₃ (**6f**), C₆H₄-4-CF₃ (**6h**).



Ilustración 53: Síntesis de los complejos **6** con material de partida complejos **3**: Ar = C₆H₄-2-CH₃ (**6b**), C₆H₃-2,6-(CH₃)₂ (**6c**), C₆H₄-2-CH(CH₃)₂ (**6d**), C₆H₄-2-OCH₃ (**6g**), C₆H₄-4-CF₃ (**6h**).

Estos compuestos han sido caracterizados por resonancia magnética nuclear y espectroscopia FT-IR. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

3.2.1 RMN ^1H de los complejos **6**

La ilustración 54 muestra el espectro del complejo **6a** y en la ilustración 55 se ha ampliado la zona entre $\delta = 9.0$ ppm y $\delta = 5.0$ ppm. En la tabla 19 se dan valores de desplazamientos químicos seleccionados de los complejos **6**.

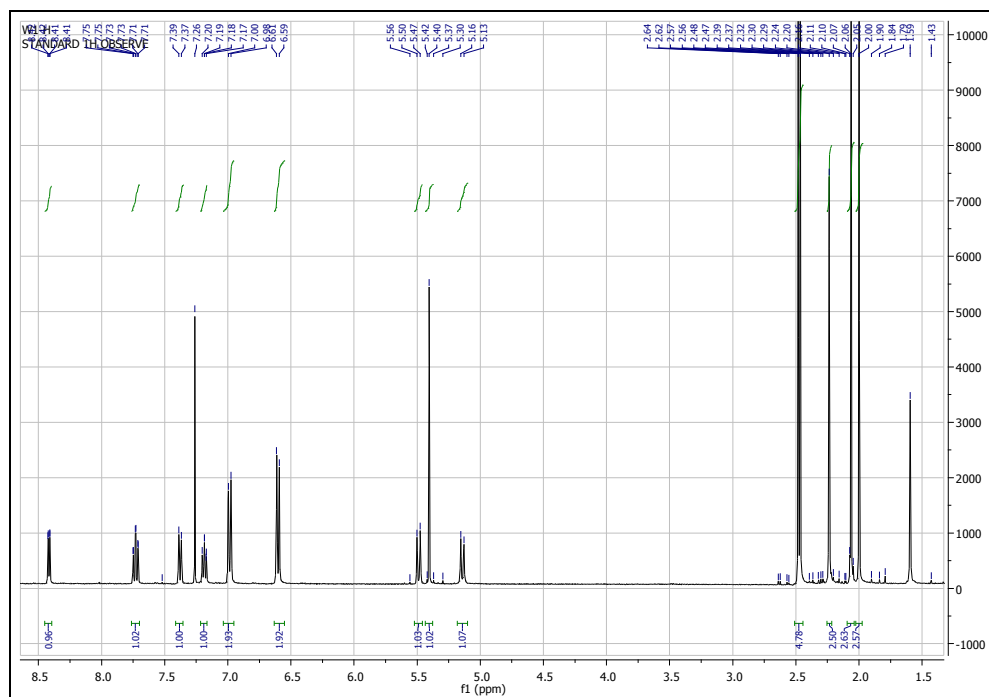


Ilustración 54: RMN ^1H del complejo **6a** en el rango $\delta = 8.5 - 1.4$ ppm, 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

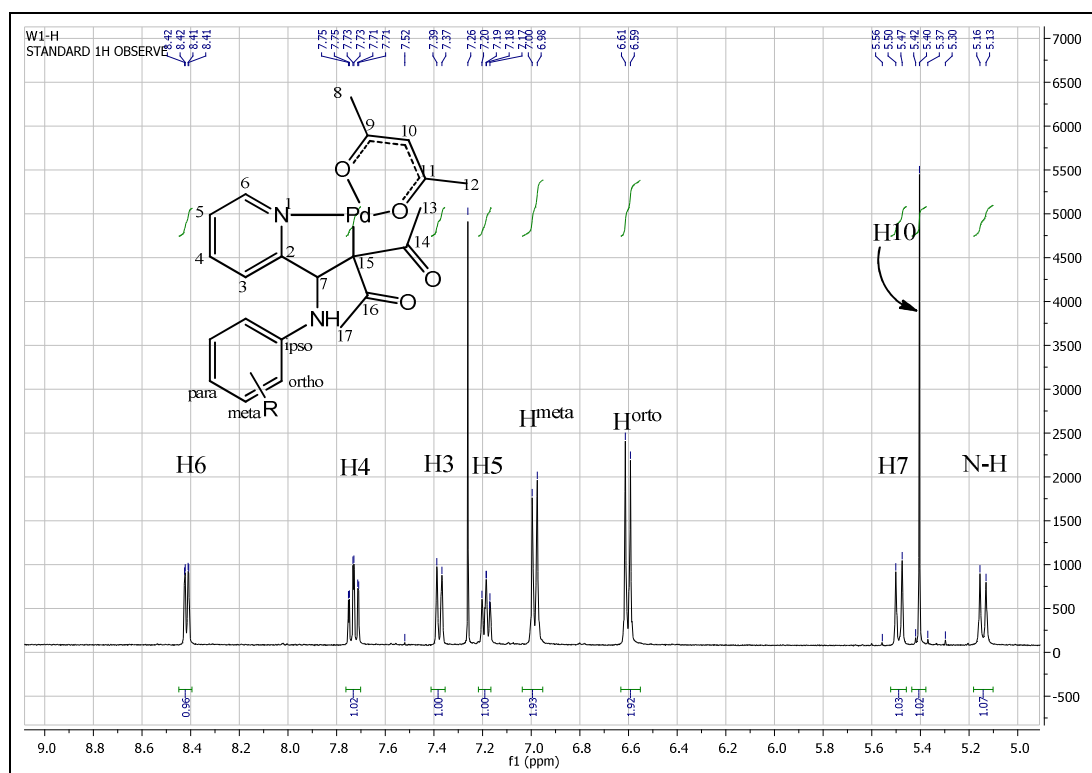


Ilustración 55: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **6a** en el rango $\delta = 9.0 - 5.0$ ppm, 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

Complejo	Disolvente	Piridina				Amina		β-O,O'-dicetona			γ-acac	
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	N-H	H ¹⁰	H ⁸	H ¹²	H ¹³	H ¹⁷
6a	CDCl ₃	7.37	7.73	7.19	8.41	5.48	5.14	5.41	2.06	2.00	2.48	2.46
6b	CDCl ₃	7.30	7.74	7.20	8.43	5.58	5.26	5.41	2.07	2.03	2.48	2.47
6c	CDCl ₃	7.32	7.74	7.19	8.43	5.77	5.58	5.42	2.08	2.02	2.51	2.51
6d	CDCl ₃	7.32	7.72	7.19	8.44	5.60	5.51	5.42	2.07	2.00	2.49	2.46
6f	CDCl ₃	7.42	7.74	7.19	8.41	5.41	5.01	5.40	2.06	2.00	2.46	2.45
6g	CDCl ₃	7.29	7.70	7.18	8.41	5.74	5.55	5.41	2.06	2.00	2.49	2.48
6h	CDCl ₃	7.29	7.76	7.22	8.45	5.61	5.61	5.42	2.07	2.01	2.49	2.49

Tabla 19: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ¹H de los complejos **6a** – **6h**. 400 MHz.

Hay muchas propiedades de los complejos que merecen la pena ser comentadas: La secuencia de los protones de la piridina es la misma que la observada en los complejos **2** y **3**: H⁶, H⁴, H³ y H⁵ desde campo más bajo a campo más alto en todos los casos. Pero se observa un desplazamiento a campo más alto en todos los protones de la piridina comparando con dichos compuestos (todo en CDCl₃):

δ(H⁶) **2a**: 9.40 ppm - **6a** 8.41 ppm - **3a** 8.60 ppm

δ(H⁴) **2a**: 8.15 ppm - **6a** 7.73 ppm - **3a** 8.46 ppm

δ(H³) **2a**: 7.90 ppm - **6a** 7.37 ppm - **3a** 8.24 ppm

δ(H⁵) **2a**: 7.71 ppm - **6a** 7.19 ppm - **3a** 7.99 ppm

En el H⁶ se observa un desplazamiento a campo más alto de 1 ppm que puede justificarse por la sustitución del *cis*-Cl por el ligando quelante O,O-β-dicetona. El desplazamiento a campo más alto de los otros protones es alrededor de δ ≈ 0.5 ppm, que puede atribuirse al cambio de la densidad de electrones por cambio del enlace imina a amina.

En la región entre δ = 5.8 y 5.0 ppm se observa en todos los complejos dos dobletes pertenecientes a C-H y N-H. El nitrógeno del ligando bidentado κ²-N~N ha sido sustituido por un carbono cuaternario que establece un enlace sigma con el metal resultando un auténtico compuesto organometálico con un ligando κ²-N~C. El átomo N-imina en el complejo de partida es ahora un átomo de nitrógeno amina. El C-H imínico (hibridización sp²) del material de partida [PdCl₂(NN')] muestra un singlete en el espectro RMN ¹H alrededor de δ ≈ 8.5 ppm. En los compuestos **6**, este átomo de hidrógeno está unido a un átomo de carbono sp³ amínico y cambió su desplazamiento químico a un campo más alto y por acoplamiento con un hidrógeno N-H se muestra como un doblete. Estos dos átomos de hidrógeno muestran un sistema de espines AB con ³J_{HH} entre 10.2 Hz y 9.9 Hz, constantes de acoplamiento que son bien visibles en un experimento COSY (ilustración 56). En el HMQC aparece un acoplamiento entre el H⁷ y un carbono, para el otro átomo de hidrógeno no aparece ningún acoplamiento por eso se considera ese como N-H (ilustración 57).

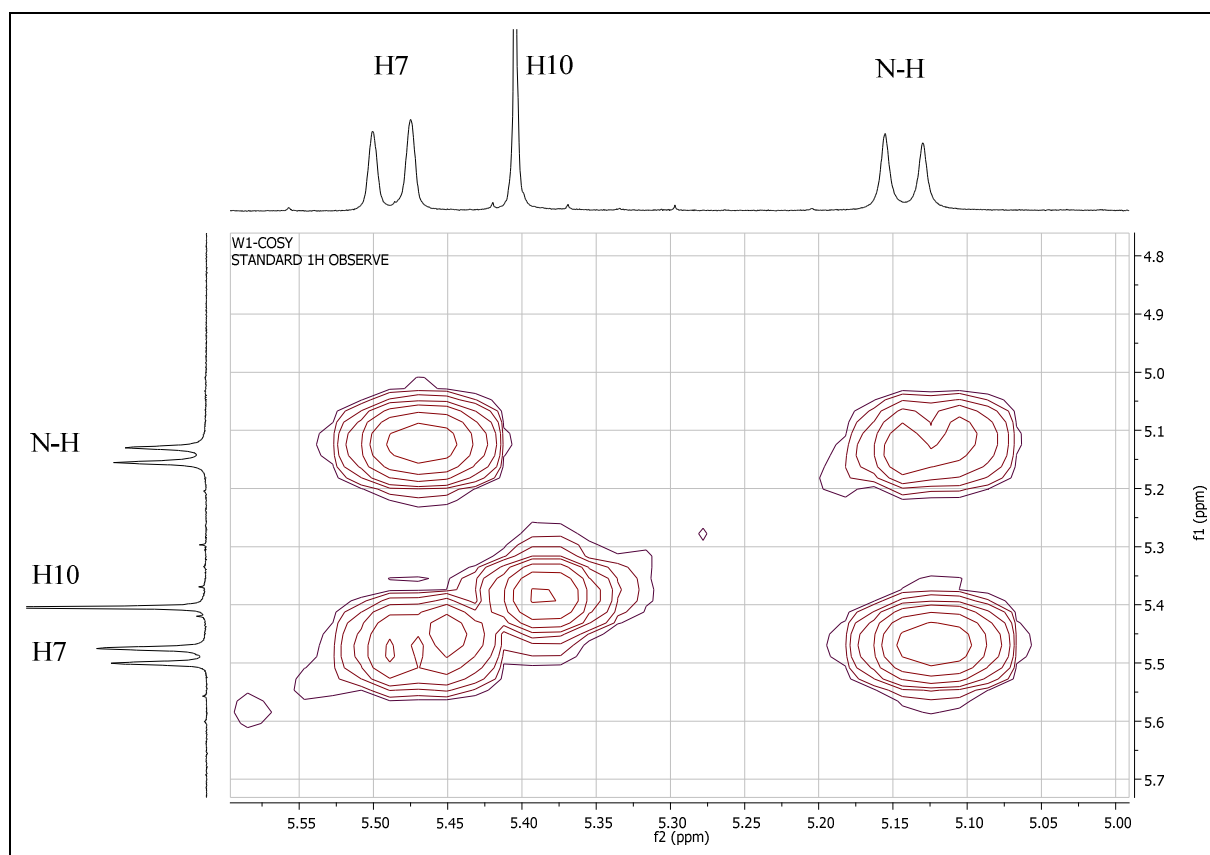


Ilustración 56: COSY **6a**, los protones H⁷ y N-H. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

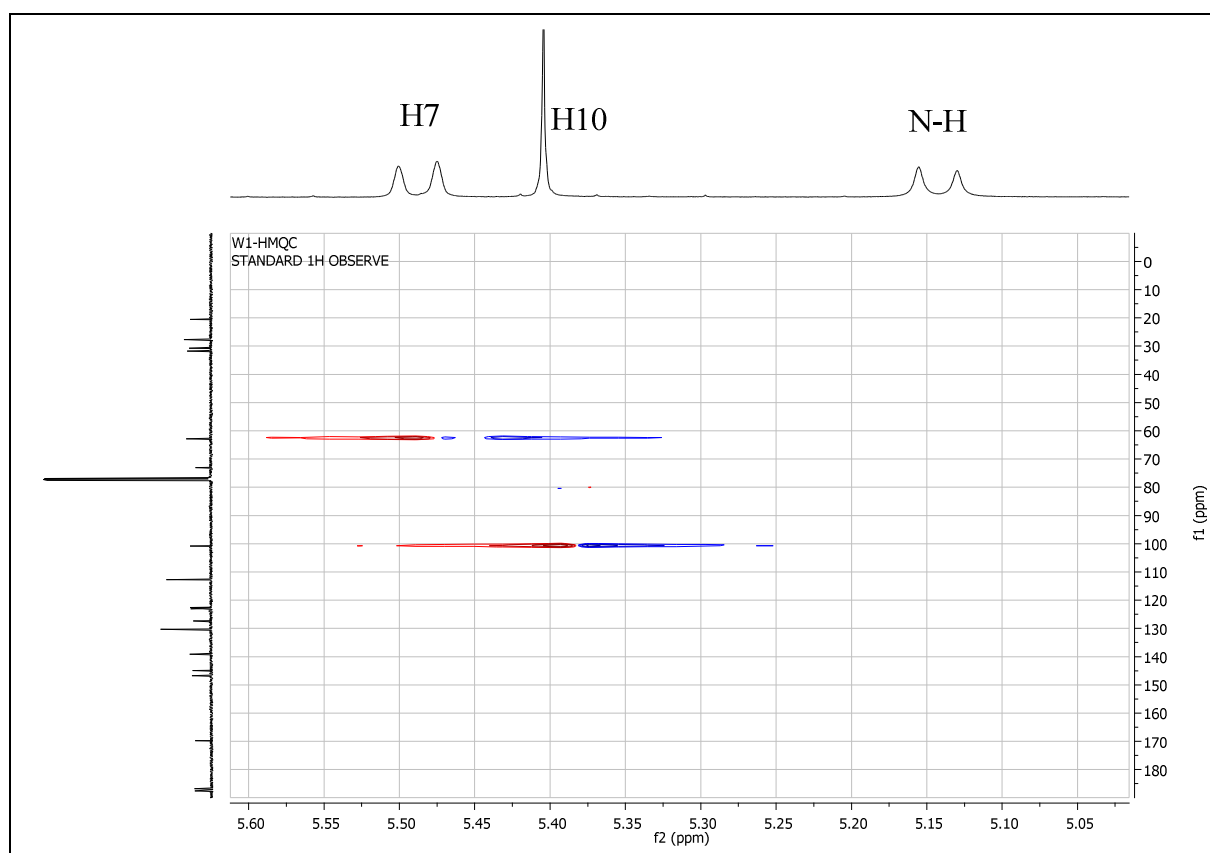


Ilustración 57: Espectro HMBC del compuesto **6a**. Se observa la ausencia del acoplamiento entre el protón $\delta = 5.14$ ppm y un carbono \rightarrow N-H. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

En el complejo **6h** surge un aspecto reseñable, los dos protones H⁷ y N-H no están bien separados y en su espectro de RMN ¹H tomado en un equipo de 300 MHz se colapsan aparecen como un pseudo-triplete con un valor de integral de 2 protones (ilustración 58a). Cuando se hace la medida en un equipo de 400 MHz se observa una mejor separación entre ambos protones (ilustración 58b)

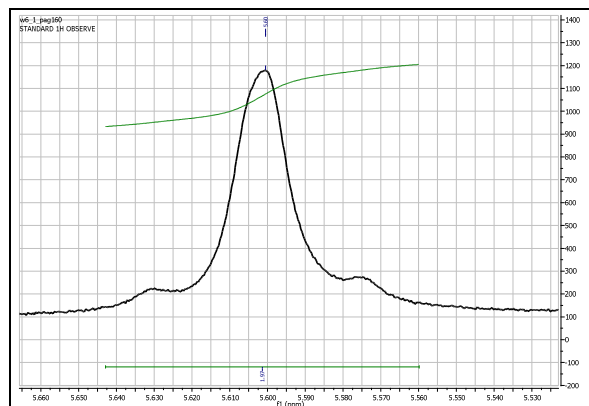


Ilustración 58a: Los dos protones H⁷ y N-H del compuesto **6h** aparecen como triplete en el espectro RMN ¹H de 300 MHz. Rango $\delta = 5.66 - 5.53$ ppm. CDCl₃. t.a.

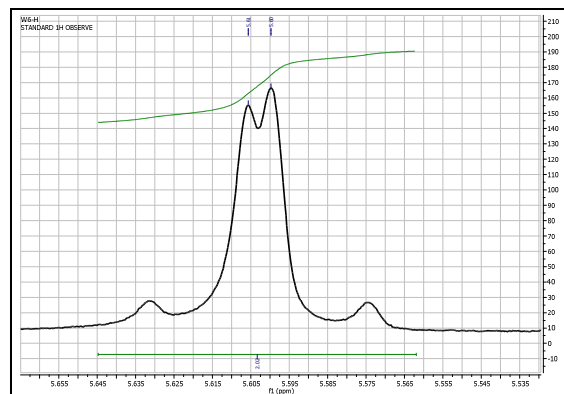


Ilustración 58b: En el espectro de **6h** de 400 MHz los dos protones se separaron mejor y se puede tener la idea de que son dos protones. Rango $\delta = 5.66 - 5.53$ ppm. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

El protón H-C (sp²) de los β -O,O-dicetonatos coordinados (H¹⁰) muestra un singlete alrededor de $\delta = 5.77$ y 5.41 ppm. Un experimento NOESY muestra, como se esperaba, la proximidad entre este átomo y los dos grupos metilo del dicetonato coordinado. En los espectros de los complejos **6** se observan en el rango que oscila entre $\delta \approx 2.5$ y 2.0 ppm cuatro singletes que integran tres protones cada uno (ilustración 59).

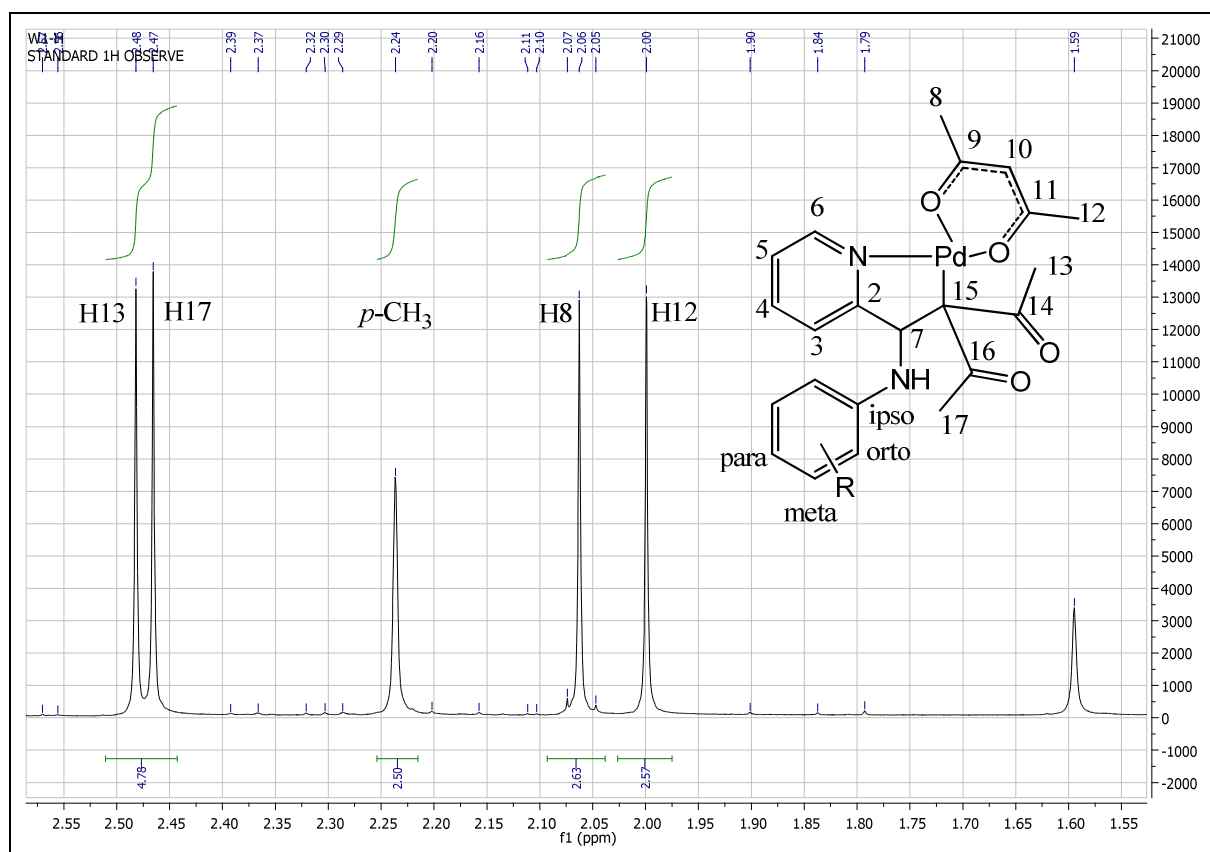


Ilustración 59: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **6a** en el rango $\delta = 2.6 - 1.6$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

Las señales de los metilos del ligando β -O,O-dicetonato son las que aparecen a campo alto (entre $\delta \approx 2.0$ ppm y $\delta \approx 2.1$ ppm). Un análisis de la fase de EXSY no mostró ningún cambio entre los grupos metilo, que es consistente con el comportamiento no dinámico en disolución.

Los otros dos metilos del grupo acetilacetonato unido a paladio a través del carbono tienen un desplazamiento químico a campo más bajo (entre $\delta = 2.45$ ppm y $\delta = 2.51$ ppm). La separación de las señales de los metilos del ligando O,O'- β -dicetonato quelante es mayor (diferencia en promedio $\delta = 0.06$ ppm) que la observada entre los metilos del fragmento dicetonato C-metalado (diferencia en promedio $\delta \approx 0.01$ ppm).

En los experimentos NOESY se observan conectividades a través del espacio entre los protones H^8 , H^{10} y H^{12} (ilustración 60) y conectividades a través del espacio entre los protones H^7 , H^{13} y H^{17} (ilustración 61).

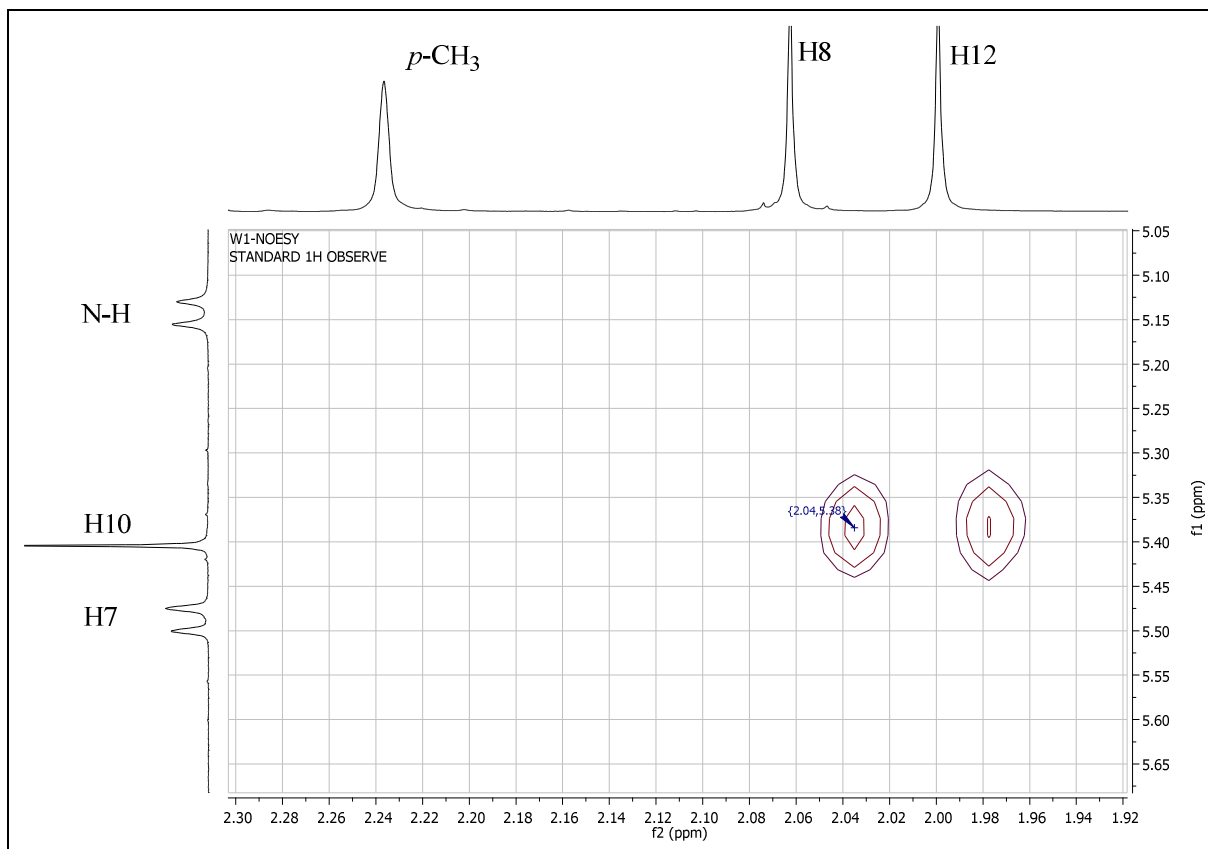


Ilustración 60: Espectro NOESY, efecto NOE entre H⁸, H¹⁰ y H¹². 400 MHz. CDCl₃. t.a.

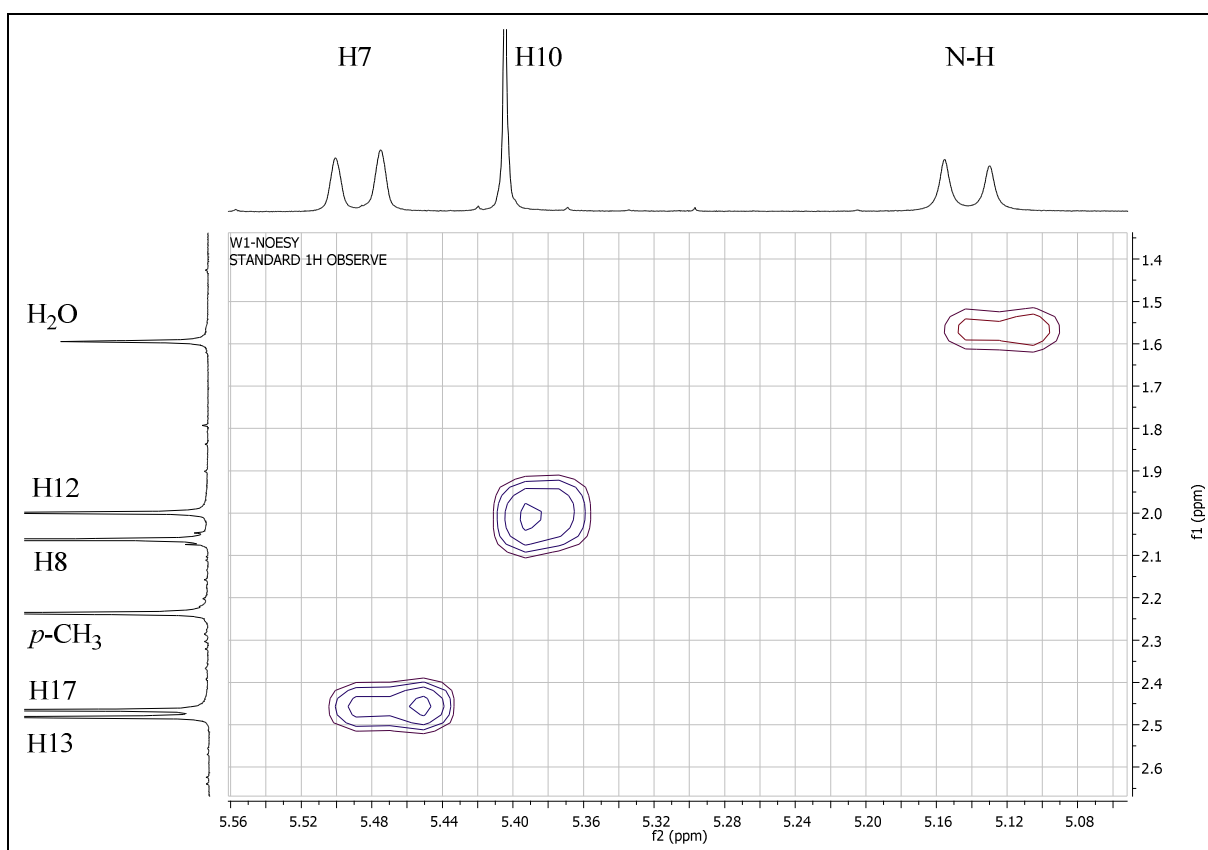


Ilustración 61: NOESY entre H¹⁰ y los metilos H⁸ y H¹². Además efecto NOE entre H⁷ y los metilos H¹³ y H¹⁷. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

La resolución de los espectros de RMN ^{13}C se llevó a cabo sin ningún problema con la ayuda de espectros de HMQC y HMBC. Como ejemplo se muestra el espectro de RMN ^{13}C de **6a** (ilustración 62). Los dos picos cerca de $\delta = 206$ ppm son de los carbonos carbonilos, los dos picos cerca de $\delta = 186$ ppm son los carbonilos de la β -O,O-dicetona, siguen los carbonos de la piridina y del resto aromático entre $\delta = 169$ y $\delta = 122$ ppm. Cerca de $\delta = 100$ ppm aparece el pico del C10 seguido por el carbono cuaternario C 15 cerca de $\delta = 73$ ppm. El C7 tiene su resonancia cerca de $\delta = 62$ ppm. Los cuatro metilos tienen sus desplazamientos químicos entre $\delta = 32$ ppm y $\delta = 27$ ppm. En el compuesto **6h** el ^{13}C del grupo CF_3 no es visible debido al acoplamiento a ^{19}F . Detalles se muestran en el 5 – sección experimental.

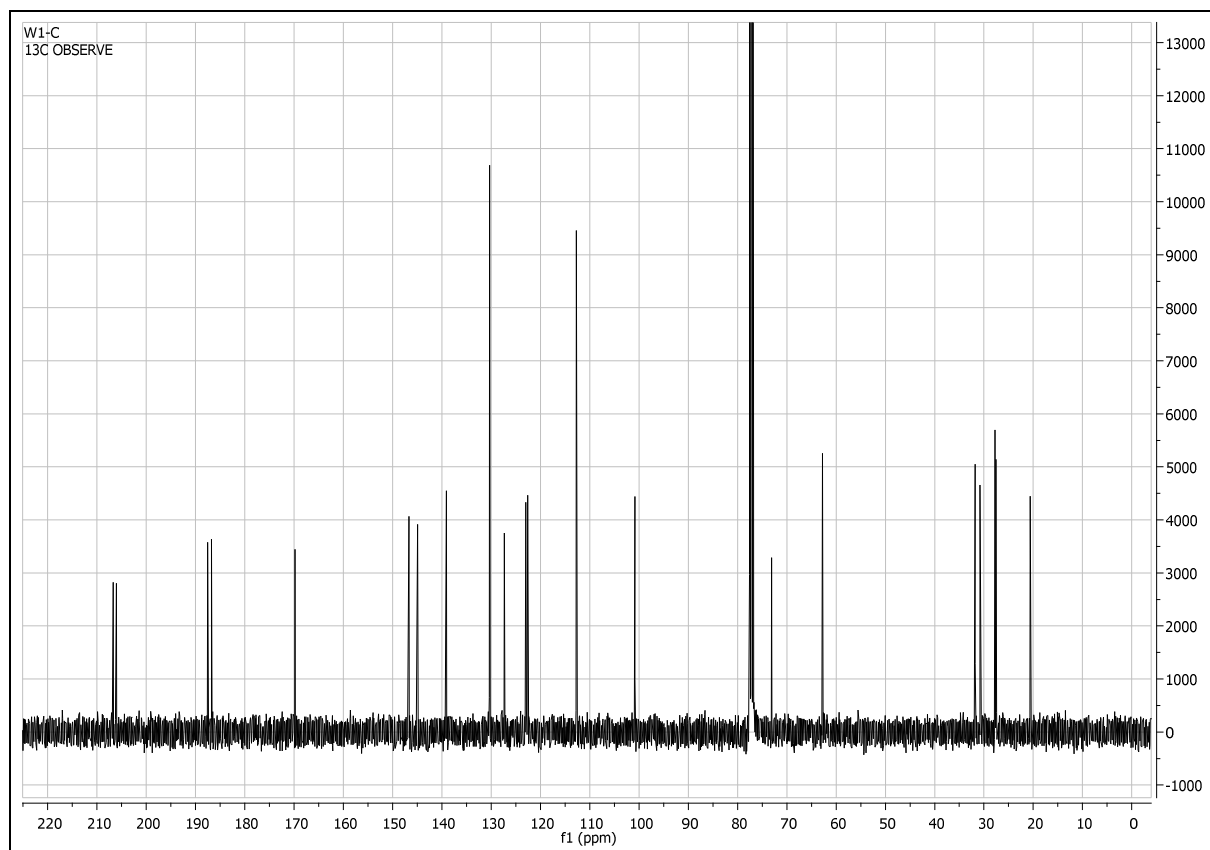


Ilustración 62: Espectro de RMN ^{13}C del complejo **6a**. 100.58 MHz. CDCl_3 . t.a.

3.2.2 Espectros FT-IR de los complejos **6**

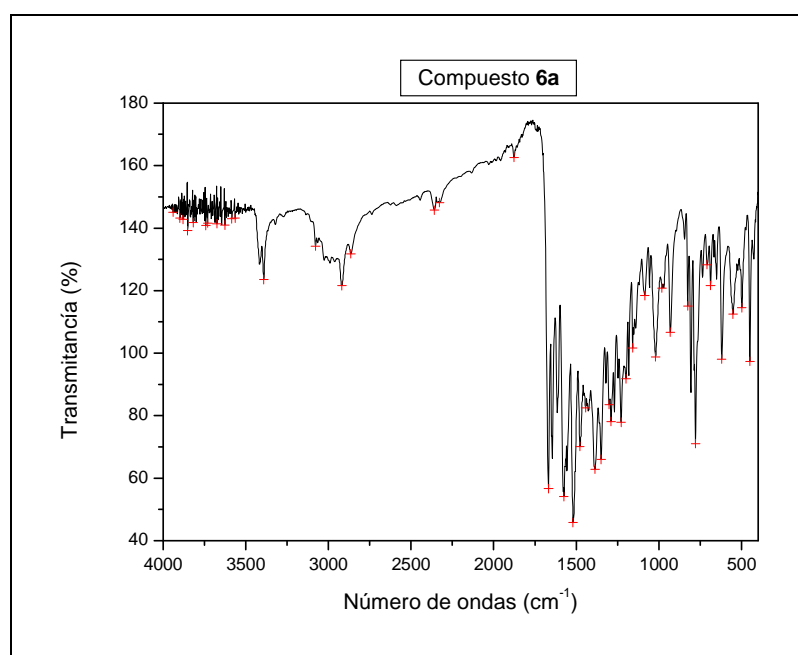


Ilustración 63: Espectro FT-IR de los Valores seleccionados de números de onda del compuesto **6a** en pastilla de KBr. Rango $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$.

En la ilustración 63 se muestra el espectro FT-IR del compuesto **6a**. Se ven claramente todas las bandas de los grupos funcionales, y entre ellas se pueden destacar la banda N-H entre 3435 cm^{-1} y 3354 cm^{-1} , la banda C=O en el entorno de $1666 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ y la vibración del enlace Pd-O cerca de $458 \pm 9\text{ cm}^{-1}$. En la tabla 20 se recogen algunas bandas de vibración de estos complejos.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C(=O)-CH}_3)$
6a	3415	3077, 3064 y 3025	2993, 2963, 2918 y 2864	1668
6b	3411	3100, 3068 y 3032	2991, 2972 y 2924	1668
6c	3428	3101, 3076 y 3026	2976, 2918 y 2867	1671
6d	3435	3064 y 3031	2958, 2920 y 2870	1668
6f	3354	3076 y 3030	2997, 2974, 2923 y 2833	1662
6g	3396	3100, 3074 y 3026	2962, 2920 y 2852	1672
6h	3411	3078 y 3035	2992, 2966 y 2920	1660

Tabla 20a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **6a – 6h**.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C=C del anillo arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-C})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-O del acac})$	$\delta(\text{C-H})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-C})$
6a	1616 y 1505	1576, 1553, 1520 y 931	1426
6b	1603 y 1504	1568, 1554, 1520 y 933	1431
6c	1607 y 1504	1574, 1520 y 937	1415
6d	1600 y 1504	1574, 1553, 1517 y 935	1428
6f	1610 y 1493	1568, 1556, 1514 y 939	1408
6g	1598 y 1500	1574, 1520 y 935	1415
6h	1616 y 1519	1581, 1533, 1520 y 931	1419

Tabla 20b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **6a – 6h**.

Compuesto	$\delta(\text{CH}_3)$	$\tilde{\nu}(\text{C-C H}_3 \text{ del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-C del acac})$	$\delta(\text{C-H del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$	$\rho(\text{CH}_3\text{-acac})$	$\tilde{\nu}(\text{C-N})$
6a	1387	1290	1199	1020	1145
6b	1379	1294	1208	1026	1146
6c	1383	1277	1201	1039	1159
6d	1385	1288	1201	1028	1139
6f	1381	1289	1202	1036	1151
6g	1381	1288	1200	1026	1156
6h	1387	1289	1201	1024	1136

Tabla 20c: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **6a** – **6h**.

Compuesto	$\Phi(\textit{para}\text{-sust anillo})$	$\Phi(\textit{orto}\text{-sust anillo})$	$\Phi(2,6\text{-sust anillo})$
6a	844, 825 y 807		
6b		776 y 750	
6c		779, 756 y 732	
6d			775 y 748
6f	827 y 818		
6g		777 y 756	
6h	829		

Tabla 20d: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **6a** – **6h**.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3)$, $\delta(\text{anillo acac-Pd})$ y $\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$	$\Phi(\text{CH}_3\text{-C(O)-C})$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$
6a	710	687	449
6b	712	686	451
6c	702	677	467
6d	708	688	453
6f	712	685	465 y 449
6g	703	677	465 y 451
6h	714	687	449

Tabla 20e: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **6a** – **6h**.

3.2.3 Caracterización cristalográfica de los complejos **6**

La estructura molecular en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X para los compuestos **6b**, **6c**, **6d**, **6f** y **6h**. Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X mediante difusión de hexano (éter) sobre las soluciones de estos compuestos en cloruro de metileno. Los espectros RMN ¹H están en consonancia con la estructura cristalina determinada. En la tabla 22 se muestra un resumen de datos cristalográficos seleccionados para los cristales de estos compuestos.

	6b	6c	6d
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄ Pd	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ Pd	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄ Pd
Peso molecular	500.89 g/mol	514.88 g/mol	528.95 g/mol
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbica	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	Pbca	Cc
a	12.7189 Å	9.1492 Å	13.7801 Å
b	14.9862 Å	18.2464 Å	15.5736 Å
c	12.2067 Å	28.128 Å	12.0716 Å
α	90.00°	90.00°	90.00°
β	103.97°	90.00°	105.866°
γ	90.00°	90.00°	90.00°
Volume	2257.9 Å ³	4695.7 Å ³	2491.9 Å ³
Z	4	8	4
Reflexiones recogidas	10853	43081	12158
Reflexiones independientes	3964	4132	4402
Reflexiones con I>2σ	3896	3631	3532
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0182 y wR ₂ = 0.0443	R ₁ = 0.1146 y wR ₂ = 0.1828	R ₁ = 0.0614 y wR ₂ = 0.0876
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0178 y wR ₂ = 0.0441	R ₁ = 0.1013 y wR ₂ = 0.1772	R ₁ = 0.0446 y wR ₂ = 0.0823
Bondad de ajuste (F ²)	S = 1.068	S = 1.341	S = 0.981

Tabla 21a: Parámetros seleccionados de los cristales de los compuestos **6b**, **6c** y **6d**.

	6f	6h
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₅ Pd	C ₂₃ H ₃₂ F ₃ N ₂ O ₃ Pd
Peso molecular	516.86 g/mol	547.91 g/mol
Sistema cristalino	Ortorrónica	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1
a	8.5844 Å	8.820 Å
b	15.992 Å	12.539 Å
c	16.353 Å	13.702 Å
α	90.00°	65.437°
β	90.00°	85.242°
γ	90.00°	78.420°
Volume	2244.9 Å ³	1350.2 Å ³
Z	4	2
Reflexiones recogidas	21994	8957
Reflexiones independientes	3940	6856
Reflexiones con I>2σ	3766	3749
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0337 y wR ₂ = 0.0724	R ₁ = 0.0897 y wR ₂ = 0.1177
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0315 y wR ₂ = 0.0715	R ₁ = 0.0498 y wR ₂ = 0.0961
Bondad de ajuste (F ²)	S = 1.079	S = 0.584

Tabla 21b: Parámetros seleccionados de los cristales de los compuestos **6f** y **6h**.

Los compuestos cristalizan en celdas cristalinas diferentes. Los complejos **6b** y **6d** cristalizan en un sistema monoclinico con el grupo espacial Cc mientras que **6c** y **6f** cristalizan en un sistema ortorrónica donde **6c** tiene un grupo espacial Pbca y **6f** un grupo espacial de P2₁2₁2₁. Por último **6h** cristaliza en un sistema triclínico con un grupo espacial P1. Los valores del R₁ finales son buenos. Se considera los valores R_{final} < 0.05 como bueno y R_{final} < 0.03 como excelente. Solo el cristal de **6c** no alcanza valores buenos para R_{final}.

La estructura molecular del complejo **6h** se muestra en la ilustración 64. La numeración de los átomos generada por el programa de refinado de los cristales no coincide con la que se está utilizando en el trabajo. Las ilustraciones 64 y 65 permiten establecer la comparación entre ambas numeraciones.

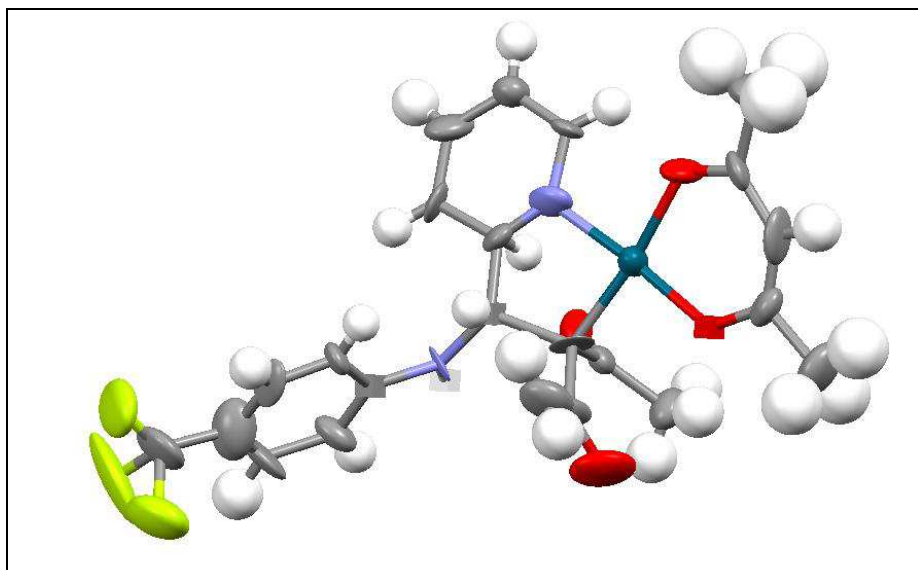


Ilustración 64: Estructura molecular del complejo **6h**. Para facilitar la visualización, se han omitido los átomos de hidrógeno. Los elipsoides térmicos se muestran con una probabilidad del 30%.

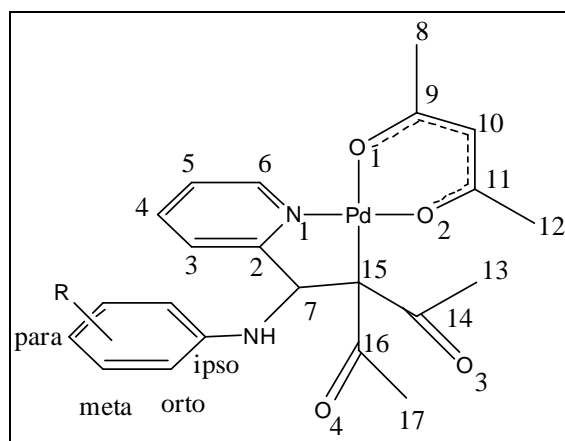


Ilustración 65: Numeración de átomos en complejos **6**. Nótese que esta numeración es diferente de la presentada en el etiquetaje de átomos en la resolución estructural.

Las estructuras de los complejos **6b**, **6c**, **6d**, **6f** y **6h** se muestran en el apartado 6 – estructuras cristalinas.

La característica estructural más destacable es que un acetilacetato está coordinado al átomo de paladio de la forma tradicional del quelante enol y el fragmento acetilacetato del otro ligando se encuentra coordinado al átomo de paladio por medio de su γ -C, quedando de esta forma como un carbono cuaternario. En estos compuestos aparece un centro quiral en el átomo de carbono C7, sin embargo no hay control de la estereoquímica de la reacción ya que el carbono del grupo imina es plano, no habiendo ningún impedimento estructural que favorezca un enantiómero frente al otro.

Para los complejos **6b**, **6d** y **6f** la estructura cristalina contiene solamente el enantiómero *R* de *S/R*, mientras que para el complejo **6c** se encuentra únicamente el isómero *S* de *S/R*. En el complejo **6h** se encuentran los dos isómeros *R* y *S* en la misma celda unidad.

En las tablas 22, 23 y 25 se recogen valores seleccionados para las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión respectivamente de los complejos **6b**, **6c**, **6d**, **6f** y **6h**.

Longitudes de enlace (Å)	6b	6c	6d
Pd-O1	2.0476 (± 0.0024)	2.0716 (± 0.0070)	2.0395 (± 0.0052)
Pd-O2	1.9958 (± 0.0033)	1.9936 (± 0.0075)	2.0240 (± 0.0068)
Pd-C 15	2.0706 (± 0.0030)	2.0740 (± 0.0096)	2.0823 (± 0.0058)
Pd-N1	1.9937 (± 0.0031)	2.0068 (± 0.0084)	1.9693 (± 0.0078)
C9-O1	1.2831 (± 0.0051)	1.2396 (± 0.0133)	1.2780 (± 0.0103)
C11-O2	1.2783 (± 0.0047)	1.2737 (± 0.0145)	1.2846 (± 0.0095)
C14-O3	1.2210 (± 0.0047)	1.2030 (± 0.0150)	1.2286 (± 0.0091)
C16-O4	1.2175 (± 0.0054)	1.2180 (± 0.0138)	1.2400 (± 0.0092)
C9-C10	1.3955 (± 0.0072)	1.3934 (± 0.0182)	1.4005 (± 0.0074)
C10-C11	1.3782 (± 0.0068)	1.3981 (± 0.0184)	1.4175 (± 0.0068)
C14-C15	1.4939 (± 0.0048)	1.4931 (± 0.0145)	1.4782 (± 0.0126)
C15-C16	1.4663 (± 0.0059)	1.5052 (± 0.0157)	1.4668 (± 0.0116)

Tabla 22a: Distancias de enlace (Å) seleccionadas de las estructuras cristalinas de los complejos **6**.

Longitudes de enlace (Å)	6f	6h
Pd-O1	2.0458 (± 0.0034)	1.9702 (± 0.0133)
Pd-O2	2.0091 (± 0.0032)	2.0227 (± 0.0141)
Pd-C 15	2.0674 (± 0.0047)	2.0981 (± 0.0186)
Pd-N1	1.9977 (± 0.0040)	1.9996 (± 0.0119)
C9-O1	1.2674 (± 0.0059)	1.3599 (± 0.0183)
C11-O2	1.2757 (± 0.0058)	1.3589 (± 0.0200)
C14-O3	1.2464 (± 0.0059)	1.2318 (± 0.0198)
C16-O4	1.2261 (± 0.0062)	1.0246 (± 0.0204)
C9-C10	1.4674 (± 0.0287)	1.3398 (± 0.0135)
C10-C11	1.4220 (± 0.0263)	1.3985 (± 0.0129)
C14-C15	1.4908 (± 0.0072)	1.4105 (± 0.0254)
C15-C16	1.4818 (± 0.0065)	1.4906 (± 0.0229)

Tabla 22b: Distancias de enlace (Å) seleccionadas de las estructuras cristalinas de los complejos **6**.

Gran parte de las distancias entre los átomos están dentro de los valores habituales encontrados en la bibliografía. Los enlaces de Pd-N1 están entre 1.9693 (± 0.0078) Å y 2.0068 (± 0.0084) Å y están de acuerdo con otros enlaces de Pd-N.^{87,88} Los enlaces Pd-O1 y Pd-O2 están entre 1.9958 (± 0.0033) Å y 2.0716 (± 0.0070) Å, concordantes con otros enlaces Pd-O observados en cristales parecidos.⁹⁸ Las distancias de los enlaces de Pd1-C 15 (γ -acac) oscilan entre 2.0674 (± 0.0047) Å y 2.0981 (± 0.0186) Å. Los valores están en consonancia con otros enlaces Pd-C (γ -C del grupo acetilacetato) de ligandos que actúan como monodentados. Horike muestra un ejemplo del enlace Pd-C (ligando monodentado) de 2.114 Å y da ejemplos de otros enlaces Pd-C cuales oscilan entre 2.19 Å y 1.948 Å.⁹⁸⁻¹⁰¹ Los enlaces C9-O1 y C11-O2 coinciden bien con valores de Horike, él informa para su complejo de valores de 1.27 Å y 1.28 Å.¹⁰⁰ Una excepción son los valores del compuesto **6h**, debido al alto valor del factor de refinamiento ($R = 0.0897$, ver tabla 21). Los enlaces C14-O3 y C16-O4 coinciden muy bien con valores usuales que da la bibliografía para un enlace C=O (por ejemplo Riedel¹⁰²: C=O 1.20 Å). Los enlaces C14-C 15 y C 15-C16 coinciden muy bien con los valores que obtuvo Horike para su complejo con el acetilacetato- κ -C. Como se podía esperar, las distancias C9-10 y C10-C11 son apreciablemente más cortas que las distancias C14-C15 y C15-C16.

Ángulos de enlace (°)	6b	6c	6d
O1-Pd-O2	93.73 (±0.14)	92.48 (±0.31)	93.29 (±0.24)
O2-Pd-C 15	92.30 (±0.14)	93.07 (±0.35)	92.08 (±0.29)
C 15-Pd-N1	82.31 (±0.16)	82.53 (±0.34)	82.79 (±0.32)
N1-Pd-O1	91.65 (±0.15)	91.92 (±0.31)	91.84 (±0.27)
O1-Pd-C 15	173.94 (±0.13)	174.45 (±0.34)	174.62 (±0.29)
O2-Pd-N1	174.51 (±0.17)	175.42 (±0.33)	174.68 (±0.34)

Tabla 23a: Ángulos de enlace (°) seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos **6**.

Ángulos de enlace (°)	6f	6h
O1-Pd-O2	92.99 (±0.14)	91.02 (±0.52)
O2-Pd-C 15	92.77 (±0.16)	94.56 (±0.65)
C 15-Pd-N1	81.80 (±0.18)	82.58 (±0.63)
N1-Pd-O1	92.51 (±0.15)	92.09 (±0.54)
O1-Pd-C 15	173.95 (±0.17)	173.53 (±0.75)
O2-Pd-N1	174.27 (±0.15)	175.03 (±0.58)

Tabla 23b: Ángulos de enlace (°) seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos **6**.

Para los complejos **6b**, **6c**, **6d**, **6f** y **6h**, el ligando bidentado quelato κ -C, κ -N se une al metal a través del dador de piridilo N1 y un enlace σ del átomo de carbono cuaternario C 15 formando un anillo quelato de cinco miembros. El ángulo de mordedura de la unidad C 15-Pd-N1 está entre $81.80 (\pm 0.18)^\circ$ y $82.79 (\pm 0.32)^\circ$ que es una clara desviación del ángulo recto de 90° que se espera para un átomo central de paladio. Este ángulo pequeño es un resultado de restricciones estéricas del ligando quelante y es parecido a ángulos de mordedura de complejos de piridina-amina [$(81.98^\circ)^{103}$ y $(80.82^\circ)^{104}$]. Los otros tres ángulos en los cinco complejos son, en general, mayores que 90° . Los valores oscilan entre $91.65 (\pm 0.15)^\circ$ para el ángulo N1-Pd-O1 en complejo **6b** y $93.73 (\pm 0.14)^\circ$ para el ángulo O1-Pd-O2 en caso del compuesto **6b**.

La coordinación del átomo de paladio es plana cuadrada, sin embargo, el átomo de paladio está un poco fuera del plano, dado que los ángulos entre los átomos O1-Pd-C 15 oscilan entre $173.53 (\pm 0.75)^\circ$ (**6h**) y $174.62 (\pm 0.29)^\circ$ (**6d**) y los ángulos entre los átomos O2-Pd-N1 oscilan entre $174.27 (\pm 0.15)^\circ$ (**6f**) y $175.42 (\pm 0.33)^\circ$ (**6c**). La desviación del plano de paladio se ha determinado manualmente en el programa Mercury midiendo la distancia que existe entre el átomo de paladio y el plano definido por los cuatro átomos coordinados a él (tabla 24).¹⁰⁵

	6b	6c	6d	6f	6h
desv. (Å)	0.013	0.008	0.018	0.07	0.022

Tabla 24: Desviación de la planaridad en la coordinación del átomo de paladio.

La desviación de la planaridad en la coordinación del átomo de paladio de un plano ideal está entre 0.008 \AA (**6c**) y 0.022 \AA (**6h**). La distorsión de la geometría plana es pequeña, pero podría describirse como algo parecido a una pirámide de base cuadrada con el átomo metálico en la cúspide. Sin embargo, la coordinación de los átomos conectados al paladio para los compuestos **6b**, **6c** y **6d** es más plana porque los ángulos de torsión O3-O4-N1-C14 son 0.23° (complejo **6b**) y 0.86° (complejo **6c**).

La geometría del átomo N piridínico es plana triangular, de acuerdo con la hibridación sp^2 (la suma de los ángulos del nitrógeno es 360°). Las longitudes de enlace de acetilacetato muestran valores que son consistentes con la deslocalización de la densidad electrónica π .

Ángulos de torsión (°)	6b (S)	6c (R)	6d (S)	6f (S)	6h (R)	6h (S)
N1-Pd-C 15-C7	31.56	-29.15	32.2	33.48	-21.56	31.94
Pd-C 15-C7-C2	-43.06	40.22	-44.79	-43.86	34.49	-42.80
C 15-C7-C2-N1	34.52	-32.16	37.02	33	-34.87	32.31
C7-C2-N1-Pd	-6.69	6.07	-7.86	-3.46	17.44	-1.28
plano del paladio- plano del acetilacetato- κ^2 -O,O	5.18	1.35	8.22	8.36	7.73	5.98
plano del paladio- plano de la piridina	19.07	17.34	18.42	17.51	16.86	16.06
plano de la piridina- plano del acetilacetato- κ^2 -O,O	22.01	17.55	22.72	11.90	23.86	20.52

Tabla 25: Ángulos de torsión (°) seleccionados para los complejos **6b**, **6c**, **6d**, **6f** y **6h**.

Los diferentes signos para ángulos análogos proceden de los diferentes enantiómeros de los cristales por culpa del centro quiral en C7. Se han recogido los valores proporcionados por el programa Mercury.¹⁰⁵

Los anillos de la piridina y del acetilacetato- κ^2 -O,O son casi paralelos al plano de coordinación del paladio, el ángulo diedro se mide manualmente con ayuda del programa Mercury.¹⁰⁵ Los ángulos diedros entre el plano del paladio y el plano del acetilacetato oscilan entre 1.35° (**6c**) y 8.36° (**6f**). En relación con el plano del paladio y el plano del anillo de la piridina los valores oscilan entre 16.06° (**6h**) y 18.42° (**6d**).

El plano de la piridina y el plano del acetilacetato- κ^2 O,O' tienen un ángulo diedro entre 11.90° (**6f**) y 23.86° (**6h**).

La no equivalencia de los cuatro grupos metilo de los β -dicetonatos, O,O-coordinado y C-coordinado, que se encuentran en disolución está de acuerdo con la estructura que se ha encontrado en estado sólido, donde los cuatro grupos de metilos presentan un ambiente químico diferente.

3.2.4 Mecanismo propuesto para la formación de los complejos **6**

3.2.4.1 Efectos del disolvente:

En una revisión, Olivier, Harrowfield y Ziesse³⁵ (y las referencias allí incluidas) describen que 2,4-pentanodiona es una molécula tautomérica, que existe como mezcla de las formas de dicetona y ceto-enol. La posición del equilibrio entre las dos formas en una disolución depende de forma significativa de la polaridad del disolvente. Para la constante de equilibrio $K = [\text{ceto-enol}] / [\text{dicetona}]$ dan los siguientes valores:

Solvente	K	Polaridad ¹⁰⁶
Ciclohexano	42	0.006
Tolueno	10	0.099
THF	7	0.207
DMSO	2	0.444
H ₂ O	0.2	1

Tabla 26: Relación entre la constante de equilibrio (ceto-enol/dicetona) de la 2,4-pentanodiona con la polaridad de los disolventes.

Dado que no se proporciona el valor de K para el diclorometano, se hizo una estimación en función de la polaridad de los disolventes (siendo conscientes de que se pueden despreciar otros posibles factores). Para ello se procedió a determinar la curva de ajuste entre K y la polaridad con el programa Origin 8.0, y a partir de esa curva se estimó el valor de K en diclorometano.

Se hizo el “ajuste exponencial” usando el modelo “asymptotic1” con la ecuación:

$y = a - b * c^x$ resultando en los valores

a = 79,10339 (error 56,9762)

b = -996,55303 (error 111,07205)

c = 0,63339 (error 0,08904)

Reduced X² 7187,54883

Adj. R² 0,95459

La tabla de la polaridad muestra para diclorometano un valor de 0.309.¹⁰⁶ Calculando con ese valor la constante de equilibrio se obtuvo un valor de $K = 3.21167$, es decir que la relación entre ceto-enol y la dicetona es 3.21:1.

23.75 % de las moléculas de 2,4-pentanodiona tienen la forma de la dicetona.

3.2.4.2 Intentos de detección de intermedios

Durante la síntesis de los complejos **6** no se observa ningún intermedio. Se puede ver un cambio de color durante la reacción entre amarillo – rojo y otra vez amarillo que es en general muy rápido. Intentos de capturar un espectro ¹H después de la adición del complejo **2** a la mezcla de KtBuO y 2,4-pentanodiona y neutralización con MeI mostraron una mezcla del producto final y material de partida. No aparecieron en el espectro picos asignables a especies intermedias. La conversión es muy rápida.

Antes de conocer la estructura final del producto con ayuda de difracción de rayos X, se hicieron propuestas sobre la base de la Reacción de Michael, que no terminaba de explicar perfectamente los RMN ¹H obtenidos (ilustración 66).

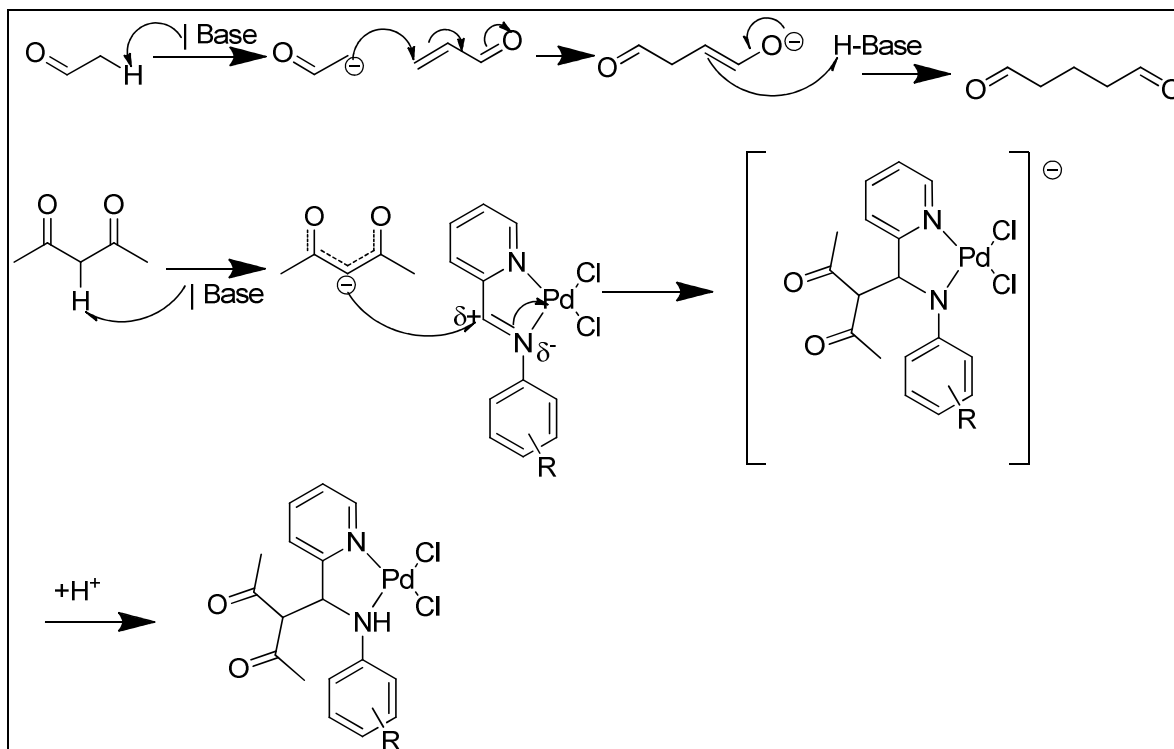


Ilustración 66: Arriba: Reacción de Michael. Abajo: Propuesta del ataque nucleofílico de acetilacetato sobre la imina coordinada en un complejo **2**.

El ligando NN' dador es neutro. Tras el ataque nucleofílico del acetilacetato se forma un amiduro que puede protonarse.

En el espectro de RMN ^1H se ha encontrado un acoplamiento de dos protones que podrían ser de N-H y C-H del grupo amina (confirmación por un experimento HMQC) también debería existir un tercer protón, el unido al carbono central del fragmento acetilacetato que acaba de establecer el nuevo enlace C-C. Además no hay ninguna explicación de porqué aparecen en el RMN ^1H cuatro señales asignables a metilos. La resolución estructural mediante difracción de rayos X nos indicó que la reacción era más complicada y nos tuvimos que plantear una propuesta mecanística que llevara al producto final.

3.2.4.3 Intentos de síntesis directa

Con el fin de buscar una alternativa en la síntesis del producto final obtenido se intenta la síntesis directa de las moléculas de $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-CH-(NHAr)-CH-(COCH}_3)_2$ que cuando están C-desprotonadas se corresponderían con los ligandos de los complejos **6** obtenidos en este trabajo.

Esos experimentos siguiendo los procedimientos análogos publicados no llevaron al producto buscado.¹⁰⁷ El autor describe que una imina análoga a las utilizadas en este trabajo (piridina-2- $\text{CH}_2\text{-NHPh}$) reacciona con malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, benzoilacetato de etilo o acetilacetona, en presencia de piperidina como base para dar productos descritos en ilustración 67. Se hicieron cuatro intentos de síntesis con dimetilmalonato, dos con **1a** y otros dos con **1f**, en un caso se añadió NaOMe y en otro caso no se añadió NaOMe, utilizando en todos los casos etanol como disolvente a reflujo. El producto final fue caracterizado con RMN ^1H observándose que se trata del compuesto de partida.

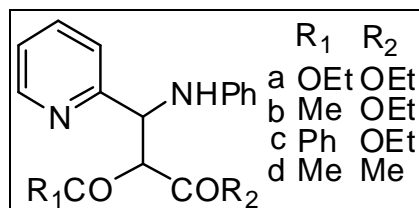


Ilustración 67: Productos finales del ataque de malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, benzoilacetato de etilo y acetilacetona sobre una imina **1**.

Por lo tanto no se pudo intentar acceder a los complejos **6** examinando cómo se comporta el ligando 2-C₅H₄N-CH-(NHAr)-CH-(COCH₃)₂ frente a [PdCl₂(COD)]. Que nosotros sepamos el único procedimiento publicado para sintetizar dicho ligando no conduce fácilmente al producto.

3.2.4.4 Ataques nucleofílicos sobre especies catiónicas

Con el fin de arrojar luz sobre el mecanismo de esta reacción, los dos ligandos cloruro en los complejos del tipo **2** fueron sustituidos por un ligando acetilacetato-κ²O,O' que conduce a los compuestos iónicos **3b**, **3c**, **3d** y **3g** (con los ligandos **1b**, **1c**, **1d** y **1g** respectivamente). Los compuestos seleccionados para la síntesis muestran diferentes grados de impedimento estérico y diferentes propiedades electrónicas en los sustituyentes del grupo arilo. La reacción de los complejos tipo **2** con Tl(acac) y TlBF₄ en relación molar 1:1:1, produjo los cuatro compuestos **3** mencionados con buenos rendimientos como ya se ha comentado en la sección 2.4, página 29.

Las reacciones de los compuestos **3b**, **3c**, **3d** y **3g** con una mezcla de 2,4-pentanodiona y K^tBuO en relación molar 1:5:5 dieron como resultado los complejos correspondientes **6**. No se observa ningún otro producto colateral. Experimentos entre **3a** y **3h** con el exceso de K^tBuO y 2,4-pentanodiona han llevado a un aceite rojo que es recristalizable en hexano y contiene **6a** y **6h** pero muy contaminados (ilustración 68).

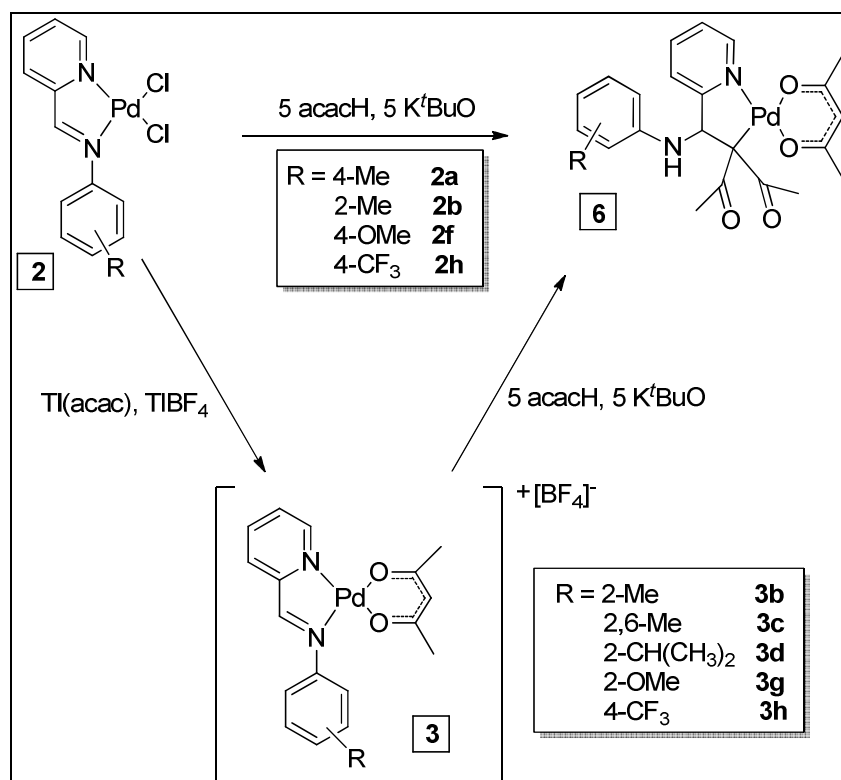


Ilustración 68: Procesos sintéticos para la síntesis de los complejos **6**.

Curiosamente los complejos con mayor congestión estérica como **2c**, **2d** y **2g**, con restos en la posición *orto*, no muestran esta reacción directa y las reacciones llevadas a cabo en las mismas condiciones llevan a otro tipo de procesos (más detalles en la parte “otras observaciones”, página 85).

Se han hecho también experimentos con complejos **4**. Los complejos **4b**, **4c** y **4f** mostraron también una conversión al producto **6b**, **6c** y **6f** de forma directa.

En todos los casos de los complejos **2** y **3** cuando se añadió solamente un equivalente de 2,4-pentanodiona y K^tBuO se obtuvo una mezcla de producto de partida y producto final.

3.2.4.5 Comentarios mecanísticos a los resultados experimentales

Estos resultados nos pueden dar alguna información sobre el mecanismo del proceso observado. En primer lugar, parece ser necesaria, la sustitución de los dos ligandos cloruro por un ligando quelante acetilacetonato- κ^2O,O' , lo que conduce a complejos catiónicos, dado que los compuestos **2** con impedimento estérico no reaccionan, pero sí lo hacen los compuestos **3**.¹⁰⁸ A continuación, un ataque de un segundo anión carbaniónico de acetilacetonato al carbono carbonílico de la imina coordinada genera un complejo amido no aislado (ilustración 69). A pesar de la falta de correspondencia entre los átomos “blando” de Pd (II) y “duro” de N (amido) del principio HSAB de Pearson, complejos de paladio que contienen terminal de Pd-N amido enlaces han sido bien caracterizado en muchos casos.¹⁰⁹⁻¹²¹

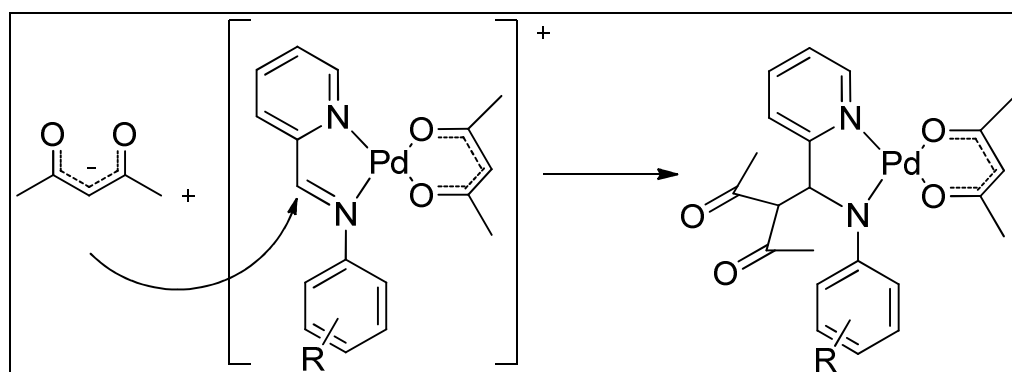


Ilustración 69: Esquema del primer paso en la síntesis del complejo **6**.

Después de la formación de un enlace Pd-N (amido), se produce una migración de un protón hacia el átomo de nitrógeno. Es posible plantear dos posibilidades para la migración de los protones al átomo N (amido). Una de ellas es una migración C-N 1,3 prototrópica del protón unido al átomo de carbono central de la dicetona, como se muestra en la opción A de la ilustración 70. La otra opción, es la migración del protón en dos pasos, primero de 1,2 C-N y después de 1,2 C-C en la cual, la protonación del átomo de nitrógeno amido se produce a partir del átomo de hidrógeno del átomo de carbono vecino y luego, este átomo de carbono es protonado por el protón unido al átomo de carbono central del fragmento de la dicetona (véase la ilustración 70, la opción B).

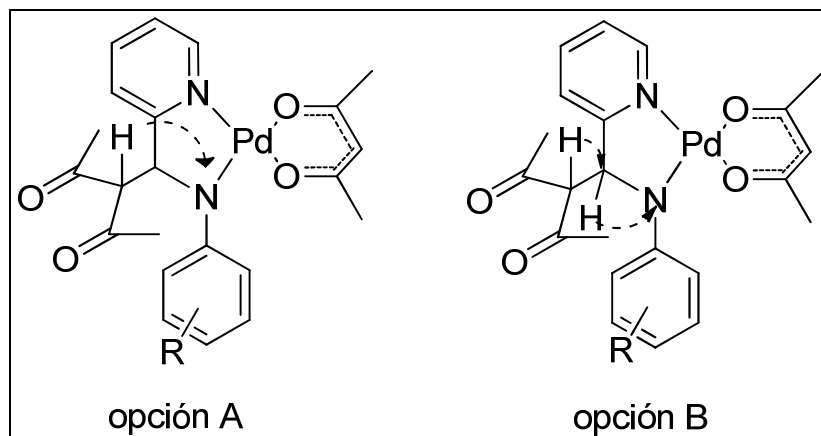


Ilustración 70: Las dos propuestas de la migración del protón acetilacetonato-H.

En ambas opciones, se forma una especie transitoria de forma zwitteriónica¹²² en la que el átomo de paladio posee la carga formal positiva del zwitterion y el fragmento carbaniónico de la dicetona se ocupa de la carga formal negativa (como se muestra en el dibujo de la ilustración 71 izq.).

Al final, el ataque carbaniónico sobre el átomo de paladio catiónico desplaza el átomo de nitrógeno anilínico obteniéndose el producto final (ilustración 71 dcha.). En resumen, la sustitución del nitrógeno amido duro por el átomo de carbono más blando sólo necesita una migración carbono-nitrógeno del protón seguida de una rotación a través de un enlace σ .

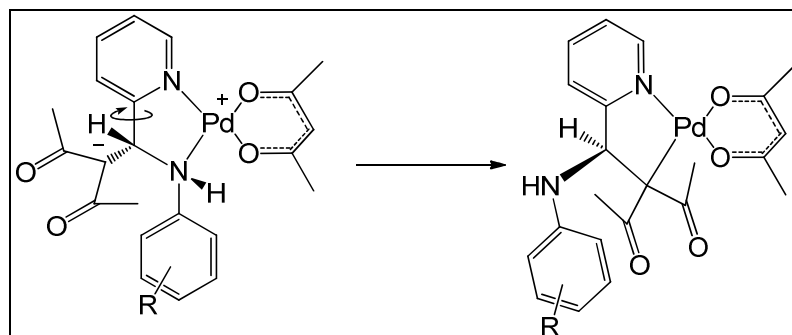


Ilustración 71: Rotación del enlace C-C para obtener el producto final **6**.

3.2.4.6 Profundizando en el mecanismo

Para explicar la reacción de formación de los complejos **6** se propone un mecanismo de cuatro pasos.

Paso 1:

En primer lugar debe ocurrir la sustitución de los dos ligandos cloruro por un ligando aniónico bidentado acetilacetonato- κ^2O,O' . En los casos en los que están implicados ligandos con fuerte impedimento estérico **1c** y **1d**, es decir, **2c** y **2d**, no se observa el ataque nucleofílico del acetilacetonato sobre la imina, pero en los compuestos relacionados **3c** y **3d** (que ya tienen el ligando acetilacetonato- κ^2O,O') la reacción se produce rápidamente. Este hecho puede estar relacionado con un acercamiento entre el catión de los compuestos **3** y el nucleófilo aniónico acetilacetonato.

Paso 2 - El ataque nucleofílico:

El átomo de carbono carbaniónico del anión β -dicetonato ataca al átomo de carbono imínico del ligando coordinado (ilustración 69). La primera consecuencia estructural del ataque nucleofílico al átomo de carbono imínico es una transformación sp^2 a sp^3 que conduce a la quiralidad (en la ilustración 72 se muestra el enantiómero *R*) y en total surgen tres rotámeros posibles (**Ia**, **Ib** y **Ic**).[‡] La diferencia de energía entre los tres rotámeros es pequeña (alrededor de 3 kcal/mol sobre la base de cálculos DFT) y su principal diferencia estructural es el ángulo de torsión (H-C-C-N) entre el átomo de hidrógeno del fragmento β -dicetona y el átomo de nitrógeno amido ($46,6^\circ$ en la estructura **Ia**, $171,3^\circ$ en la estructura **Ib** y $-39,0^\circ$ en la estructura **Ic**). Como la disposición espacial de los átomos N(amido)-C-C-H es parecida en **Ia** y **Ic**, sólo se han considerado las dos opciones más estables y con ángulos de torsión más diferentes, es decir, **Ia** y **Ib**.

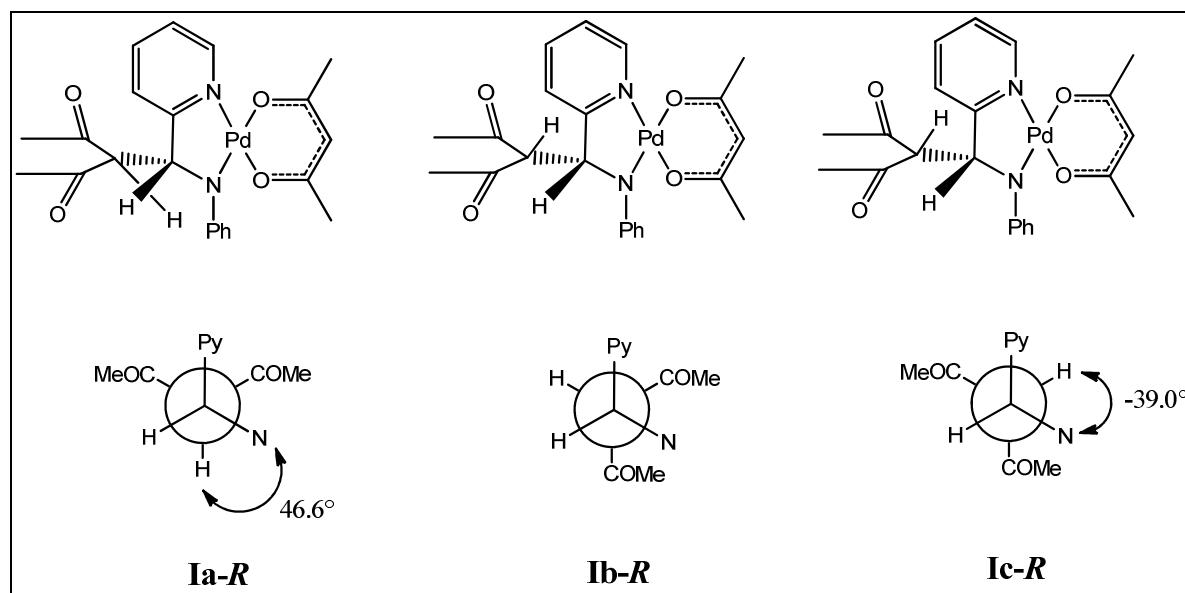


Ilustración 72: Los tres rotámeros posibles después del ataque nucleofílico.

Paso 3 - Migración del protón del carbono al nitrógeno (ilustración 70):

En el tercer paso se han propuesto dos posibles caminos (en la ilustración 70, las opciones A y B). Para la estructura de **Ia-R**, es posible proponer la opción A. La migración 1,3 C a N del

[‡] Los diastereómeros posibles de la hidridización sp^3 del N-amido no fueron incluidos en esta discusión, es decir el par solitario de electrones del átomo de nitrógeno fue considerada como estereoquímicamente inactiva.

protón lleva a una estructura zwitteriónica **II-N_R,C_R** (ver ilustración 73), donde la carga negativa se encuentra en el átomo de oxígeno o en el átomo de carbono central del β-dicetonato. En este punto, hay que tener en cuenta que pueden ser representados para **II** dos diastereoisómeros quirales **N_R,C_R** y **N_S,C_R** (se muestra el enantiómero **N_R,C_R**). La opción A de la ilustración 70 no es posible para la estructura **Ib** debido a la orientación transoidal del átomo de hidrógeno y el átomo de nitrógeno (como puede verse en la ilustración 72). Sin embargo, tanto la estructura **Ia** como **Ib** pueden evolucionar a través de la opción B de la ilustración 70 como se verá más adelante.

Paso 4 - Sustitución de Pd-N por Pd-C (ilustración 73):

Este paso representa la evolución de **II-N_R,C_R** a **IV-C_S** lo que implica la sustitución de la amina coordinada por el β-dicetonato conectado a través del átomo carbono. Se pueden proponer dos caminos. El camino 1 considera el oxígeno como el átomo dador, mientras que el camino 2 considera el átomo de carbono como el átomo dador. El primer camino conduce al producto final (**IV-C_S**) a través de un intermedio conectado a través del átomo O con un anillo quelato de 7 miembros (**III-R**) (enantiómero *R*). El segundo camino considera el desplazamiento directo del átomo de nitrógeno coordinado por el átomo carbaniónico. Sin embargo, un análisis cuidadoso de la estructura **II-N_R,C_R** muestra que en el proceso de rotación alrededor del enlace carbono-carbono (indicado en la ilustración 73) el átomo de oxígeno llega antes al átomo de paladio, lo que representa la formación de **III-R**.

Hay que tener en cuenta que según las reglas de Cahn, Ingold y Prelog (CIP) **IV-S** tiene la configuración *S*, pero el átomo de carbono quiral mantuvo los sustituyentes en el mismo orden que en **Ia-R**, **C_R-II** y **III-R** (es decir, se llevó a cabo en este mecanismo sin inversión de la configuración).

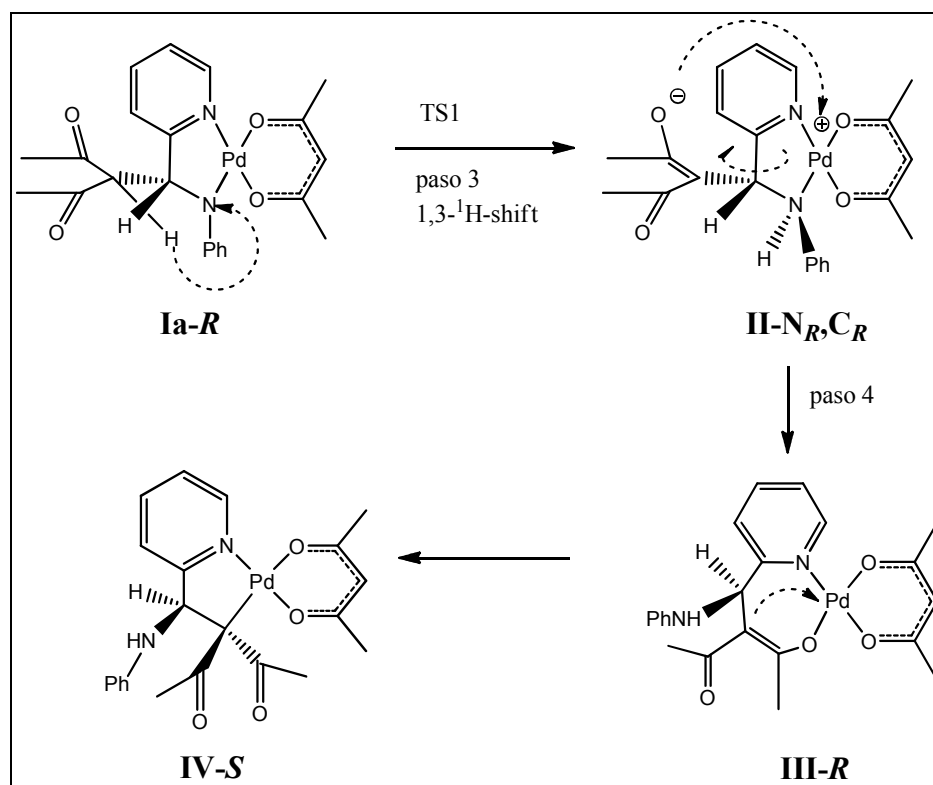


Ilustración 73: Mecanismo propuesto para la transformación de **Ia-R** en **IV-S** a través de la migración 1,3 C a N de un protón (opción A) que lleva a un intermedio [Pd(acac)(κ²-N-O)] y que a continuación se reorganiza para llegar al producto final.

3.2.4.7 Estudio computacional

Se ha realizado un estudio computacional para apoyar la propuesta mecanística. En el estudio se han sustituido los metilos por átomos de hidrógeno para simplificar el sistema. El perfil de energía libre para el mecanismo basado en el paso 3 (migración del protón, ilustración 73) y el paso 4 (sustitución de Pd-N por Pd-C) muestra un estado de transición **TS1** con una barrera de 20.1 kcal/mol para el paso 3 y dos estados de transición **TS2** y **TS3** con barreras de 12.9 y 25.9 kcal/mol para el paso 4, como se muestra en la ilustración 74. El primer estado de transición (**TS1**) conecta el complejo amiduro **Ia-R**, que se obtuvo por el ataque nucleofílico sobre el ligando imina en los complejos **3**, con el intermedio zwitteriónico **II-N_R,C_R**. La estructura de este estado de transición localiza el protón migrante en el medio del camino entre el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno amido con una distancia C-H 1.365 Å (1.102 Å en la estructura de partida **Ia-R**) y N-H 1.421 Å. El átomo de carbono se está convirtiendo en una estructura casi plana (con la deslocalización de la carga negativa en los grupos carbonílicos). El ángulo entre los átomos C-C-N (siendo el primer carbono el lugar de partida del átomo de hidrógeno que migra y N el nitrógeno amiduro) está cerca de 96.9° (frente a los 108.7° en la estructura de partida **Ia-R**). El segundo estado de transición (**TS2**), que conecta **II-N_R,C_R** con **III-R**, presenta una estructura de pirámide de base cuadrada distorsionada. El átomo de oxígeno entrante ocupa la posición apical, pero el ángulo entre este átomo de oxígeno, el átomo de paladio y el átomo de oxígeno que se coordinará en la posición *trans* en la estructura **III-R** es 139.6°; el ángulo entre el átomo de oxígeno entrante, el paladio y el átomo de nitrógeno saliente es de 73.2°, mientras que los ángulos con los átomos que se coordinarán en la posición *cis* son cerca de 90°. Estos valores justificarían la estructura de pirámide cuadrada distorsionada.

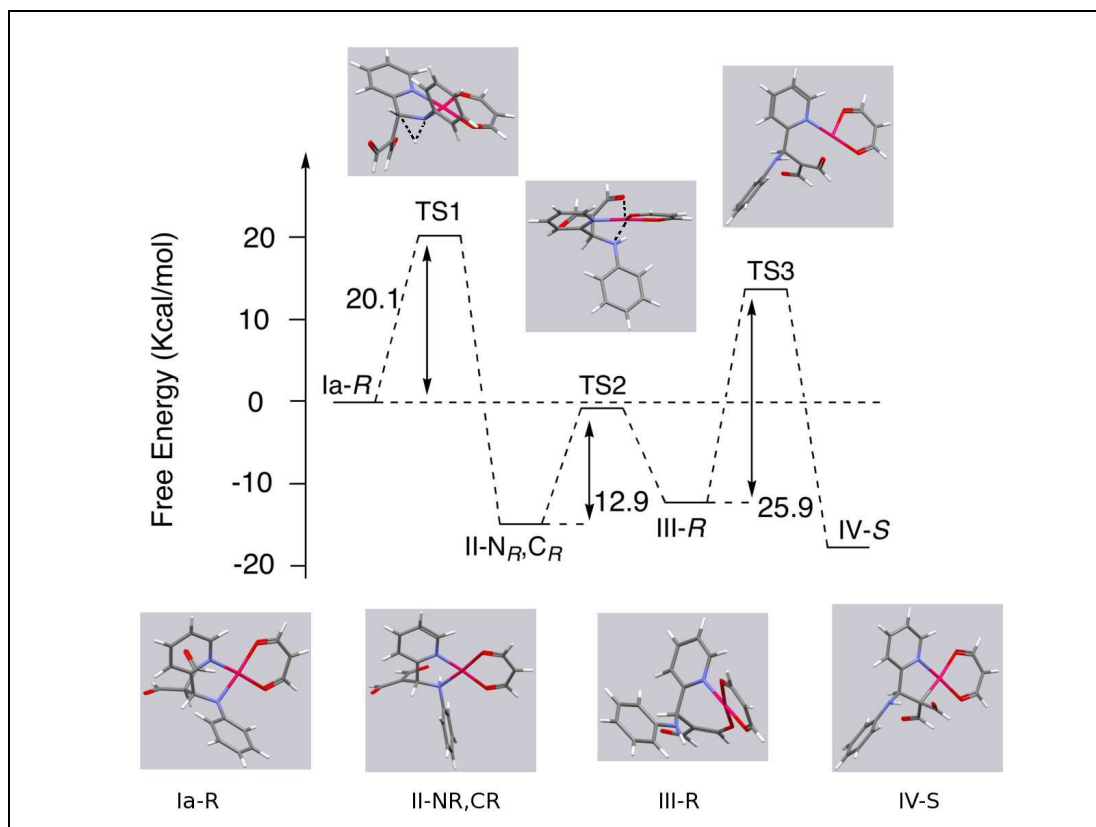


Ilustración 74: Perfil energético para el mecanismo propuesto por la migración 1,3 C-N del protón (no permitido para rotámero **Ib**).

El último estado de transición (**TS3**) conecta la estructura N,O-quelante con un anillo de 7 miembros **III-R** con el producto final **IV-S** y puede ser considerado como una especie de 14 electrones de forma T.^{123,124} La distancia corta entre el átomo carbaniónico y el átomo de oxígeno desplazados (ambos unidos al mismo átomo carbonílico) dificulta la formación de intermedios pentacoordinados.

La propuesta mecanística discutida anteriormente no es factible para la estructura **Ib** porque el protón que se mueve al átomo de nitrógeno se encuentra en una situación transoidal, como se muestra en la ilustración 72. Sin embargo, las estructuras **Ia** y **Ib** pueden evolucionar a través de la opción B la cual se muestra en la ilustración 70. Para la estructura de **Ia-R** (ver ilustración 75), la migración inicial 1,2 C-N lleva a una estructura zwitteriónica **Va-S** en la cual el átomo carbaniónico, que es casi sp^2 , es el que se une al fragmento piridina y al átomo de nitrógeno. Además, una migración 1,2 C-C del protón unido al carbono central del fragmento de la dicetona conduce a la estructura **II-N_S,C_S** que es el enantiómero de la estructura **II-N_R,C_R** del mecanismo anterior (véase la ilustración 73). (Conviene tener en cuenta que a partir de la estructura **Ia**, se obtuvo la estructura intermedia **II** a través de los dos caminos posibles, la opción A o la opción B, la estructura intermedia **II** tiene los dos átomos quirales N y C con la misma configuración, es decir que únicamente existen **N_R,C_R** o **N_S,C_S**, pero nunca el diastereómero **N_R,C_S**). Desde aquí hasta el producto final, la evolución es similar a la descrita en la ilustración 73 pero con la participación de los enantiómeros de las estructuras que aparecen en el camino de la opción A.

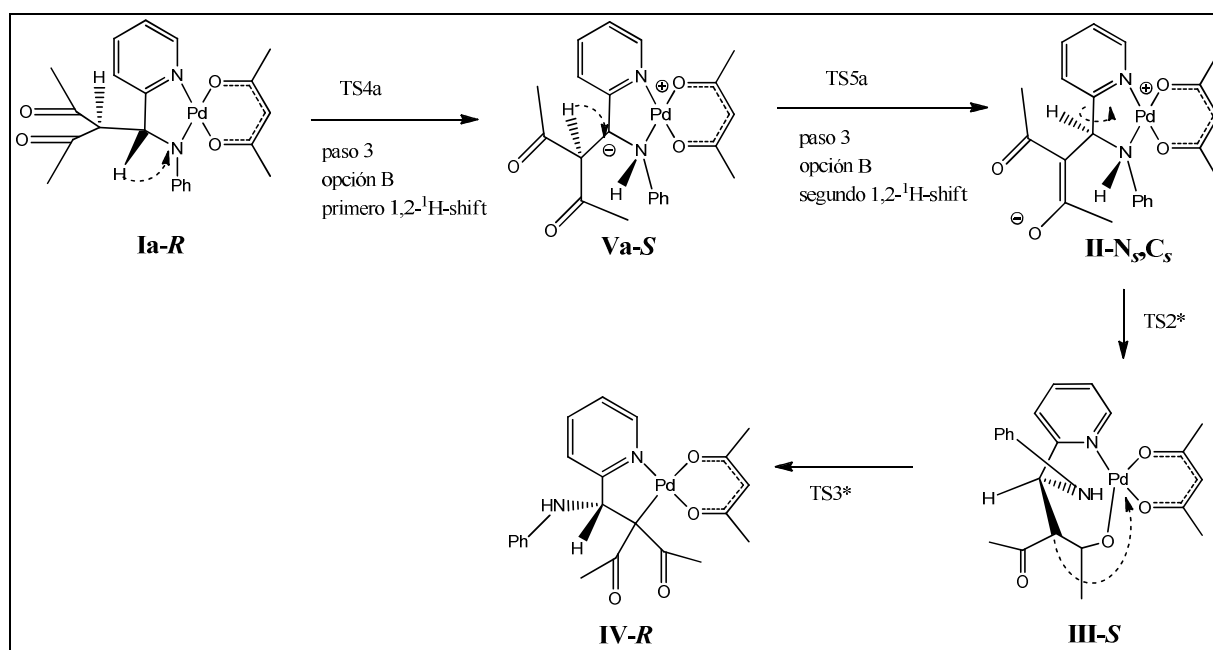


Ilustración 75: Mecanismo propuesto para la evolución desde **Ia-R** a **IV-R**.

El perfil de energía para este mecanismo presenta cuatro estados de transición con las barreras de 51.0, 33.1, 12.9 y 25.9 kcal/mol. Las dos últimas barreras son las mismas que en el mecanismo discutido arriba (pero involucrando especies enantioméricas).

La ilustración **76** muestra el perfil de energía libre para la evolución de **Ia** a **III-S**.

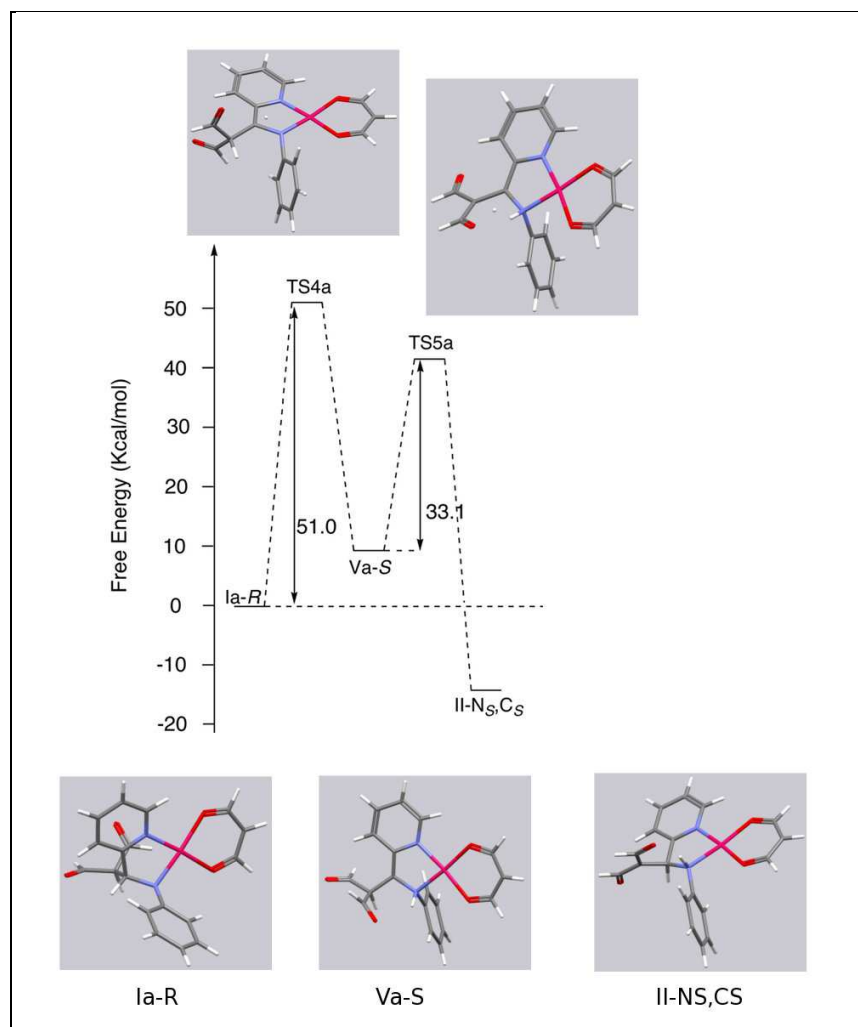


Ilustración 76: Perfil energético para el mecanismo propuesto por el cambio doble de la migración del protón 1,2 (rotámero **Ia**).

La evolución de la estructura de **Ia-R** a **II-N_s,C_s** se produce a través de la estructura **Va-S** por medio de dos nuevos estados de transición. El primer estado de transición (**TS4a**) localiza el protón que se mueve a mitad del camino de la trayectoria de su desplazamiento. En el estado de transición el átomo de hidrógeno que migra, el átomo de carbono de origen y el átomo de nitrógeno de destino forman un triángulo en el que las distancias son C-H (1.29 Å), N-H (1.27 Å) y C-N (1.55 Å). El segundo estado de transición (**TS5a**) localiza el segundo átomo de hidrógeno que se mueve a mitad del camino de la trayectoria que sigue entre los dos átomos de carbono. Las distancias en este estado de transición indican un estado temprano de transición, dado que el átomo de hidrógeno está más cerca del átomo de carbono original que al átomo de carbono final. Por último, la evolución de la estructura **II-N_s,C_s** a **IV-R** es la misma que se ha descrito anteriormente para la estructura **II-N_R,C_R** a **IV-S** (ilustración 73).

Como se dijo antes, la estructura de **Ib-R** puede evolucionar a través de la opción B que se muestra en la ilustración 70 siguiendo un mecanismo similar al encontrado para **Ia**, como se muestra en la ilustración 77. Hay que tener en cuenta que la estructura **II-N_s,C_R** en la ilustración 77 es el diastereómero de **II-N_s,C_s** en la ilustración 75. También hay que tener presente la relación entre las estructuras enantioméricas **III-S** en la ilustración 75 y **III-R** en la ilustración 77. La evolución desde **III-R** a **IV-S** ya ha sido descrita en el primer mecanismo que se ha propuesto (véanse las ilustraciones 73 y 77).

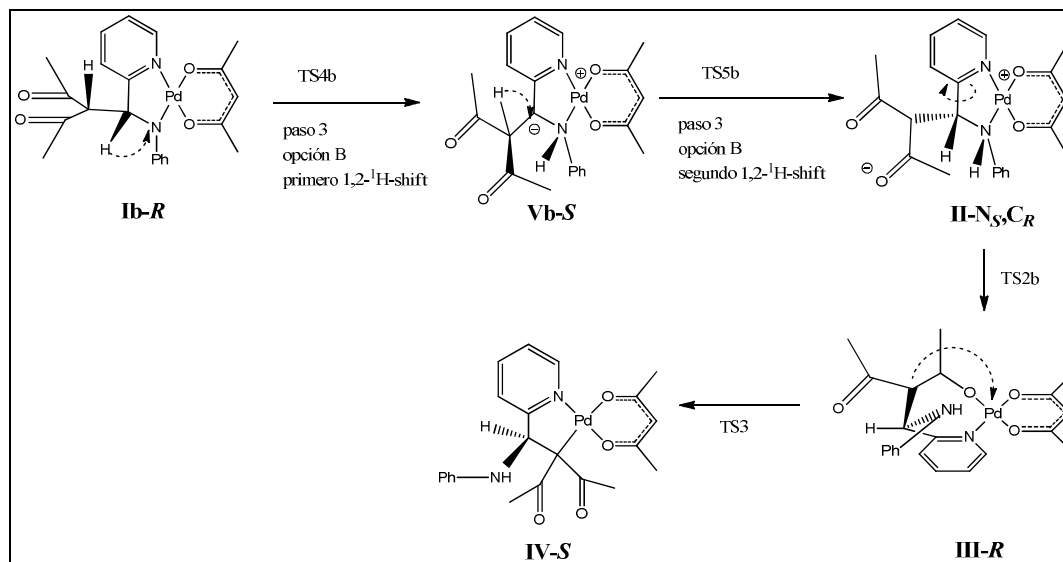


Ilustración 77: Mecanismo propuesto para la evolución desde **Ib-R** a **IV-S**.

Cuando se compara el mecanismo de la evolución desde la estructura **Ib-R** a **II-N_s,C_R** con el mecanismo de la evolución de **Ia-R** a **II-N_s,C_S** (descrito anteriormente) se encuentran perfiles de energía ligeramente diferentes (ilustración 78). Sin embargo, la forma general del perfil de energía para la evolución de la estructura del **Ib-R** a **II-N_s,C_R**, con barreras de 52.1 y 37.4 kcal/mol, es similar a la encontrada para la evolución de la estructura de **Ia-R** hasta **II-N_s,C_S**. Esta similitud no es sorprendente, ya que las diferencias estructurales entre los diastereómeros involucrados en ambos mecanismos son pequeñas. Como es de esperar, la diferencia más importante viene de los diastereómeros **II-N_s,C_R** y **II-N_s,C_S**. La evolución final de la

estructura **III-R** a **IV-S** se ha descrito en la primera propuesta mecanística.

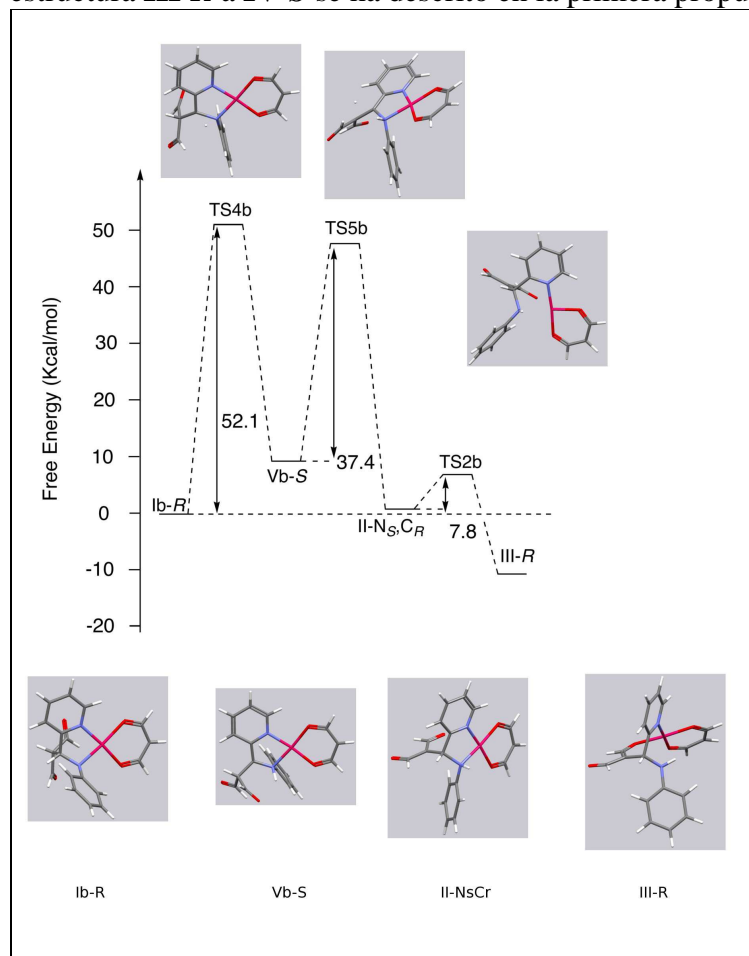


Ilustración 78: Perfil energético para el mecanismo propuesto por la migración doble C-N y C-C del protón (rotámero **Ib**).

Una comparación de los tres perfiles de energía indica que en el primer perfil las barreras de energía implicadas son más bajas para llegar a la estructura **III** (*R* o *S*), y este es el mecanismo que se propone como válido para la evolución observada. En cuanto a la opción B de la ilustración 70, aunque contiene mayores barreras de energía, la rotación sencilla alrededor del enlace C-C formado después del ataque nucleofílico puede llevar a la estructura con la orientación adecuada de los átomos de hidrógeno y nitrógeno para evolucionar a través de la opción A.

Finalmente la opción A utiliza el protón más ácido para el primer salto (porque pertenece al carbono central de una dicetona-2,4), y no es extraño que esta opción pase a través de un camino de menor energía.

3.2.5 Otras observaciones

Un detalle interesante es que la reacción no ocurre cuando el enlace imina del complejo está metilado. Se han hecho experimentos con complejos del grupo **11** (**11a**, **11d** y **11f**) y se observa solamente material de partida en el RMN ^1H , es decir cuando el carbono del C=N está metilado, esta reacción no tiene lugar (ilustración 79).

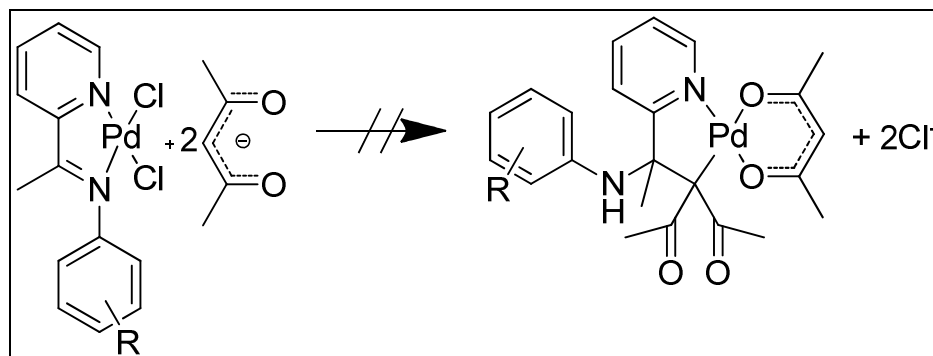


Ilustración 79: Cuando el enlace C=N está metilado, la reacción no ocurre.

En el caso de los complejos **6c**, **6d** y **6e** se obtuvieron compuestos no caracterizados estructuralmente (rayos X) por el momento, **6c***, **6d***, y **6e*** pero sí mediante RMN. La tabla 27 muestra los desplazamientos químicos de los productos. Los desplazamientos químicos de los compuestos **6c***, **6d*** y **6e*** tienen tendencias parecidas pero no coinciden con complejos caracterizados durante este trabajo o que aparecen en trabajos anteriores de nuestro laboratorio². Se observa un desplazamiento a campo más alto de los protones de la piridina y además protones de una Pd-β-O,O'-dicetona y probablemente protones que provienen de una metilación del enlace C=N. Se sintetizó el equivalente del compuesto **3** metilado (compuesto **12**, ver página 133) y muestra diferencias en los desplazamientos químicos de los picos (página 71). Se intentó la obtención de cristales para una caracterización a través de rayos X. Los cristales obtenidos no eran apropiados para un experimento rayos X.

δ (ppm)		Piridina				β-O,O'-dicetona			Me-C=N
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	CH	CH ₃	CH ₃	
6c*	CDCl ₃	7.17	7.75	7.24	8.33	5.31	2.07	1.53	2.30
6d*	CDCl ₃	7.39	7.74	7.17	8.47	5.36	2.04	1.99	2.11
6e*	CDCl ₃	7.24-7.14	7.75	7.24-7.18	8.34	5.31	2.08	2.07	2.28

Tabla 27: Desplazamientos químicos de los productos obtenidos cuando hay un impedimento en el material de partida.

Dado que la reacción observada no era muy limpia y los resultados parecían alejarse de los objetivos de este trabajo, se desistió en un estudio más profundo de este proceso.

3.3 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}\{\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}\})\text{C}(\text{COCH}_3)_2]$, **7**

En trabajos anteriores de nuestro Grupo de Investigación se describió la síntesis y caracterización de complejos de paladio(II) con ligandos P-N dadores.^{6,125} Estos compuestos están en cierto modo relacionados con los que aquí se utilizan, siendo también ligandos imina quelantes pero sustituyendo la piridina por una fosfina. Se han llevado a cabo experimentos parecidos al descrito para los complejos **6** con complejos de la forma $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-PN})]$ para ver si esta reacción se puede transferir a otras clases de complejos que tienen también un enlace C=N.

La síntesis de los complejos $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-PN})]$ está descrita en trabajos anteriores de nuestro grupo. El procedimiento experimental de síntesis se hace de forma análoga al de los complejos **6**. Los resultados muestran un comportamiento similar al descritos en apartados anteriores cuando no hay impedimentos estéricos en el anillo anilínico, es decir con los dos complejos $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-PN-R})]$ con restos R = *p*-tolilo, C₆H₄-4-COOH (ilustración 80). Como producto se obtuvo un sólido blanco en ambos casos. El mecanismo, en principio, debe ser el mismo propuesto anteriormente por lo que no entraremos en detalles.

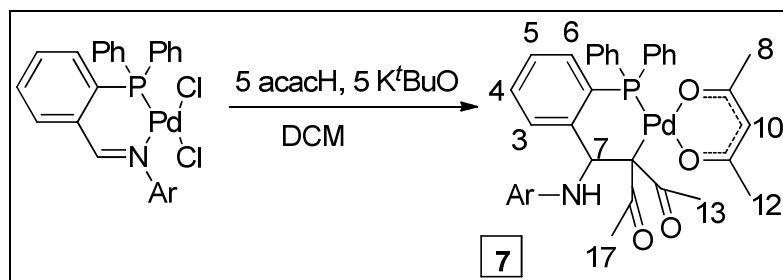


Ilustración 80: Descripción de reacción de la síntesis de los compuestos tipo **7**. Ar = C₆H₄-4-CH₃ (**7a**), C₆H₄-4-COOH (**7n**).

Otros complejos $[\text{PdCl}_2(\text{PN})]$ con restos de R = C₆H₄-2-OH; C₆H₄-2-CH₂-CN; C₆H₄-2-*i*Pr y compuestos de la clase $[\text{PdCl}(\text{Me})(\kappa^2\text{-PN})]$ con restos de R = C₆H₄-2-OH; R = C₆H₄-2-CH₂-CN; R = C₆H₄-4-COOH y R = C₆H₄-2-*i*Pr no muestran la reactividad observada para los casos anteriores. Los espectros FT-IR de esos compuestos son iguales a los espectros de los compuestos de partida, y los RMN ¹H muestran desplazamientos químicos iguales a los observados en los compuestos de partida. Estos hechos se interpretan considerando que los impedimentos estéricos que ejercen los sustituyentes en posición 2 del grupo arilo del fragmento imina del ligando dificultan, inhiben o impiden el ataque nucleofílico.

La caracterización de los compuestos **7a** y **7n** se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN ¹H, RMN ¹³C, FT-IR y rayos X. Los datos más representativos de dichas caracterizaciones se resumen a continuación. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

3.3.1 Los RMN ^1H de los complejos **7**

Las ilustraciones 81 y 82 muestran el espectro RMN ^1H del complejo **7a**. La tabla 28 presenta los desplazamientos químicos seleccionados de los compuestos **7a** y **7n**. Gracias a experimentos adicionales de COSY y NOESY se pueden asignar todas las señales en el RMN ^1H .

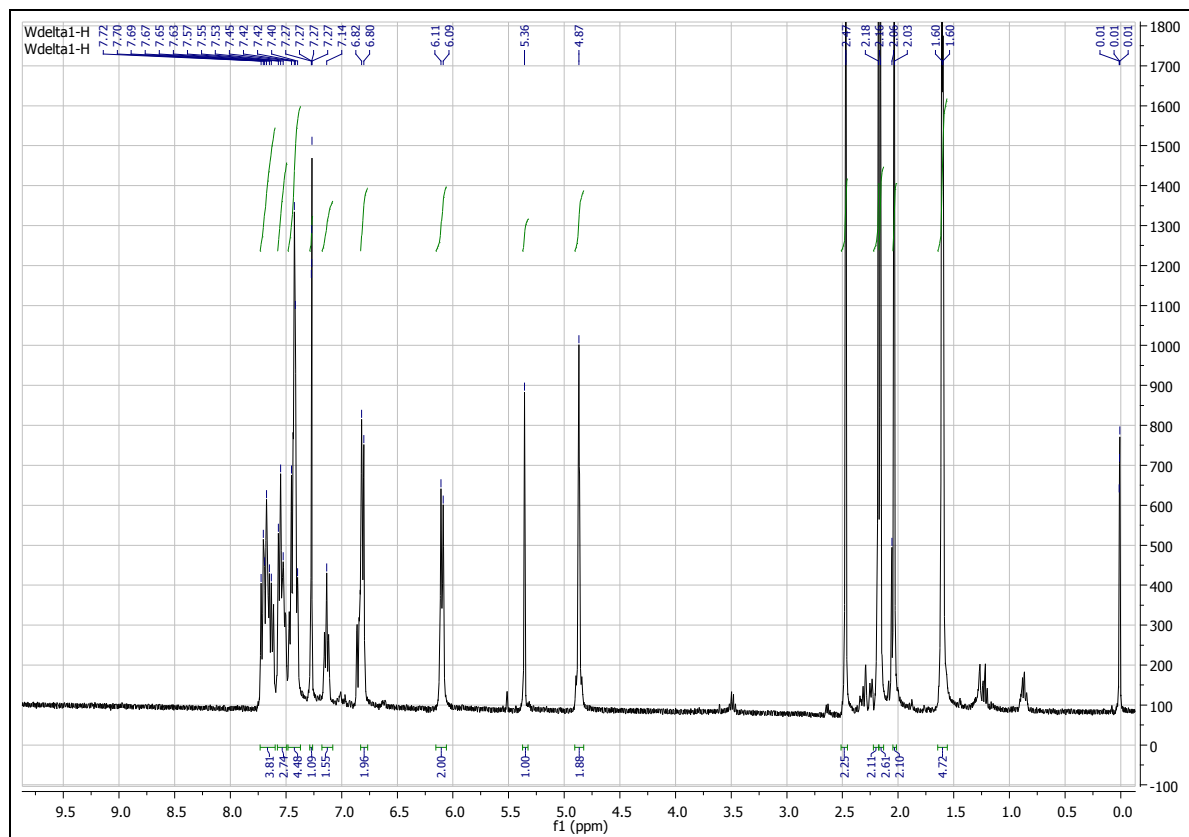


Ilustración 81: Espectro RMN ^1H del complejo **7a**. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

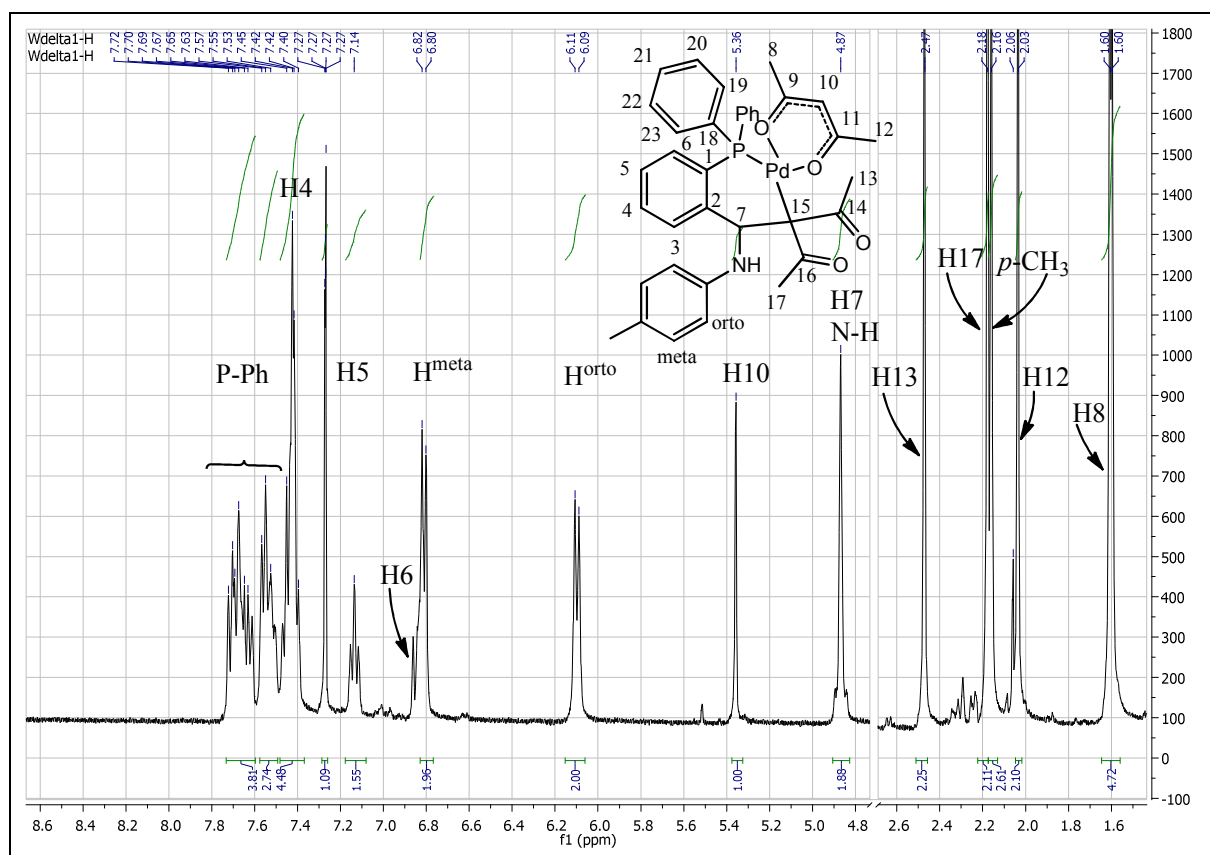


Ilustración 82: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **7a** en el rango $\delta = 8.6 - 4.7$ ppm y $\delta = 2.6 - 1.6$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

Complejo	Disolvente			piridina		amina	
		H^3	H^4	H^5	H^6	H^7	N-H
7a	CDCl_3	7.64	7.40	7.13	6.83	4.84	4.84
7n	CDCl_3	7.59-7.32	7.59-7.32	7.03	6.78	5.01	4.84

Tabla 28a: Desplazamientos químicos en ppm de las señales seleccionadas del RMN ^1H de los complejos **7a** y **7n**.

Complejo	Disolvente	$\beta\text{-O,O'}$ -dicetona			γ -acac	
		H^{10}	H^8	H^{12}	H^{13}	H^{17}
7a	CDCl_3	5.31	2.02	1.59	2.46	2.17
7n	CDCl_3	5.33	1.98	1.56	2.39	2.04

Tabla 28b: Desplazamientos químicos en ppm de las señales seleccionadas del RMN ^1H de los complejos **7a** y **7n**.

En los picos pertenecientes a C-H^7 y N-H se observa en el entorno entre $\delta = 5.0$ ppm y $\delta = 4.8$ ppm, un desplazamiento químico a campo más alto que el observado en los compuestos **6**. El C-H imínico (hibridización sp^2) del material de partida $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-PN})]$ muestra un singlete en el espectro RMN ^1H alrededor de $\delta \approx 8.6$ ppm.⁶ En los compuestos **7**, este átomo de hidrógeno está unido a un átomo de carbono sp^3 amínico y cambió su desplazamiento químico a un campo más alto y por acoplamiento con un hidrógeno N-H forma un doblete en el espectro de **7n** y un doblete colapsado (con la señal correspondiente al N-H) en el espectro de **7a** mostrándose como una única señal (ilustración 82, en el entorno de $\delta = 4.8$ ppm). En el caso de **7n** estos dos átomos de hidrógeno muestran un sistema de espines AB con $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz. En el HMQC aparece un acoplamiento entre el H7 y un carbono, para el otro H no aparece ningún acoplamiento por eso se considera ese como N-H.

El protón C-H¹⁰ (sp²) de los β-O,O-dicetonatos coordinados muestra un singlete alrededor de δ = 5.31 ppm y δ = 5.33 ppm.

En los espectros del grupo **7** se observa en el intervalo entre δ = 2.5 ppm y δ = 1.5 ppm cuatro singletes con la integración de tres protones cada uno. Este intervalo es más ancho que en los complejos **6**. Las señales del ligando acetilacetonato-κ²O,O' aparecen a un campo más alto que en los complejos **6** (grupo **6** entre δ = 2.1 ppm y δ = 2.0 ppm, grupo **7** entre δ = 2.0 ppm y δ = 1.6 ppm). También los otros dos metilos del acetilacetonato unido al paladio a través del carbono aparecen a campo más alto (entre δ = 2.4 ppm y δ = 2.1 ppm). La separación de las señales de los metilos en el ligando acetilacetonato-κ²O,O' es mayor que en los complejos **6**. En los compuestos grupo **6** hay un máximo de diferencias de δ = 0.03 ppm y en el compuesto **7a** hay una diferencia de δ = 0.29 ppm y en el complejo **7n** hay una diferencia de δ = 0.35 ppm

3.3.2 Espectros FT-IR de los compuestos 7

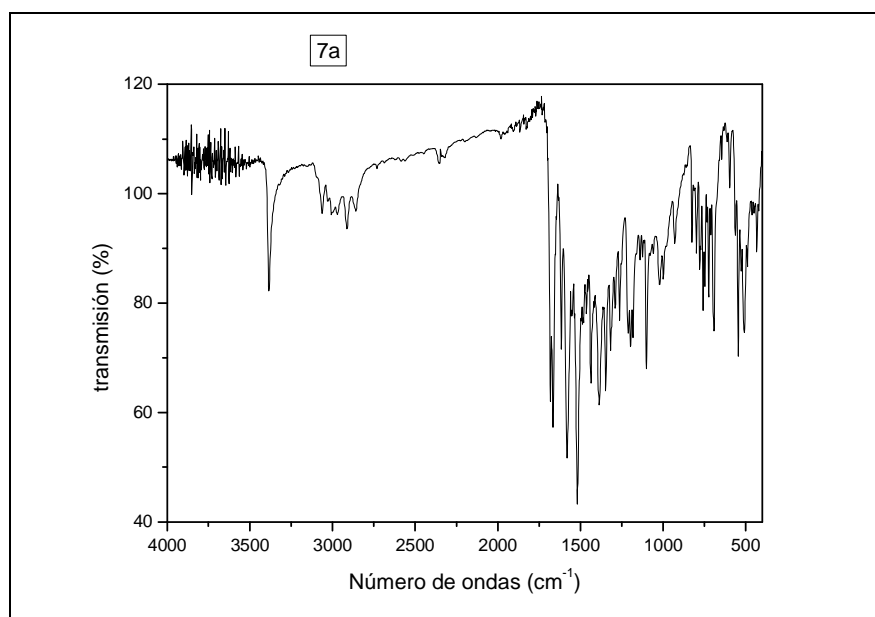


Ilustración 83: Espectro FT-IR del complejo **7a** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

En la ilustración 83 se muestra el espectro FT-IR del compuesto **7a**. La tabla 29 muestran los valores de número de ondas de los espectros de FT-IR.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O})$
7a	3384	3062, 3043 y 3006	2969, 2912 y 2858	1666
7n	3411	3057	2967 y 2918	1668

Tabla 29a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **7a** – **7n**.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C del anillo arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-C y C-O del acac})$	$\delta(\text{C-H del acac})$	$\delta(\text{CH}_3)$
7a	1614	1581, 1520 y 930	1437	1387
7n	1609	1581, 1543, 1516 y 931	1437	1383

Tabla 29b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **7a** – **7n**.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-C del acac})$	$\delta(\text{C-H del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$	$\rho(\text{CH}_3\text{-acac})$	$\tilde{\nu}(\text{C-N})$
7a	1272 y 1213	1198	1020	1139 y 1122
7n	y 1265	1196	1024	1138

Tabla 29c: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **7a** – **7n**.

Compuesto	$\Phi(\text{para-sust anillo})$	$\delta(\text{N-H } 2^\circ \text{ amin})$	$\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3)$, $\delta(\text{anillo acac-Pd})$ y $\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$	$\Phi(\text{CH}_3\text{-C(O)-C})$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$
7a	825	723	692	674	462 y 449
7n	846 y 829	723	694	676	476

Tabla 29d: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **7a** – **7n**.

Se muestran muchas señales muy definidas entre las que se pueden destacar la banda N-H a 3384 cm^{-1} y la banda C=O a 1666 cm^{-1} para el caso del compuesto **7a**.

3.3.3 Cristal del complejo [Pd(acac)(Ph₂P-C₆H₄-CH{NH C₆H₄-4-CH₃}C(COCH₃)₂)], **7a**

La estructura cristalina del compuesto **7a** fue confirmada por difracción de rayos X. Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X mediante lenta difusión de hexano (o alternativamente éter) sobre las soluciones del compuesto **7a** en cloroformo. Los espectros RMN ¹H están en buena concordancia con la estructura cristalina. Por la mala calidad del cristal únicamente se puede mostrar la resolución de la adquisición. Un refinamiento con SHELXS no lleva a resultados satisfactorios.

La tabla 30 muestra parámetros de adquisición del cristal de **7a**. El cristal de **7a** cristalizó en un sistema monoclinico con el grupo espacial de P2(1)/c. La estructura contiene el enantiómero R del par R / S.

	7a
Fórmula empírica	C ₃₆ NO ₄ PPd
Peso molecular	647.74 g/mol
Descripción del cristal	prisma
Color del cristal	amarillo
Corrección de absorción	multi-scan
Longitud de onda	0.71073 Å
Tipo de radiación	MoK α
Temperatura	173
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2(1)/c
a	12.767 Å
b	24.282 Å
c	10.534 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Volumen	3265.5 Å ³
Z	4
Densidad (calculado)	1.317 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.653 mm ⁻¹
F(000)	1264

Tabla 30: Valores del cristal de **7a**.

El etiquetado de átomos en la estructura molecular del complejo **7a** se muestra en la ilustración 84. Para facilitar la comparación de los resultados con los cristales del grupo **6** se usa el sistema de numeración dado en la ilustración 85. También se presentan en la tabla 31 los valores promedio de los resultados obtenidos para los compuestos **6** con el fin de poder establecer comparaciones.

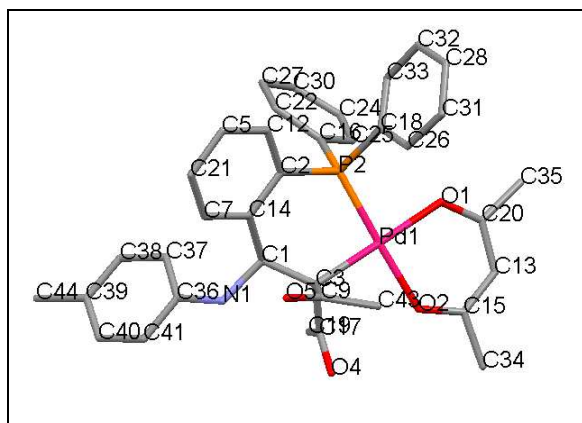


Ilustración 84: Estructura molecular del complejo **7a**. Para facilitar la visualización se han omitido los átomos de hidrógeno.

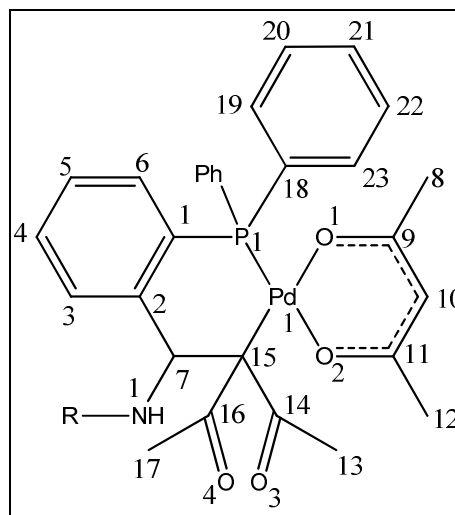


Ilustración 85: Numeración de átomos en el compuesto **7a**. Nótese que esta numeración es diferente de la presentada en el etiquetaje de átomos en la resolución estructural.

Como ya se ha mencionado para los cristales del grupo **6** la característica estructural más importante es que un acetilacetato está coordinado al átomo de paladio de una forma di-hapto estableciendo un anillo quelato de seis miembros y el fragmento acetilacetato sustituido en el carbono C3 está coordinado al paladio con su γ -C, formando un carbono cuaternario. A diferencia de lo que ocurre con los compuestos del grupo **6**, donde se forman un anillo de 5 miembros y un anillo de 6 miembros, en este caso se establecen dos anillos quelato de seis miembros. El cambio de un anillo de cinco miembros a otro de seis se debe únicamente a la diferente naturaleza de los ligandos en los compuestos de partida. En las tablas 31 y 32 se recogen valores seleccionados de longitudes de enlaces y ángulos de para el complejo **7a**, respectivamente, junto con los valores del complejo de partida sintetizado en trabajos anteriores de nuestro grupo⁶ y los valores promedio encontrados para los cristales del grupo **6**.

Longitudes de enlace (Å)	7a	precursor	valores promedio en 6
Pd-O1	2.0643 (± 0.0053)		2.0349
Pd-O2	2.0508 (± 0.0054)		2.0090
Pd-C 15	2.0871 (± 0.0076)		2.0785
Pd-P1	2.2038 (± 0.0022)	2.1861	
P1-C18(a)	1.8057 (± 0.0075)	1.813	
P1-C18(b)	1.8068 (± 0.0084)	1.820	
P1-C1	1.8072 (± 0.0075)	1.818	
C9-O1	1.2703 (± 0.0091)		1.2856
C11-O2	1.2798 (± 0.0093)		1.2942
C 15-C14	1.5175 (± 0.0106)		1.4733
C 15-C16	1.5181 (± 0.0102)		1.4821
C14-O3	1.2249 (± 0.0085)		1.2262
C16-O4	1.2190 (± 0.0094)		1.1852

Tabla 31: Longitudes de enlace (Å) seleccionadas para la estructura cristalina del complejo **7a**, su precursor y los promedios de los valores para los complejos grupo **6** (pág. 70).

Respecto al enlace Pd-P1, Clark et al. han observado una longitud del enlace Pd-P de 2.243 ± 0.002 Å haciendo énfasis en que ese enlace es más corto que la suma de los radios covalentes para un átomo de paladio plano-cuadrado y un átomo de fósforo tetraédrico. Además, el enlace *trans* a este enlace es más largo de lo que se espera para un enlace Pd-N, constituyendo este hecho una demostración tangible de la influencia *trans* en las distancias de enlace (ilustración 86).⁸⁷ En el complejo **7a** se observa que el enlace Pd-O2 (situado en posición *trans* al enlace Pd-P) es apreciablemente más largo que el análogo en los compuestos **6**.

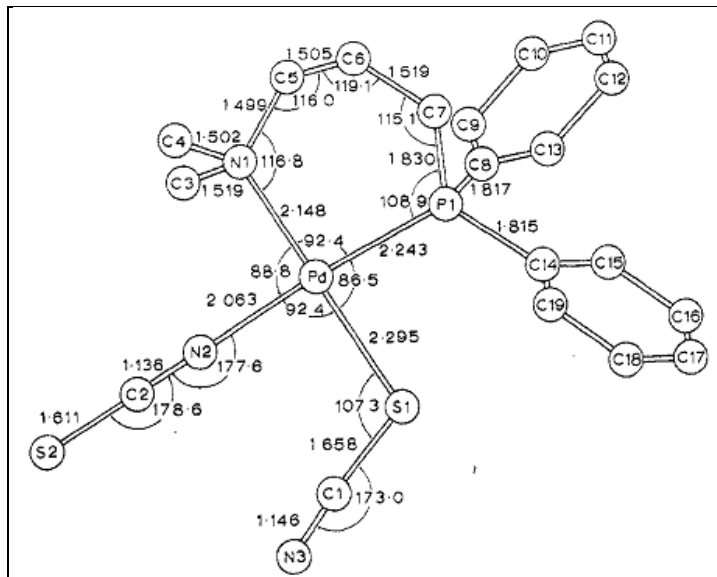


Ilustración 86: Complejo de Clark et al. $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{SCN})(\text{NCS})$ con las distancias (Å) y los ángulos (°).⁸⁷

Las distancias entre el Pd y los dos átomos de oxígeno presentan valores ligeramente más elevados que los observados en los compuestos **6** y la bibliografía citada allí, lo mismo ocurre con el enlace Pd- γ -C(acac) y los dos carbonilos del γ -acac. En general los enlaces coinciden muy bien con los compuestos del grupo **6** y con la bibliografía citada allí (página 70).

Ángulos de enlace (°)	7a	valores promedio en 6 (°)
O1-Pd-O2	89.79 (± 0.21)	92.702
O2-Pd-C 15	90.80 (± 0.25)	92.956
C 15-Pd-P1	90.94 (± 0.21)	82.402
P1-Pd-O1	88.48 (± 0.16)	92.002
O1-Pd-C 15	179.05 (± 0.26)	174.098
O2-Pd-P1	178.23 (± 0.16)	174.782

Tabla 32: Ángulos de enlace (°) seleccionados de la estructuras cristalinas del compuesto **7a** y el promedio de los compuestos grupo **6**.

Los ángulos de mordedura de los dos ligandos quelantes del paladio no son ideales pero están más cerca a 90° que en los complejos **6**. La coordinación del átomo de paladio es planocuadrada, sin embargo, el átomo de paladio está un poco fuera del plano, pero no tanto como en los complejos **6**. Como valor para la desviación del plano se obtuvo 0.003 Å. El ángulo definido por los átomos O1-Pd-C 15 es 179.05 (± 0.26)° y el definido por los átomos O2-Pd-P1 es 178.23 (± 0.16)° lo que supone una desviación pequeña del ángulo ideal de 180°.

3.4 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdCl}(\text{pip})(\text{NC}_5\text{H}_4\{\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}\})\text{C}(\text{COCH}_3)_2]$, **8**

Continuando con el estudio de otros agentes nucleofílicos, se siguieron buscando otras bases y otros nucleófilos. En este sentido se planteó la posibilidad de explorar la reactividad del malonato de dimetilo como reactivo nucleofílico. Tras estudiar distintas bases (NaOMe , KtBuO , NaOH) se encontró que la piperidina era la base que daba el mejor resultado. Con la combinación de piperidina y malonato de dimetilo reaccionando con complejos de paladio del tipo **2**, se observa una sustitución del ligando cloruro por una molécula de piperidina y la inserción del malonato de dimetilo desprotonado en el carbono C3 con una reorganización parecida a la observada en los ataques nucleofílicos con el anión derivado de 2,4-pentanodiona. Se observa solamente un isómero de los dos posibles: el que presenta la piperidina en posición *trans* al anillo de la piridina (ilustración 87).

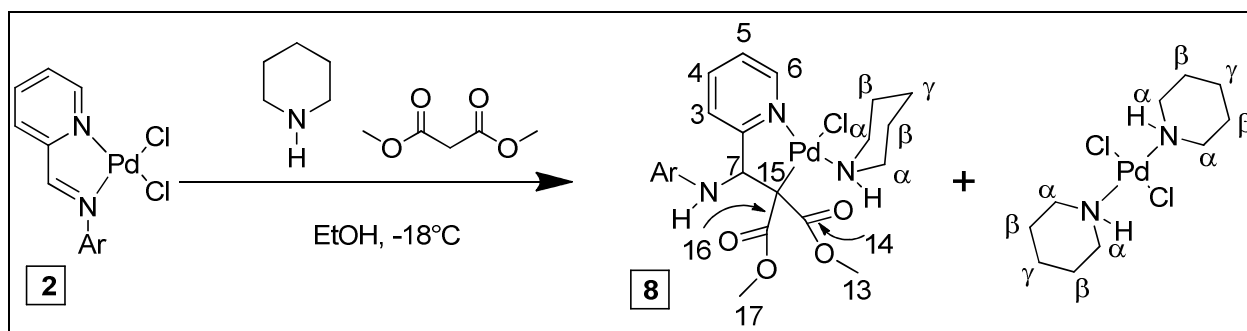


Ilustración 87: Esquema de la síntesis de los complejos **8**. Ar = $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$ (**8a**), $\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{CH}_3$ (**8b**), $\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{CH}_3)_2$ (**8c**), $\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**8d**), $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3$ (**8f**), $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CF}_3$ (**8h**). La reacción se desarrolla a baja temperatura. Como producto secundario se forma $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$.

La reacción se llevó a cabo en etanol y el producto se aísla precipitando con hexano. El sólido recogido fue disuelto en acetona quedando como residuo insoluble el complejo de piperidina (discutido más adelante, página 116) extrayéndose **8** de la disolución filtrada por precipitación con hexano.

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas espectroscópicas habituales. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

3.4.1 RMN ^1H de los complejos **8**

Las ilustraciones 88 y 89 muestran un ejemplo del espectro RMN ^1H del complejo **8a**. La tabla **33** muestra desplazamientos químicos de los compuestos **8a** – **8h**.

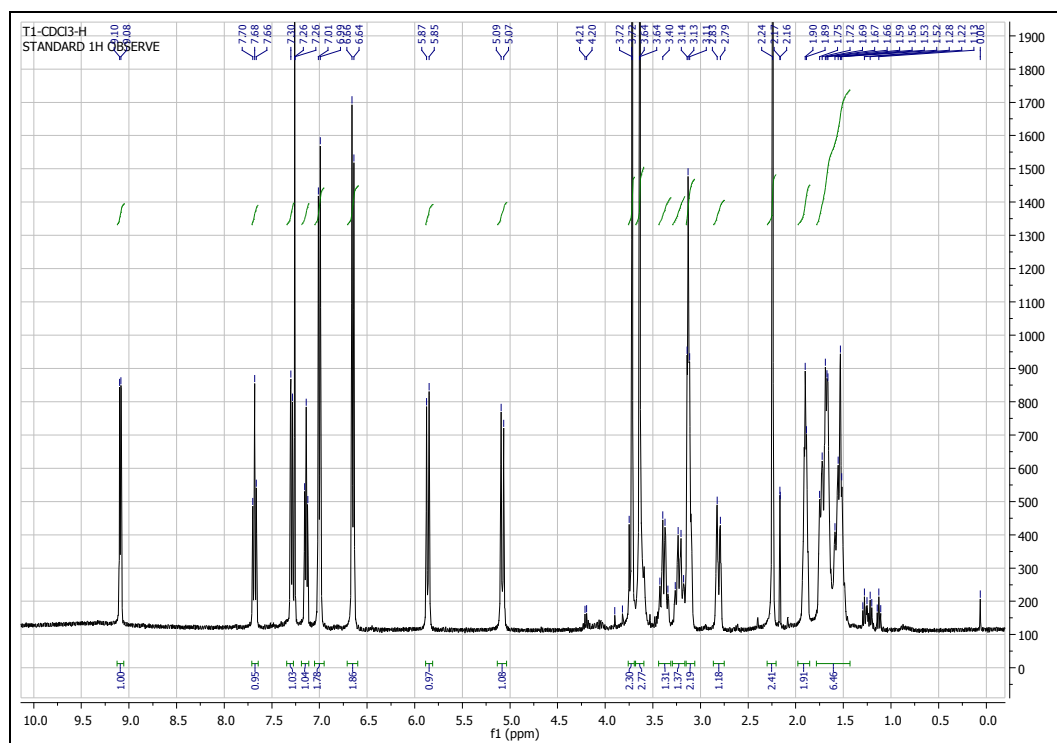


Ilustración 88: Espectro RMN ^1H del compuesto **8a**. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

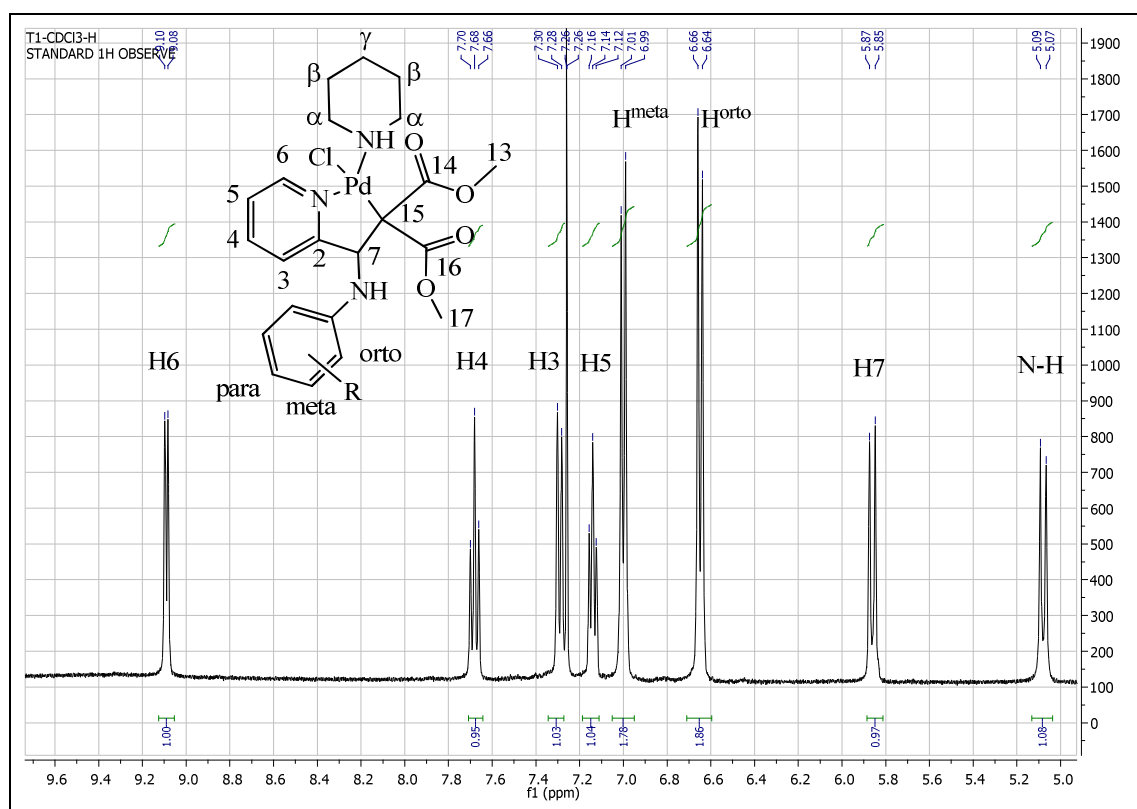


Ilustración 89: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **8a** en el rango $\delta = 9.7$ – 5.0 ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

Complejo	Disolvente	Piridina				Amina		Malonato de dimetilo	
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	N-H	H ¹³	H ¹⁷
8a	CDCl ₃	7.27	7.68	7.14	9.09	5.86	5.08	3.75	3.64
8b	CDCl ₃	7.26 -7.08	7.69	7.26 -7.08	9.09	5.99	5.27	3.74	3.62
8d	CDCl ₃	7.09	7.70	7.16	9.09	5.97	5.42	3.72	3.67
8f	CDCl ₃	7.32	7.70	7.15	9.08	5.80	4.96	3.72	3.62
8h	CDCl ₃	7.26 -7.19	7.72	7.43	9.11	5.94	5.56	3.75	3.64

Tabla 33: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ¹H de los complejos **8a-8h**. 400 MHz. Temperatura ambiente.

Todas las señales son bien visibles, no han dado ningún problema en la caracterización, excepto en la región entre $\delta = 3.5$ y 1.5 ppm donde aparecen los picos de la piperidina. Allí solamente se pueden dar las señales para los grupos (H ^{α} , H ^{β} y H ^{γ}) de la piperidina, una separación de los hidrógenos en posición axial y ecuatorial no ha tenido lugar porque la piperidina tiene un movimiento molecular que nos impide ver las señales bien separadas. Todos los desplazamientos químicos del fragmento piridina en cada uno de los RMN ¹H de los complejos **8** son semejantes. La secuencia de los protones es H⁶, H⁴, H³ y H⁵ ordenados hacia campo más intenso. La tabla 33 muestra desplazamientos químicos seleccionados de los complejos **8**.

Los desplazamientos químicos de N-H y H⁷ aparecen entre $\delta = 5.99$ ppm y $\delta = 5.08$ ppm. Por su acoplamiento o ausencia de acoplamiento con un carbono en experimentos de HMQC se observa que el N-H aparece en un campo más alto que el H⁷. Los dos protones aparecen como dobletes y tienen un acoplamiento AB con ³J_{HH} que oscila entre 11.1 Hz y 9.0 Hz.

Un espectro HMQC ayuda en la correlación entre los protones y los carbonos (ilustración 90).

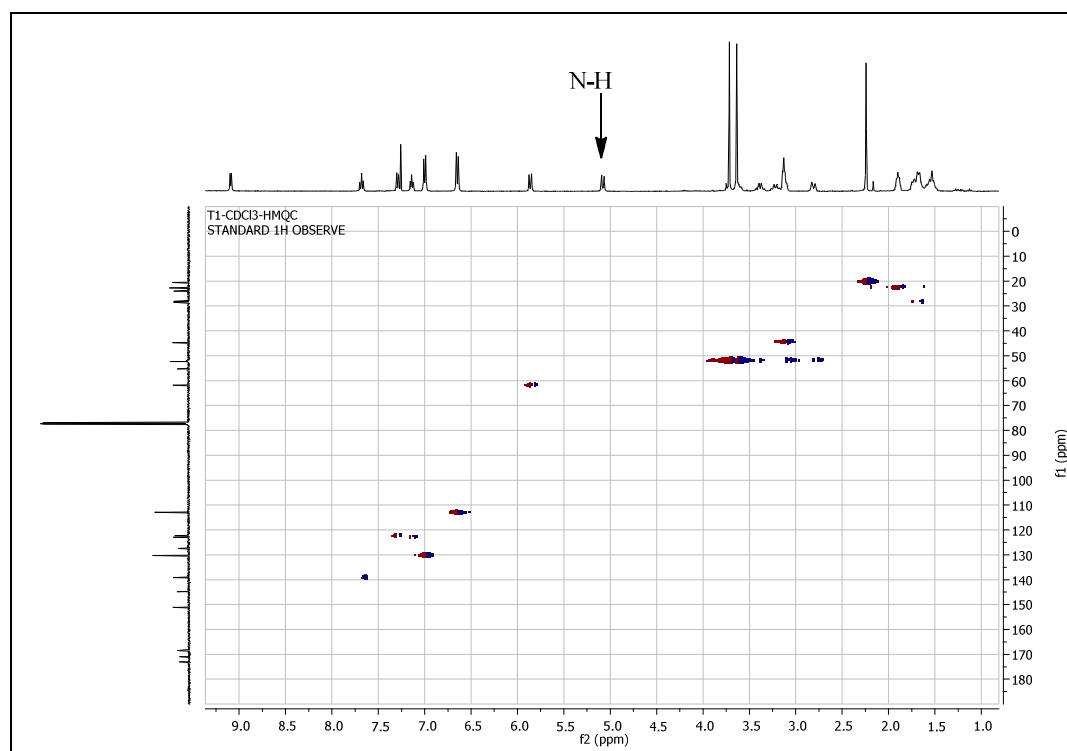


Ilustración 90: HMQC del complejo **8a**: se observan bien todos los acoplamientos y también la ausencia del acoplamiento entre N-H y un ¹³C. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

En el espectro HMQC se observa un átomo de hidrógeno no acoplado a un átomo de carbono. Este hidrógeno fue asignado al N-H.

En los espectros de los complejos **8** se observa en el rango entre $\delta = 3.8$ y 3.6 ppm dos singletes correspondientes a los dos metilos del dimetilmalonato con la integración de tres protones cada uno. La separación de las señales tiene una diferencia en promedio $\delta \approx 0.1$ ppm. Los desplazamientos químicos de la piperidina aparecen a la región de $\delta = 3.3$ ppm hasta $\delta = 2.8$ ppm (H^α y N-H) y en la región entre $\delta = 1.9$ ppm y $\delta = 1.4$ ppm (H^β y H^γ) (ilustración 91).

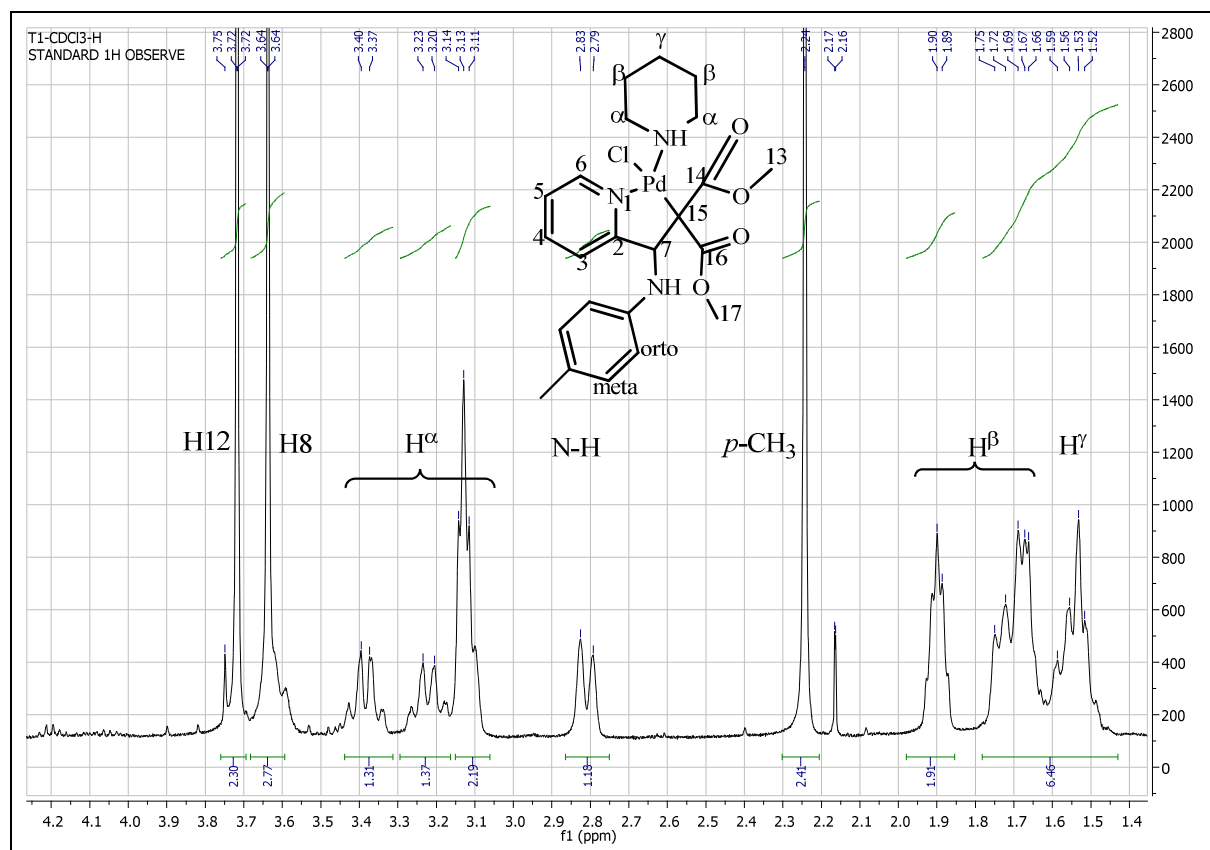


Ilustración 91: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **8a** en el rango $\delta = 4.2 - 1.4$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

3.4.2 Espectros FT-IR de los complejos **8**

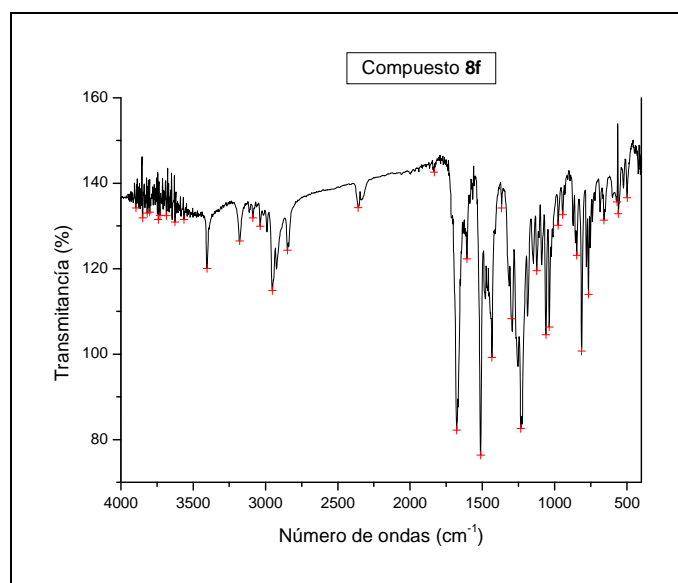


Ilustración 92: Espectro FT-IR del complejo **8f** en pastilla de KBr. Rango $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$.

La ilustración 92 muestra el espectro FT-IR del compuesto **8f** en pastilla de KBr.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O})$
8a	3407 y 3383	3080 y 3058	2991, 2943 y 2843	1680, 1667 y 943
8b	3427 y 3253	3090, 3054 y 3015	2949 y 2843	1699, 1673 y 943
8d	3427 y 3216	3075	2947 y 2841	1680, 1608 y 941
8f	3404 y 3178	3087, 3037 y 3010	2986, 2952, 2925 y 2848	1678, 1666 y 945
8h	3413 y 3381	3078 y 3047	2984, 2951, 2858 y 2841	1669, 1614 y 943

Tabla 34a: Valores seleccionados de números de onda de los espectros FT-IR en cm^{-1} de los complejos **8a** – **8h**.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C-O})$ y $\tilde{\nu}(\text{C}\sim\text{C}\sim\text{C})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C del anillo arom.})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\tilde{\nu}(\text{O}=\text{C-O-CH}_3)$
8a	1580 1568 y 1518	1614	1365	1262, 1244 y 1188
8b	1578, 1559 y 1514	1603	1383	1259, 1198 y 1162
8d	1608, 1578 y 1508	1608	1387	1248, 1225, 1198 y 1162
8f	1606, 1585 y 1512	1606	1367	1255, 1234 y 1185
8h	1583, 1570 y 1532	1614	1365	1252 y 1194

Tabla 34b: Valores seleccionados de números de onda de los espectros FT-IR en cm^{-1} de los complejos **8a** – **8h**.

Complejo	$\rho(\text{CH}_3\text{-acac})$	$\tilde{\nu}(\text{C-N})$	$\Phi(\text{para-sust anillo})$	$\Phi(\text{orto-sust anillo})$
8a	1023	1140 y 1124	820	
8b	1020	1149 y 1119		770 y 748
8d	1036	1151 y 1138		
8f	1021	1145 y 1124	847 y 814	
8h	1023	1146	841, 831 y 816	

Tabla 34c: Valores seleccionados de números de onda de los espectros FT-IR en cm^{-1} de los complejos **8a** – **8h**.

Complejo	Φ (2,6-sust anillo)	δ (N-H 2°amin)	$\tilde{\nu}$ (Pd-C del acac)
8a		720	555
8b		714	553
8d	772, 762 y 741	741	555
8f		737	561
8h		692	552

Tabla 34d: Valores seleccionados de números de onda de los espectros FT-IR en cm^{-1} de los complejos **8a** – **8h**.

En todos los FT-IR de los compuestos del grupo **8** se ven claramente todas las bandas de los grupos funcionales, especialmente las dos bandas de vibración N-H entre 3427 cm^{-1} y 3216 cm^{-1} , los grupos carboxilato del dimetilmalonato sustituido en el entorno de 1699 cm^{-1} - 1669 cm^{-1} y el enlace Pd-C cerca de $557 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (tabla 34).

3.4.3 Cristales de los complejos **8f**

Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X mediante la lenta difusión de hexano sobre una disolución del compuesto **8f** en cloroformo. La estructura cristalina fue confirmada por difracción de rayos X. Los espectros RMN ^1H concuerdan con la estructura cristalina. Al igual que se ha observado en los espectros de RMN ^1H , se ha obtenido solamente un isómero con el ligando piperidina coordinado en posición *trans* al fragmento piridina del ligando bidentado C,N-coordinado.

Descripción de la estructura cristalina

El complejo cristalizó en el sistema triclinico con el grupo espacial P1. En la celda cristalina se observa la presencia de los dos enantiómeros *R* y *S*. El valor del refinamiento R_1 es de 0.0401, el cual se considera bueno. Los datos cristalinos se muestran en tabla 35.

	8f
Fórmula empírica	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{Pd}$
Peso molecular	537.34 g/mol
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1
a	8.6330 Å
b	11.6340 Å
c	12.405 Å
α	91.807°
β	91.307°
γ	99.961°
Volume	1226.0 Å ³
Z	2
Reflexiones recogidas	3375
Reflexiones independientes	2651
Reflexiones con $I > 2\sigma$	2498
Índices R finales [todos los datos]	$R_1 = 0.0401$ y $wR_2 = 0.0951$
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0389$ y $wR_2 = 0.0942$
Bondad de ajuste (F^2)	$S = 1.071$

Tabla 35: Datos cristalinos del compuesto **8f**.

La estructura del compuesto es monomérica y la geometría en torno al átomo de paladio es plana cuadrada con un valor de desviación de 0.0854 Å (el cálculo se describe más adelante). El paladio está conectado a un ligando bidentado (NC) con un fragmento piridina y un γ -carbono de una molécula de dimetilmalonato sustituido en el carbono metilénico (formando un anillo de cinco miembros). La esfera de coordinación del metal se completa con un ligando piperidina y un ligando cloruro. El γ -carbono del dimetilmalonato se ha convertido en un carbono cuaternario. La piperidina tiene conformación silla mientras que el anillo de cinco miembros tiene conformación de sobre. La estructura molecular del complejo **8f** se muestra en la ilustración 93 y la numeración, a efectos de descripción de átomos, en la ilustración 94.

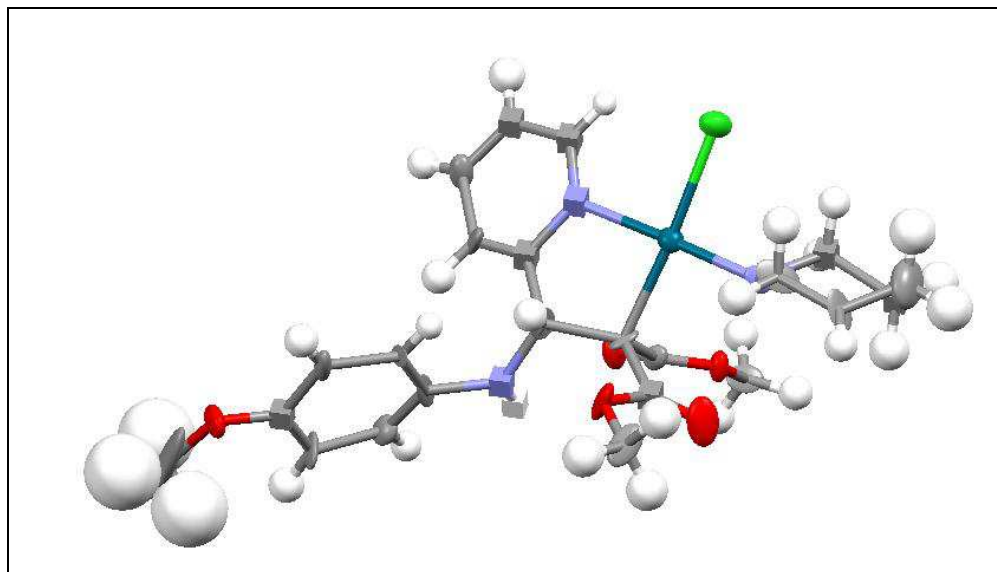


Ilustración 93: Estructura molecular del complejo de **8f**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se muestran con una probabilidad del 30%.

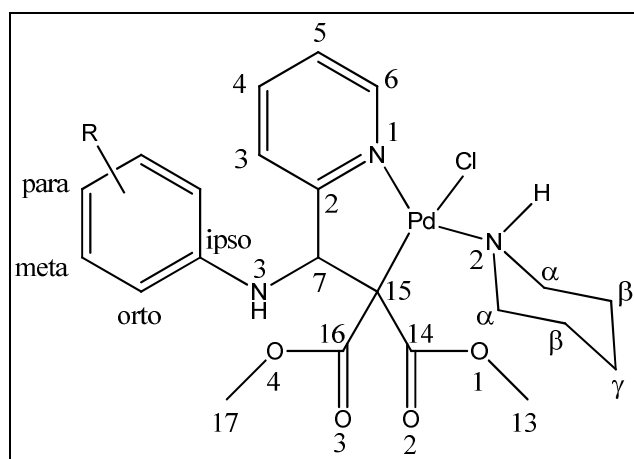


Ilustración 94: Etiquetaje de los átomos de la estructura del complejo **8f** a efectos de su descripción. Esta numeración es diferente de la que se genera en el archivo *.cif.

En las tablas 36, 37 y 38 se muestran, respectivamente, valores seleccionados de longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión. Para facilitar una comparación se da también el valor promedio de los parámetros en los cristales de los compuestos **6**.

Longitudes de enlace (Å)	8f (<i>R</i>)	Promedio de valores de 6 (Å)
Pd-N1	1.899(18)	1.9934
Pd-N2	2.154(14)	
Pd-Cl	2.360(5)	
Pd-C 15	2.106(18)	2.0785
C 15-C7	1.57(3)	1.5582
C2-C7	1.51(2)	1.5024
N1-C2	1.36(2)	1.324
Pd1-Pd2	8.928	

Tabla 36: Valores seleccionados de las longitudes de enlace (en Å) en el cristal del compuesto **8f**.

Entre el compuesto **8f** y el promedio de los compuestos **6** se observan muchas diferencias. En la distancia Pd-N2 obtenemos un valor de 2.154 Å que es ligeramente mayor que otros valores encontrados en CSD para un enlace Pd-Piperidina. En todos los casos, en *trans* a la piperidina hay un átomo de nitrógeno, y los valores más cercanos al aquí encontrado son los publicados por Crispini et al.⁵² (2.106 y 2.105 Å).

Aquí se presentan otros ejemplos tangibles de la influencia *trans* ya descrita por Clark (Ver página 93).

- En el complejo **8f** se observa que la distancia Pd-N del nitrógeno piridínico tiene un valor de 1.899 Å, que es aproximadamente 0.1 Å más corto que el valor que se ha observado para los complejos **6**. Probablemente esto es debido al cambio de un ligando O-dador por otro N-dador.

- El enlace Pd-C 15 es 0.04 Å más largo que en el compuesto relacionado **6f**. En este caso el enlace Pd-C se encuentra en posición *trans* a un ligando cloruro, mientras que en **6f** el enlace se encuentra en posición *trans* a un oxígeno del acetilacetato.

- Laine informa de valores de longitudes de enlace Pd-Cl entre 2.27 Å y 2.29 Å.⁷⁷ Doherty et al informan de enlaces Pd-Cl de 2.3866 Å y de 2.3834 Å. Ellos apuntan que está dentro del rango normal para complejos de iminofosfinas por la influencia *trans* del grupo fosfina.¹⁰³

El valor de la longitud del enlace Pd-C 15 es 0.02 Å más grande que el mayor de los enlaces análogos en cristales de los complejos **6** (**6d**: 2.08 Å), lo cual implica un mayor carácter sp³ del carbono C 15.

Los valores de las longitudes de enlace en el anillo de cinco miembros coinciden con las longitudes de enlaces de los complejos **6**.

Ángulos del enlace (°)	8f
N2-Pd1-C 15	95.1°
N1-Pd1-C 15	82.4°
N2-Pd1-Cl 1	89.5°
N1-Pd1-Cl 1	93.0°
C 15-Pd1-Cl 1	175.4°
N2-Pd1-N1	175.4°

Tabla 37: Valores seleccionados de ángulos (°) de los enlaces en el complejo **8f**.

En el complejo **8f** la coordinación del Pd es plana cuadrada con ángulos de enlace *cis* entre 82.4° y 93.0° y dos ángulos *trans* muy similares con un valor de 175.4°. Se observa para el ligando (κ^2 -N-C) del compuesto **8f** un ángulo de mordedura de 82.4° que es parecido a los valores encontrados en los complejos **6** (entre 81.8° y 82.9°). El átomo de paladio queda fuera del plano y se convierte en algo parecido a una pirámide de base cuadrada. Se ha hecho una aproximación para calcular la desviación de la planaridad en la coordinación del átomo de paladio de forma análoga a la descrita en la página 71 y se obtuvo un promedio de 0.0854 Å, que indica mayor planaridad que en los complejos **6** (entre 0.092 Å [**6d**] y 0.111 Å [**6f**]).

Ángulos del torsión (°)	8f
N1-Pd-C 15-C7	-31.65
Pd-C 15-C7-C2	49.65
C 15-C7-C2-N1	-47.12
C7-C2-N1-Pd	18.80
C2-N1-Pd-C 15	8.36

Tabla 38: Valores seleccionados de ángulos de torsión (°) seleccionados de la estructura cristalina del compuesto **8f**.

3.4.4 Observaciones

Las condiciones óptimas de la reacción de síntesis de los complejos **8** son la adición de 100 mg del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{NN}^*)]$, un exceso de 5 veces de malonato de dimetilo, que se enfría en etanol en el congelador a -18°C y añadir después un gran exceso de piperidina (1 ml). Una adición equimolar o cinco veces más de piperidina no lleva a buen término el experimento. Demasiada piperidina favorece la formación de $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. Experimentos con K^tBuO con el fin de obtener la inserción de una molécula de dimetilmalonato de forma parecida a la descrita para los complejos **6** (página 57) en los complejos **2** y **3** llevaron a mezclas incaracterizables de productos. Tampoco funcionaba una activación con NaOMe o NEt_3 . Experimentos entre complejos $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}^*)][\text{BF}_4]$ y piperidina han llevado sin excepción a la formación del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. Las reacciones solamente han funcionado en etanol, mientras que en otros disolventes como metanol, isopropanol o diclorometano se obtuvo un aceite no soluble en CDCl_3 y d_6 -DMSO, lo que dificultaba su caracterización. En un caso concreto el etanol fue cambiado por metanol, una recristalización de los productos en hexano no funcionaba, se obtuvo solamente un aceite con aspecto de miel. En un disolvente aprótico y polar, como es el diclorometano, tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios. Experimentos a temperatura ambiente y a reflujo (T baño aceite = 80°C) no han llevado a ningún resultado, sino a una descomposición del material de partida. También se intentó la reacción de adición del malonato de dimetilo a la mezcla entre el ligando **1f** y $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$. Solamente se ha obtenido el complejo **2f**. El tiempo de reacción no es muy decisivo, la relación entre la cantidad de complejo de piperidina $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$, con respecto al producto deseado **8** es muy similar tanto si la reacción se desarrolla a lo largo de dos días como si se desarrolla a lo largo de una semana. También se intentó la adición de un exceso de malonato de dimetilo al complejo **2f** en etanol y se calentó la mezcla de reacción a reflujo (80°C). Después de dos horas a reflujo tomó un RMN ^1H , el cual muestra material de partida. En un experimento de control, se añadió **2f**, malonato de dimetilo y K^tBuO y se observa, después de 2 horas a reflujo, una descomposición del complejo **2f**.

3.4.5 Mecanismo

Como mecanismo para la obtención del producto final tras el ataque del malonato de dimetilo desprotonado, se propone un mecanismo análogo descrito para la obtención de los complejos **6**. En una primera etapa se produciría la formación de un complejo catiónico por sustitución de un cloruro por una piperidina. En la bibliografía se conocen antecedentes de complejos Pd-piperidina, La bibliografía recoge varios ejemplos, por ejemplo la ruptura de un puente de Pd-(μ -Cl₂)-Pd por un MeNH-CH₂-Ph, que aparece durante la sustitución por este ligando.¹²⁶ Como paso siguiente aparece en otra publicación la sustitución de ese MeNH-CH₂-Ph por piperidina, formando un enlace Pd-N dativo. El valor del equilibrio es de K = 3.1 (ilustración 95).¹²⁷

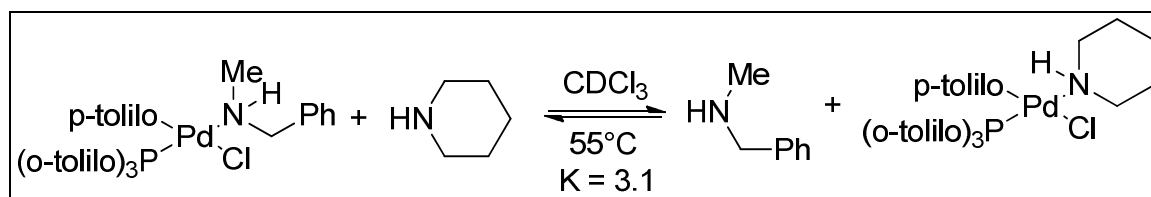


Ilustración 95: sustitución de MeNH-CH₂-Ph por piperidina.

La bibliografía recoge varios ejemplos de complejos con ligandos piperidina.^{1,128-133}

3.5 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdCl}(\text{pip})(\text{NC}_5\text{H}_4\{\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}\})\text{C}(\text{COCH}_3)_2]$, **9**

Se han llevado a cabo experimentos similares a los descritos anteriormente para los complejos **8** con los complejos de fórmula $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-N}\sim\text{N})]$ y con piperidina como base. Se sustituyó el malonato de dimetilo por 2,4-pentanodiona, la cual se desprotona con la base piperidina, para estudiar un posible ataque nucleofílico sobre el enlace C=N. Como producto se obtuvo un aceite amarillo y un sólido blanco. Cuando se añadió éter a la mezcla se observó la aparición un precipitado que fue recogido por filtración. El sólido recogido fue lavado con acetona y en la fracción soluble en acetona se ha obtenido el complejo **9** en pequeña cantidad pero suficiente para hacer su estudio por RMN ^1H y rayos X. La parte insoluble en acetona es un complejo de piperidina (discutido más adelante, página 116) (ilustración 96).

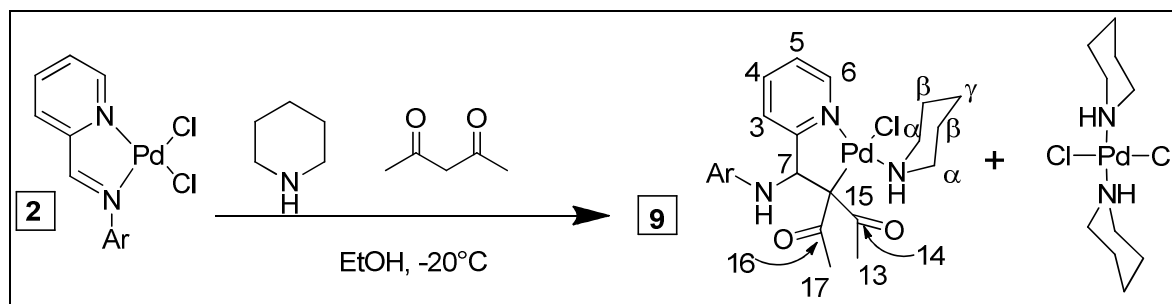


Ilustración 96: Mecanismo de la síntesis de los compuestos **9**. Ar = C_6H_4 -4- CH_3 (**9a**), C_6H_4 -2- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**9d**), C_6H_4 -4- OCH_3 (**9f**), C_6H_4 -2- OCH_3 (**9g**), C_6H_4 -4- CF_3 (**9h**).

Experimentos con los complejos **2b**, **2c** y **2e** no llevaron a los resultados esperados. En el experimento de **2e** se observa material de partida. En el caso de **2b** y **2c** se observa la descomposición del material de partida.

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN, FT-IR y rayos X (**9d**). Los datos más representativos de dichas caracterizaciones se resumen más adelante. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental. En principio, el mecanismo sería muy similar al descrito anteriormente para los compuestos **8**.

3.5.1 RMN ^1H de los complejos **9**

Los espectros de los compuestos son menos limpios que los de otros complejos porque hasta ahora no se ha obtenido la posibilidad de conseguir una recristalización satisfactoria, pero tienen una concentración suficiente para ver sin problemas todos los picos del compuesto que nos interesa. En la ilustración 97 se muestra el espectro del compuesto **9a** que aparece junto con productos minoritarios.

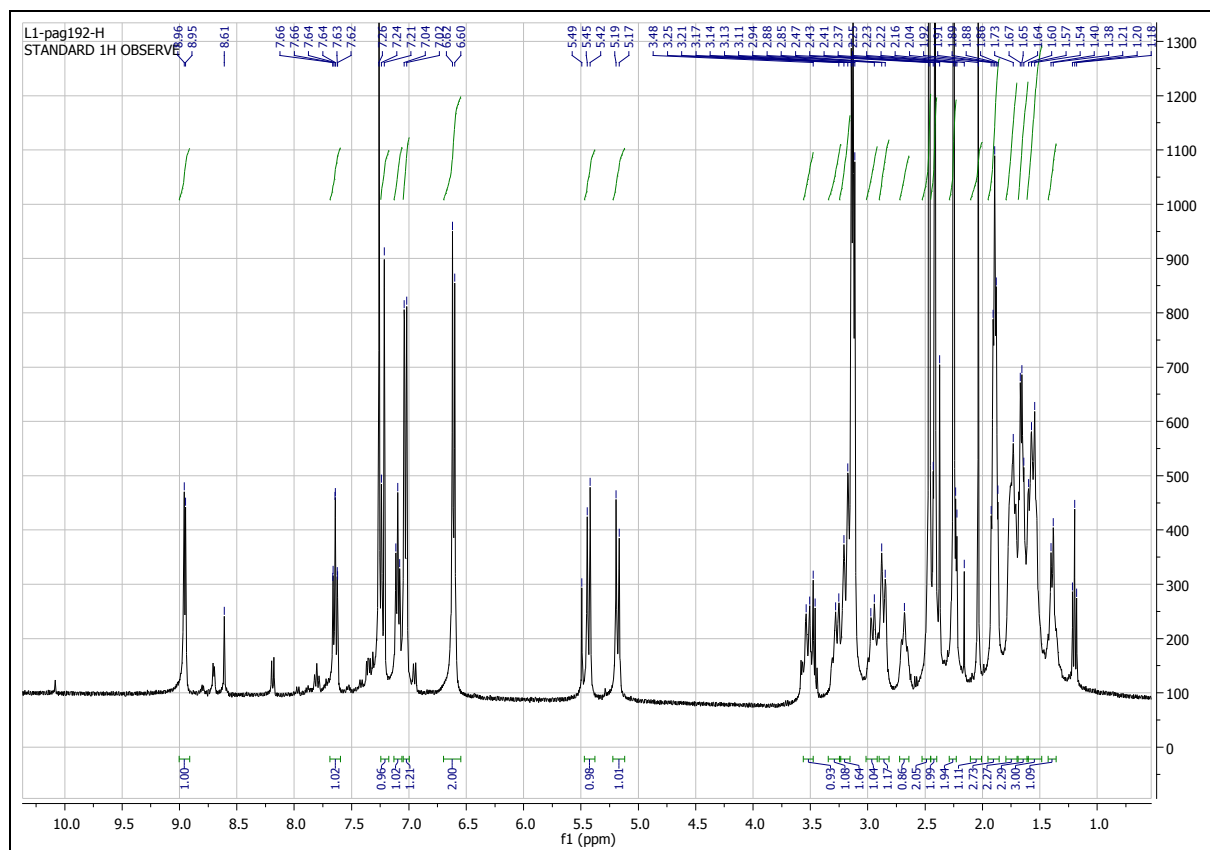


Ilustración 97: Espectro RMN ^1H del complejo **9a**. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

En la ilustración 98 se ve el complejo **9a** como producto mayoritario y un producto minoritario que no fue caracterizado, pero se puede excluir la posibilidad que se trate de producto de partida.

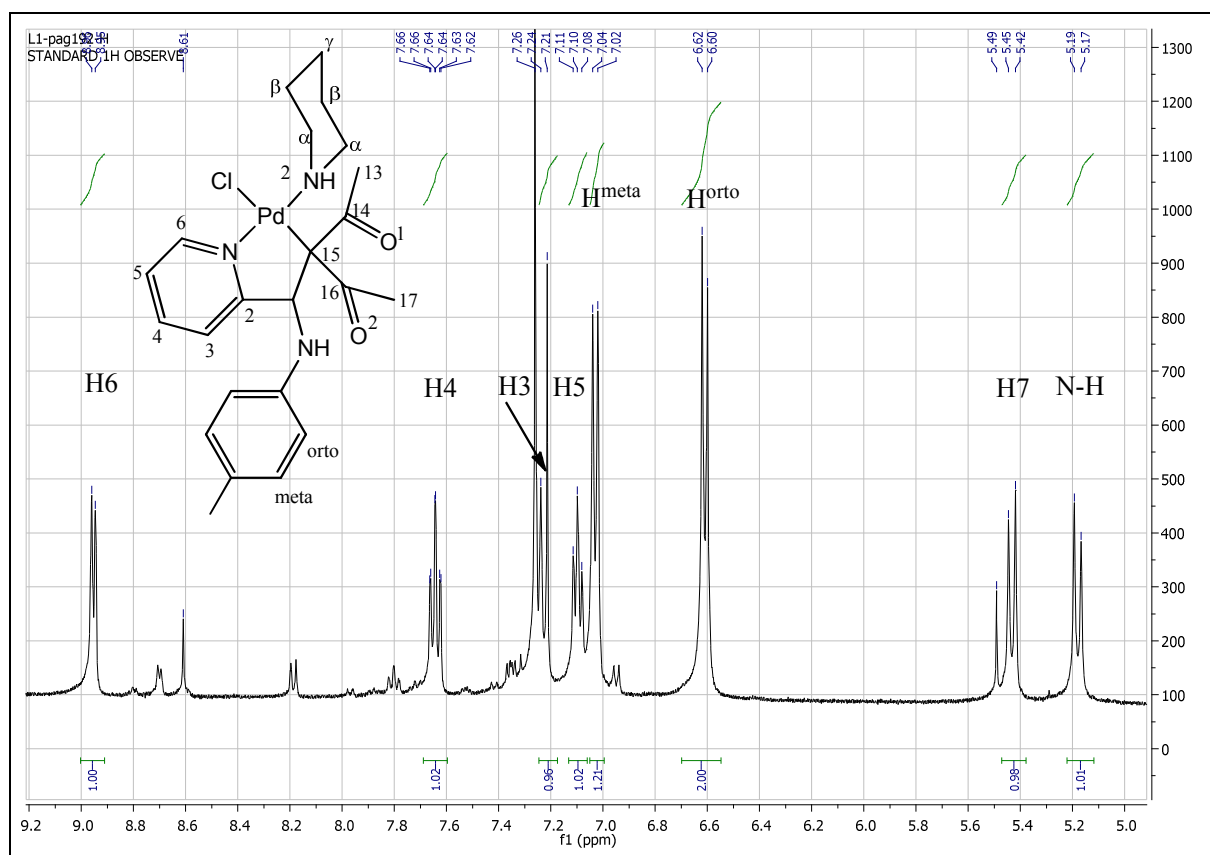


Ilustración 98: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **9a** en el rango $\delta = 9.3 - 5.0$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

En la parte de la piperidina se observan al lado de los metilos del compuesto **9a**, de una forma más borrosa, señales de $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ ($\delta = 3.11$ ppm, $\delta = 1.88$ ppm y $\delta = 1.64$ ppm) que no se eliminaron durante la elaboración del producto final. Además se observan señales de un producto que se examina a partir de la página 121 (ilustración 99).

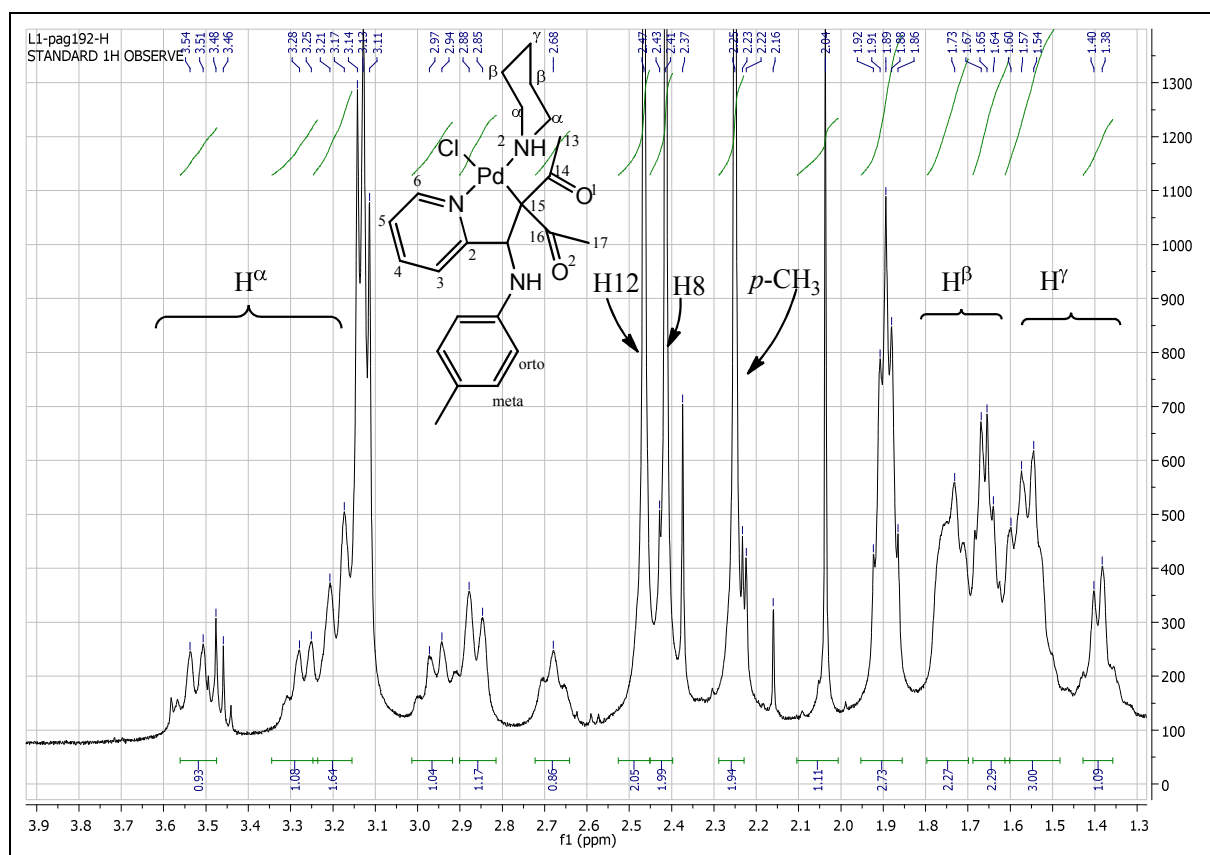


Ilustración 99: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **9a** en el rango $\delta = 3.9 - 1.3$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

Los desplazamientos químicos de los protones en CDCl_3 muestran tendencias parecidas para todos los compuestos, excepto en la región de la amina donde los valores oscilan para el H^7 entre $\delta = 5.37$ ppm y $\delta = 5.75$ ppm y para el N-H entre $\delta = 5.08$ ppm y $\delta = 5.50$ ppm. La secuencia de los protones es H^6 , H^4 , H^3 y H^5 desde campo más bajo a campo más alto sin excepciones. El desplazamiento químico a un campo más bajo del protón H^6 por el efecto de apantallamiento del cloruro en *cis* (ver también página 19) coincide con el isómero obtenido por rayos X (ver más adelante). Los dos protones del enlace amina tienen un sistema espín AB con $^3J_{\text{HH}}$ con 10.5 Hz. En la región entre $\delta = 3.52$ ppm y $\delta = 2.80$ ppm se observan los protones los H^α y el protón N-H de la piperidina, mientras que se observan en la región entre $\delta = 1.75$ ppm y $\delta = 1.38$ ppm los protones H^β y H^γ de la piperidina (tabla 39).

Complejo	Disolvente	Piridina				Amina		γ -acac	
		H^3	H^4	H^5	H^6	H^7	N-H	H^{13}	H^{17}
9a	CDCl_3	7.23	7.64	7.09	8.95	5.42	5.18	2.49	2.41
9d	CDCl_3	7.20	7.64	7.09	8.96	5.54	5.46	2.44	2.42
9f	CDCl_3	7.24	7.65	7.10	8.95	5.37	5.08	2.46	2.41
9g	CDCl_3	7.15	7.64	7.09	8.96	5.75	5.47	2.47	2.43
9h	CDCl_3	7.18	7.68	7.12	8.98	5.61	5.50	2.48	2.42

Tabla 39a: Los desplazamientos químicos de protones de los complejos **9a-9h**.

		Piperidina			
Complejo	Disolvente	H ^α	H ^β	H ^γ	N-H
9a	CDCl ₃	3.52, 3.28, 3.16, 2.90	1.75, 1.68	1.59, 1.38	2.82
9d	CDCl ₃	3.25-3.10, 2.86-2.77	1.74-1.62	1.57, 1.38	2.86-2.77
9f	CDCl ₃	3.51, 3.26, 3.17, 2.95	1.73, 1.65	1.55, 1.39	2.85
9g	CDCl ₃	3.55, 3.27, 3.16, 2.88	1.74, 1.67	1.59, 1.40	2.96
9h	CDCl ₃	3.54, 3.34, 3.22, 2.84	1.71, 1.65	1.56, 1.40	2.84

Tabla 39b: Los desplazamientos químicos de protones de los complejos **9a-9h**.

La asignación de los protones se ha realizado con el apoyo experimentos de COSY y NOESY (ilustraciones 100 y 101).

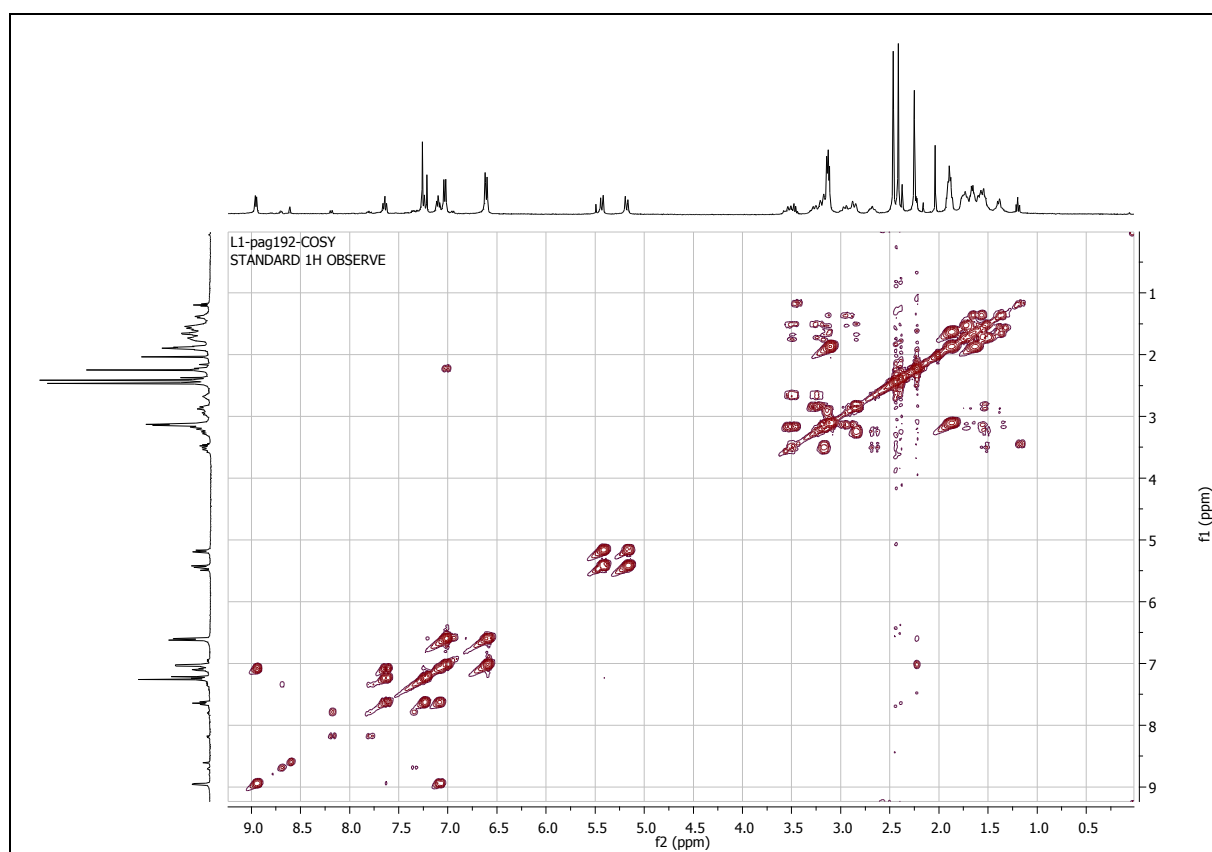


Ilustración 100: COSY del complejo **9a**. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

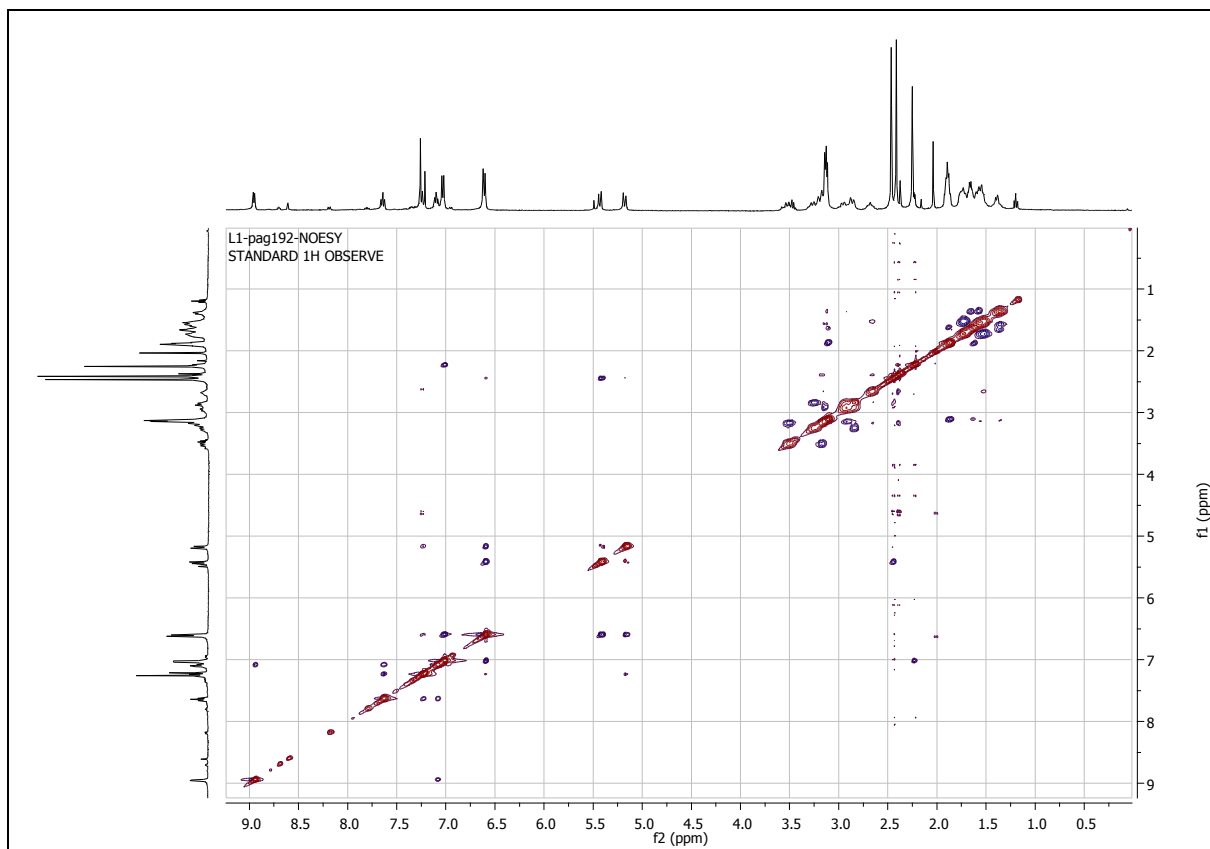


Ilustración 101: NOESY del complejo **9a**. 400 MHz. CDCl₃. t.a.

3.5.2 Espectros FT-IR de los complejos del **9**

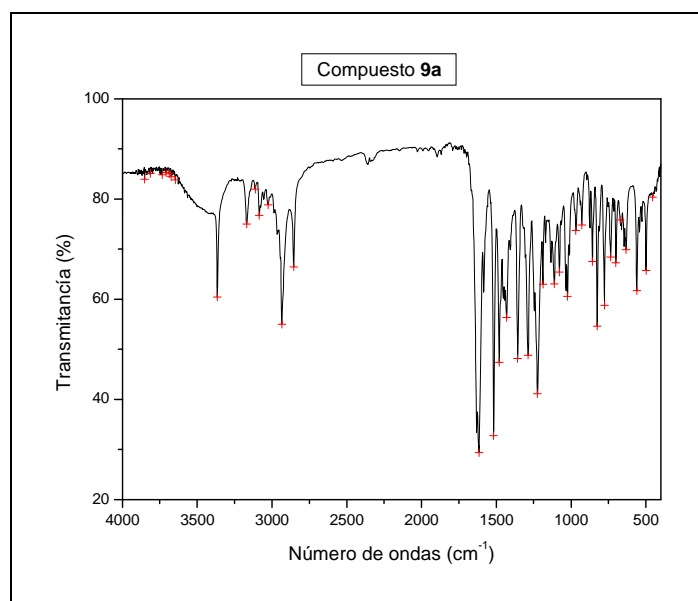


Ilustración 102: Espectro FT-IR del compuesto **9a** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

La ilustración 102 muestra el espectro FT-IR del compuesto **9a**. La tabla 40 muestra las señales del FT-IR.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-O})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-C}\sim\text{C})$
9a	3365 y 3168	3086, 3054 y 3027	2961, 2941, 2933 y 2854	1583, 1570 y 1518
9d	3398 y 3319	3073 y 3044	2933 y 2854	1605, 1574 y 1522
9f	3365 y 3174	3085 y 3073	2984, 2949 y 2841	1585, 1518
9g	3319 y 3203	3068 y 3035	2994, 2972, 2925 y 2856	1602, 1568 y 1518

Tabla 40a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **9a** – **9g**.

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C=O})$	$\tilde{\nu}(\text{C=C del anillo arom.})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\tilde{\nu}(\text{O=C-O-CH}_3)$	$\tilde{\nu}(\text{C-N})$
9a	1682 y 1633	1616	1358	1247, 1223 y 1185	1135
9d	1697 y 1637	1620	1388	1248, 1223 y 1194	1119
9f	1668 y 1631	1616	1392	1246, 1223 y 1188	1135
9g	1670 y 1645	1611	1377	1238, 1215 y 1162	1146

Tabla 40b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **9a** – **9g**.

Complejo	$\Phi(\text{para-sust anillo})$	$\Phi(\text{orto-sust anillo})$	$\delta(\text{N-H } 2^\circ\text{armónico})$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-C del acac})$
9a	825 y 806		700	559
9d		770, 758 y 725	700	553
9f	825		700	552
9g		776 y 750	710	565

Tabla 40c: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **9a** – **9g**.

En los espectros FT-IR de los compuestos **9** se ven claramente todas las bandas de los grupos funcionales, especialmente las dos vibraciones del N-H a $3362\text{ cm}^{-1} \pm 32\text{ cm}^{-1}$ y a $3216\text{ cm}^{-1} \pm 70\text{ cm}^{-1}$, la cetona a $1679\text{ cm}^{-1} \pm 13\text{ cm}^{-1}$ y $1636\text{ cm}^{-1} \pm 6\text{ cm}^{-1}$, la deformación del metilo a $1378\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ y el enlace Pd-C a $557\text{ cm}^{-1} \pm 6\text{ cm}^{-1}$.

3.5.3 Estructura cristalina de los compuestos **9**

La estructura de los compuestos **9** fue confirmada por difracción de rayos X. Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X mediante la lenta difusión de éter sobre el compuesto **9d** disuelto en CHCl₃. Los espectros RMN ¹H están en concordancia con la estructura cristalina. En la tabla 41 se muestra un resumen de datos cristalográficos seleccionados del cristal **9d**.

Fórmula empírica	C ₂₅ ClN ₃ O ₂ Pd
Peso molecular	516.13 g/mol
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a	9.8267 Å
b	10.3795 Å
c	13.256 Å
α	110.830°
β	95.132°
γ	95.921°
Volumen	1245.4 Å ³
Z	2
Densidad (calculado)	1.376 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.875 mm ⁻¹
F(000)	500
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.10 (mm)

Tabla 41: Parámetros del cristal **9d**.

El compuesto **9d** cristalizó en un sistema cristalino triclínico con el grupo espacial P-1. En una celda cristalina se encuentran dos moléculas del compuesto. La estructura molecular del compuesto **9d** se presenta en la ilustración 103. Con el fin de facilitar la comparación de los datos obtenidos para los 5 cristales diferentes se usa una numeración diferente a la generada en el archivo *.cif. Esta numeración se muestra en la ilustración 104.

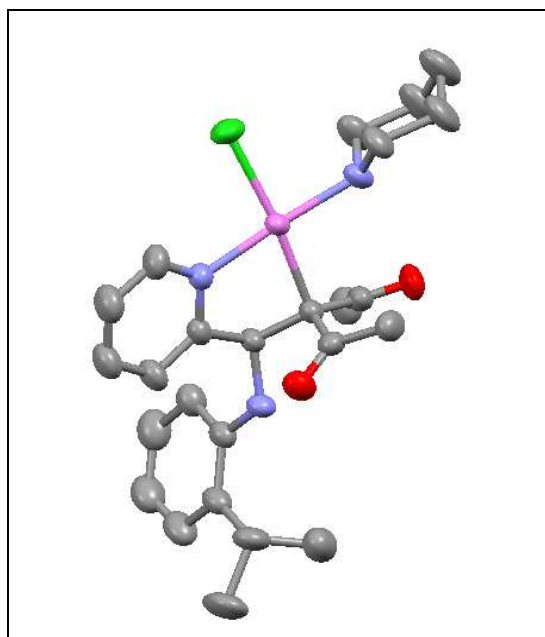


Ilustración 103: Estructura cristalina del complejo **9d**. Para facilitar la visualización se han omitido los átomos de hidrógeno.

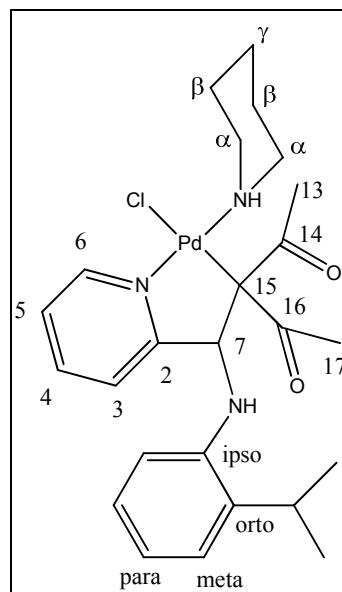


Ilustración 104: Numeración de átomos en el compuesto **9d**. Nótese que esta numeración es diferente de la presentada en el etiquetaje de átomos en la resolución estructural.

La característica estructural más destacable es que un ligando acetilacetonato está coordinado al átomo de paladio a través de su γ -C, que a su vez está también enlazado a otro átomo de carbono del ligando formando un carbono cuaternario. Otra característica destacable es la presencia de piperidina coordinada al átomo central de paladio. En el carbono C7 hay un centro de quiralidad, mostrándose en la ilustración 104 el enantiómero R. En el cristal seleccionado únicamente se encuentra el enantiómero R.

En las tablas 42 y 43 se presentan valores seleccionados de longitudes de enlace y ángulos del compuesto **9d**.

Longitudes de enlace (Å)	9d	8f	valores promedio en 6
Pd1-Cl 1	2.3558 (± 0.0012)	2.360(5)	
Pd1-N1	2.0235 (± 0.0033)	1.899(18)	1.9934
Pd1-N2	2.0583 (± 0.0035)	2.154(14)	
Pd1-C 15	2.1171 (± 0.0039)	2.106(18)	2.0785
O1-C14	1.2234 (± 0.0050)		1.2262
O2-C16	1.2290 (± 0.0048)		1.1852
N1-C2	1.3267 (± 0.0052)	1.36(2)	1.324
C2-C7	1.5395 (± 0.0053)	1.51(2)	1.5024
C7-C 15	1.5403 (± 0.0055)	1.57(3)	1.5582
C 15-C14	1.4875 (± 0.0058)		1.4733
C 15-C16	1.4868 (± 0.0058)		1.4821

Tabla 42: Longitudes de enlaces seleccionadas del compuesto **9d**. Para facilitar la comparación se incluyen también los valores de **8f** y el promedio de los compuestos **6**.

Los enlaces Pd-N1(ligando bidentado), Pd-N2(piperidina), Pd-Cl y el enlace Pd-C 15 (γ -acac) están en el rango que se encuentra en la bibliografía (ver discusión cristal compuestos **6**, página 70 y cristal compuesto **8f**, página 101). La longitud del enlace de los dos grupos

carbonilo (O1-C14 y O2-C16), los valores de las longitudes de enlaces del anillo de cinco miembros (Pd-N1-C2-C7-C 15) y los enlaces entre los grupos carbonilo y el γ -C del acac (C 15-C14 y C15-C16) son parecidos a los encontrados en los compuestos **6** y coinciden con valores de la bibliografía (compárese con la discusión de los cristales **6**).

Ángulos del enlace (°)	9d	8f	valores promedio en 6
N2-Pd1-C 15	95.97 (± 0.15)	95.1	92.8
N1-Pd1-C 15	81.60 (± 0.14)	82.4	82.4
N2-Pd1-C1 1	90.01 (± 0.11)	89.5	92.8
N1-Pd1-C1 1	92.64 (± 0.10)	93.0	92.0
C 15-Pd1-C1 1	172.63 (± 0.11)	175.4	173.7
N2-Pd1-N1	176.20 (± 0.13)	175.4	175.0

Tabla 43: Ángulos (°) de los enlaces seleccionados en el complejo **9d**. Para facilitar la discusión se muestran también los valores de **8f** y el promedio de los compuestos **6**.

Por lo que se refiere a los ángulos de enlace, aunque los complejos **6** tienen un ligando bidentado β -O,O'-dicetonato en lugar de dos ligandos monodentados cloruro y piperidina se observan tendencias parecidas entre los tres grupos. En el complejo **9d** la coordinación del átomo de paladio es aproximadamente plana cuadrada con ángulos de enlace *cis* entre 81.60 (± 0.14)° y 95.97 (± 0.15)° y dos ángulos *trans* de 172.63 (± 0.11)° y 176.20 (± 0.13)°. Se observa en el complejo **9d** para N1-Pd1-C 15 un ángulo de mordedura de 81.60 (± 0.14)° que es parecido a valores mostrados anteriormente para complejos **6** (entre 81.80 (± 0.18)° y 82.79 (± 0.32)°) y para el cristal **8f** con 82.4°. El átomo de paladio queda fuera del plano y se convierte en algo parecido a una pirámide de base cuadrada. Para la desviación del plano de paladio se obtuvo un valor de 0.018 Å. El valor es parecido a complejos **6** (desv. entre 0.008 Å (**6c**) y 0.022 Å (**6h**)) pero es mayor que el observado en el complejo **8f** con una desviación de 0.003 Å. El anillo de cinco miembros (N1-Pd-C 15-C7-C2) tiene la conformación “sobre” o “ δ ”.

3.6 Caracterización del complejo de piperidina, $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

Durante los experimentos con un exceso de piperidina y con complejos de $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$ o de $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')][\text{BF}_4]$ en ausencia de 2,4-pentanediona se observa la formación de un precipitado insoluble en los disolventes orgánicos comunes como hexano, acetona y éter, poco soluble en diclorometano y bastante soluble en H_2O . Los experimentos se hicieron a -18°C . A temperaturas más altas se obtienen productos de descomposición en forma de aceite no caracterizable por su insolubilidad en CDCl_3 y $d_6\text{-DMSO}$. El producto fue aislado a través de filtración y lavado con hexano, éter y acetona. El compuesto aparecía en experimentos con **2a**, **2b**, **2e**, **2f**, **2h**, **3a**, **3b** y **3f** en los disolventes EtOH, MeOH y diclorometano y en presencia de malonato de dimetilo (ilustración 105).

Se ha hecho un experimento de control con los complejos **2l**, **3a**, **3b**, **4k**, **6f**, **11f** y **13a** y se observa que en EtOH se forma siempre el $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$.

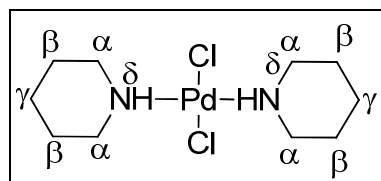


Ilustración 105: La numeración de $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$.

La caracterización se ha hecho con experimentos de RMN ^1H , de FT-IR y de rayos X.

3.6.1 RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

La ilustración 106 muestra el espectro ^1H -RMN del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$, la tabla 44 muestra las señales del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ y de piperidina ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$).

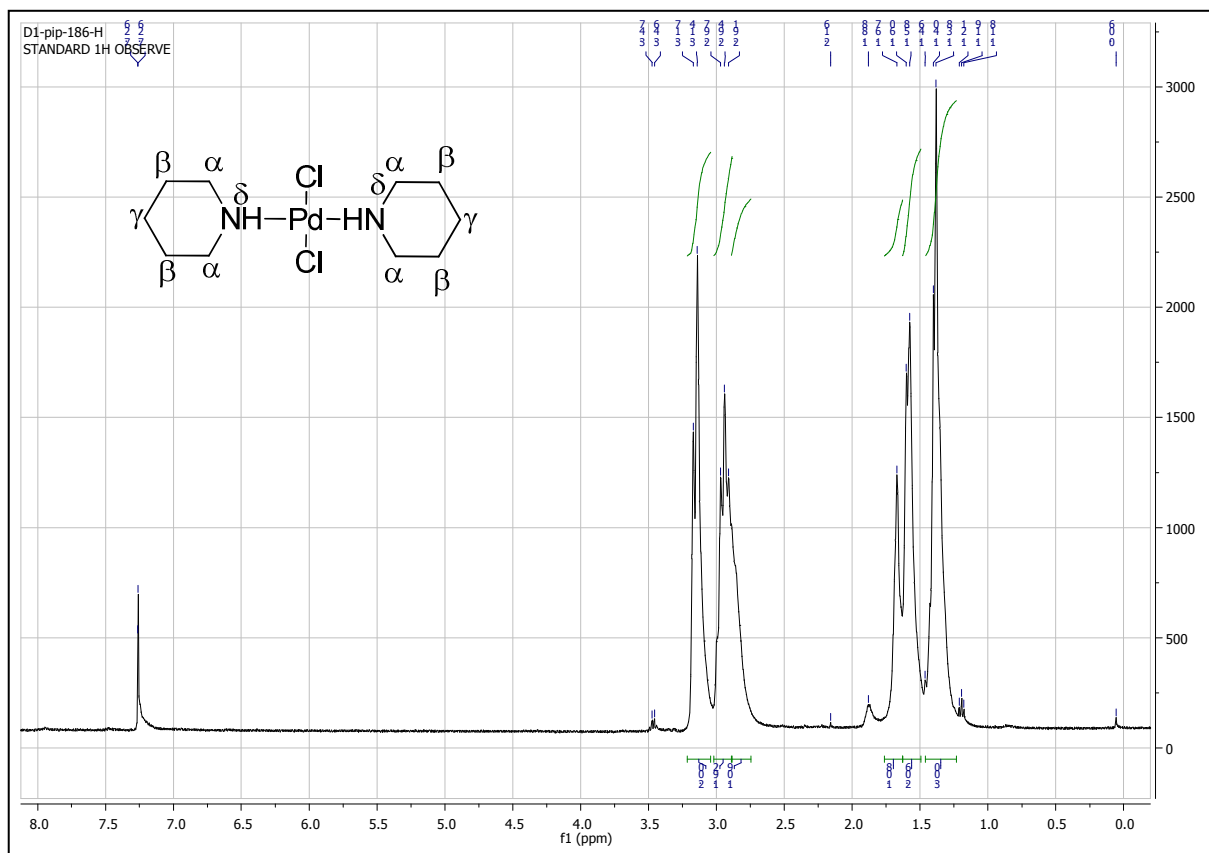


Ilustración 106: RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

Compuesto	H^α	H^β	H^γ	N-H
$[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$	3.13, 3.09, 2.96, 2.90	1.60, 1.58, 1.40-1.32	1.66, 1.40-1.32	2.84
Piperidina (SDBS) ¹³⁵	2.79	1.53	1.53	2.18

Tabla 44: Resonancia de los protones del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

En el RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ (ilustración 106) se observan cinco picos anchos en las regiones entre $\delta = 3.2$ ppm y $\delta = 2.8$ ppm, y $\delta = 1.8$ ppm y $\delta = 1.3$ ppm. La asignación de los picos se ha hecho a través de experimentos de COSY, NOESY, RMN ^{13}C y HMQC. Según la SDBS¹³⁵, los protones de la piperidina no coordinada tienen sus desplazamientos químicos a $\delta = 2.788$ ppm (H^α), $\delta = 2.18$ ppm (N-H) y $\delta = 1.53$ ppm (H^β y H^γ) (tabla 44). Por la coordinación al átomo de paladio todos los protones muestran un desplazamiento a campo más bajo y la pérdida de equivalencia de picos, que lleva a señales más anchas. El protón N-H no se observa con facilidad, no obstante un experimento COSY permite asignar un desplazamiento químico de 2.84 ppm, un valor cercano al observado en los complejos **8** y **9** donde aparece como un doblete.

3.6.2 Espectros FT-IR del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

La ilustración 107 muestra el espectro FT-IR del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$, la ilustración 108 muestra un FT-IR de piperidina ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$).

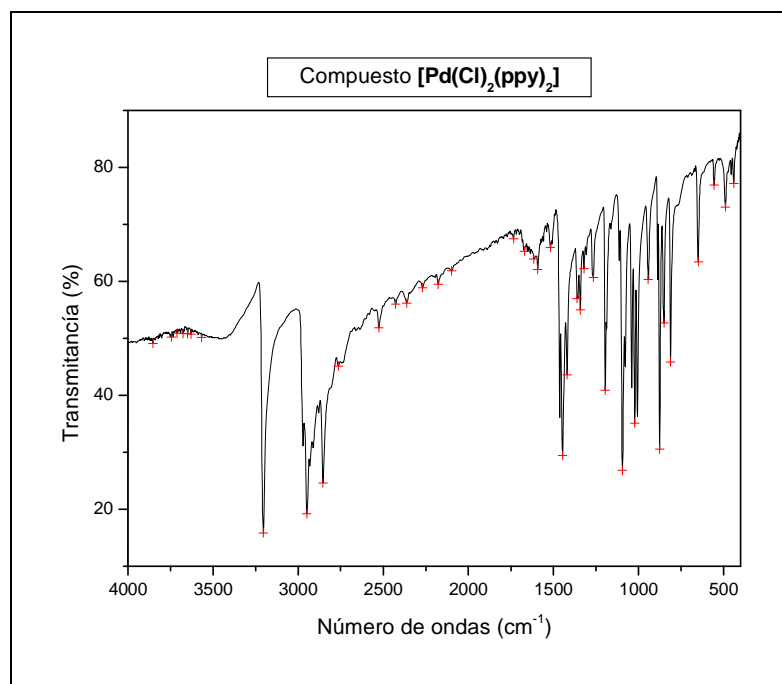


Ilustración 107: Espectro FT-IR del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ en pastilla de KBr. Rango $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$.

En el espectro FT-IR se observan claramente las vibraciones de las bandas de los grupos funcionales N-H a 3205 cm^{-1} , C-H alifáticos entre 2948 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} y Pd-N cm^{-1} a 555 cm^{-1} (ilustración 107). El espectro FT-IR es parecido al producto de partida.¹³⁶ Aunque se observan algunas diferencias: La tensión N-H de la piperidina libre aparece a 3276 cm^{-1} y en la región del C-H alifático aparecen solamente dos picos fuertes en lugar de cuatro en el producto de partida (ilustración 108).

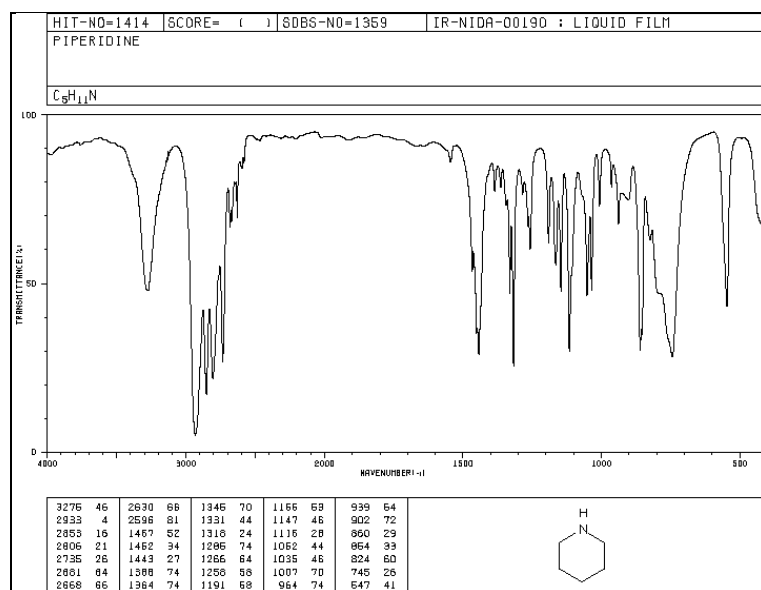


Ilustración 108: Espectro FT-IR de piperidina (de la base de datos SDBS).

3.6.3 Cristales del compuesto [PdCl₂(pip)₂]

La estructura del compuesto [PdCl₂(pip)₂] fue confirmada por difracción de rayos X. Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X mediante la lenta difusión de éter sobre el compuesto [PdCl₂(pip)₂] disuelto en CHCl₃. Los espectros RMN ¹H encajan con la estructura cristalina. En la tabla 45 se muestra un resumen de datos cristalográficos seleccionados para el cristal [PdCl₂(pip)₂].

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ Pd
Peso molecular	345.61 g/mol
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
a	10.7924 Å
b	6.5404 Å
c	10.4088 Å
α	90°
β	113.64°
γ	90°
Volumen	673.04 Å ³
Z	2
Densidad (calculado)	1.606 mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.744 mm ⁻¹
Reflexiones recogidas	7376
Reflexiones independientes	1535
Reflexiones con I>2σ	1517
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0338 y wR ₂ = 0.0769
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0332 y wR ₂ = 0.0766
Bondad de ajuste (F ²)	S = 1.287

Tabla 45: Parámetros para el cristal [PdCl₂(pip)₂].

El compuesto [PdCl₂(pip)₂] cristalizó en un sistema cristalino monoclínico con el grupo espacial P 21/c. En una celda cristalina se encuentran dos moléculas del compuesto. La estructura molecular del compuesto [PdCl₂(pip)₂] se presenta en la ilustración 109.

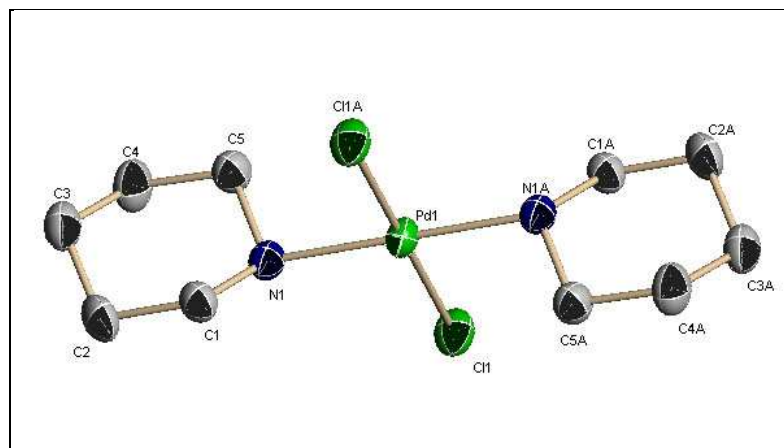


Ilustración 109: Estructura molecular del complejo [PdCl₂(pip)₂]. Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

La estructura muestra la existencia de dos moléculas de piperidina y dos ligandos cloruro coordinados a un metal central de paladio en una disposición *trans*.

En las tablas 46 y 47 se recogen valores seleccionados de distancias y ángulos de enlace respectivamente.

Longitudes de enlace (Å)	[PdCl ₂ (pip) ₂]
Pd1-Cl 1	2.3111 (±0.0012)
Pd1-N1	2.0650 (±0.0037)
N1-C1	1.4818 (±0.0061)
N1-C5	1.4951 (±0.0058)
C1-C2	1.5276 (±0.0069)
C5-C4	1.5300 (±0.0072)
C4-C3	1.5302 (±0.0082)
C3-C2	1.5254 (±0.0076)

Tabla 46: Distancias de enlace (Å) seleccionadas de las estructuras cristalinas de los complejos del compuesto [PdCl₂(pip)₂].

En la página 103 se ha hecho una discusión con valores encontrados en la bibliografía sobre los enlaces Pd-Cl y Pd-N_(Pip). El valor para los dos enlaces Pd-N_(Pip) (Pd-N1 y Pd-N2) es un poco más corto que el valor descrito por Crispini para sus compuestos.⁵² El valor para Pd-Cl 1 coincide con valores de la bibliografía. Los valores de las distancias de enlace en la piperidina coinciden con valores encontrados en la bibliografía para enlaces C-C y C-N.¹⁰²

Ángulos del enlace (°)	[PdCl ₂ (pip) ₂]
Cl 1-Pd1-N1	86.86 (±0.11)
Cl 1-Pd1-N1	93.14 (±0.11)
N1-Pd1-N1	180.00 (±0.00)
Cl 1-Pd1-Cl 1	180.00 (±0.00)
Pd1-N1-C1	110.04 (±0.29)
Pd1-N1-C5	113.33 (±0.28)
C1-N1-C5	111.89 (±0.36)
N1-C1-C2	111.57 (±0.42)
N1-C5-C4	111.52 (±0.40)
C5-C4-C3	110.35 (±0.41)
C4-C3-C2	109.54 (±0.43)
C1-C2-C3	110.97 (±0.42)

Tabla 47: Ángulos de enlace seleccionados en el complejo [PdCl₂(pip)₂].

El átomo de paladio está coordinado en un modo cuadrado plano. Los cuatro ligandos tienen ángulos de enlaces *cis* de 86.86° y de 93.14° y enlaces *trans* de 180°. Los ángulos en la piperidina son parecidos al ángulo ideal de 109.5° para carbonos de hibridación sp³.

3.7 Síntesis y caracterización de $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$

Durante el desarrollo de experimentos entre complejos $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$ (**2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f** y **2m**), un exceso de piperidina y en presencia de 2,4-pentanodiona, se observa la formación de otro compuesto diferente al descrito en la página 105. Se observan en el RMN ^1H picos que no coincidieron con el otro compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. El aislamiento del producto es el mismo que el descrito para el compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. Se han obtenido cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Estos estudios indican que hay también otra forma de reaccionar, es decir sustituir el ligando por dos ligandos bipiperidina y dos ligandos de cloruro. El mecanismo no se pudo aclarar. Por el momento no queda claro si los cristales provienen de una pequeña impureza que cristalizó muy bien (ilustración 110).

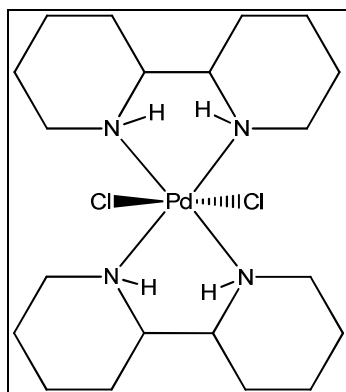


Ilustración 110: Estructura de la especie $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$.

El número de coordinación 6 es habitual para paladio (IV) en coordinación octaédrica. El libro Holleman-Wiberg da como ejemplos para paladio con coordinación 6: $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ (d^6), $[\text{PdF}_6]^{2-}$ (d^6), $[\text{PdBr}_6]^{2-}$ (d^6), $[\text{PdI}_6]^{2-}$ (d^6), $[\text{Pd}(\text{CN})_6]^{2-}$ (d^6), $[\text{PdCl}_4\text{py}_2]$ (d^6) y $[\text{PdF}_6]^-$ (d^5 , octaédrico). Todos los complejos de Pd(IV) son diamagnéticos con configuración electrónica t_{2g}^6 y son además “bajo espín”.

La coordinación octaédrica para Pd(II) es conocida, aunque no es la más habitual pero existen muchos ejemplos. Un ejemplo es el compuesto $[\text{Pd}(\text{II})\text{Cl}_2(\text{diars})_2]$ (ars= C_6H_4 -1,2-(As(Me) $_2$) $_2$).¹³⁷ En la CSD se encuentran otros ejemplos de Pd(II) hexacoordinado.¹³⁸⁻¹⁴⁵

3.7.1 RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$

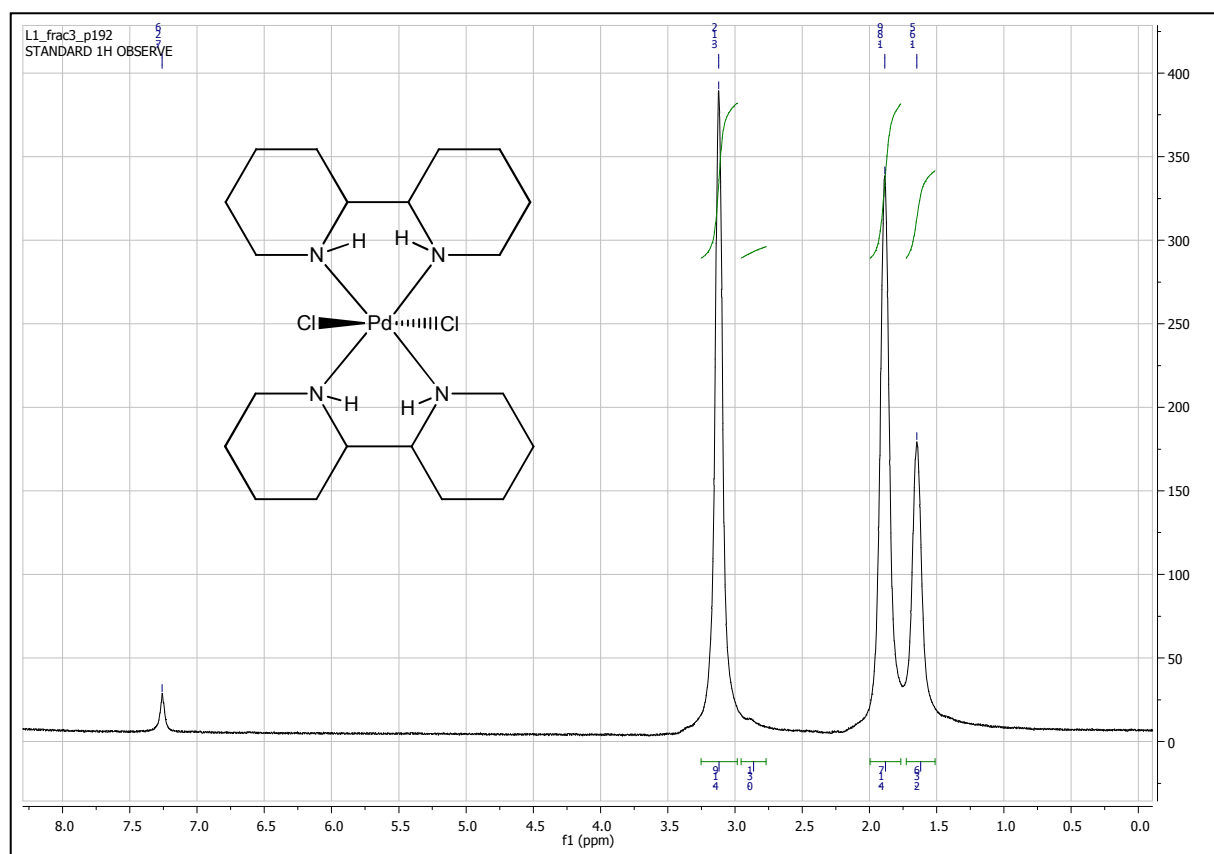


Ilustración 111: Espectro RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ en el rango $\delta = 8.3 - 0$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

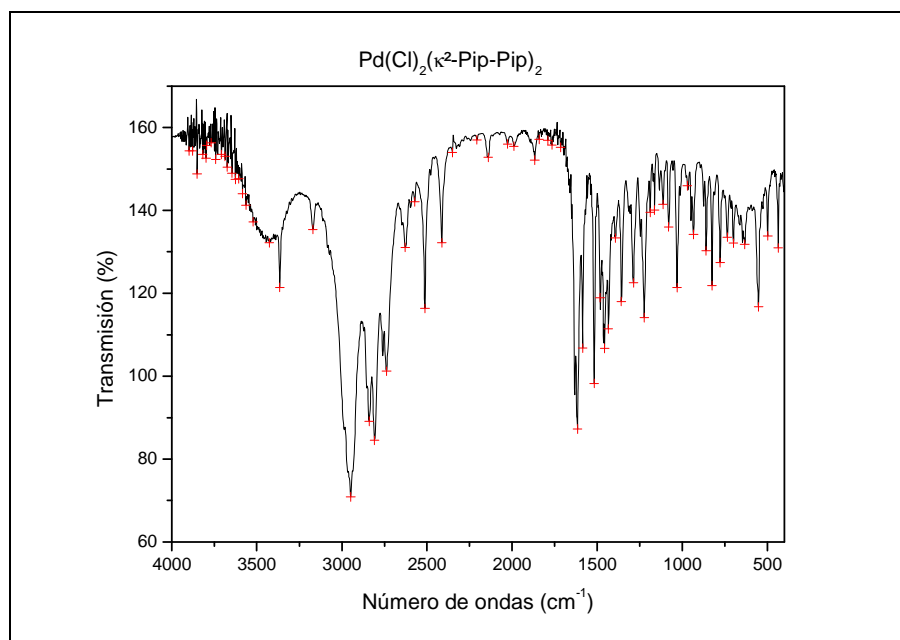
En los espectros de RMN ^1H se ven cuatro grupos de protones del producto principal. Los H^α a $\delta = 3.10$ ppm, el N-H a $\delta = 2.79$ ppm, los H^β a $\delta = 1.88$ ppm y los H^γ a $\delta = 1.64$ ppm (ilustración 111 y tabla 48).

Compuesto	Disolvente	H^α	H^β	H^γ	N-H
$[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$	CDCl_3	3.10	1.88	1.64	2.79
$[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$	CDCl_3	3.13, 3.09, 2.96, 2.90	1.60, 1.58	1.66, 1.40-1.32	2.84
Piperidina (SDBS) ¹³⁵	CDCl_3	2.79	1.53	1.53	2.18

Tabla 48: Desplazamientos químicos en ppm de señales del RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ en comparación con $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ y piperidina.

Los desplazamientos de los protones de los compuestos $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ y piperidina son parecidos. Mientras el $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ muestra la disociación de las señales del H^α y H^β , el compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ muestra solo tres señales donde H^α y H^β tienen el aspecto de un triplete colapsado y el H^γ de un cuadruplete colapsado. Debido a la coordinación al átomo de paladio todos los protones muestran un desplazamiento a campo más bajo. Se observan restos del producto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ que aparece en los espectros de RMN ^1H en diferentes relaciones.

3.7.2 Espectros FT-IR del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$



Ilustraci3n 112: Espectro FT-IR del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ en pastilla de KBr. Rango $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$.

En el espectro FT-IR del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ se observan claramente las vibraciones del enlace N-H cerca de 3365 cm^{-1} , la ausencia de vibraciones de tensi3n de enlaces C-H arom3ticos (entre 3100 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}) y la presencia de vibraciones de tensi3n C-H alif3ticos (entre 3000 cm^{-1} y 2850 cm^{-1}) (ilustraci3n 112).

3.7.3 Caracterización cristalográfica del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$

Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X mediante la lenta difusión de hexano sobre una disolución en cloroformo del compuesto **9d** en la cual se encontraba este compuesto como impureza.

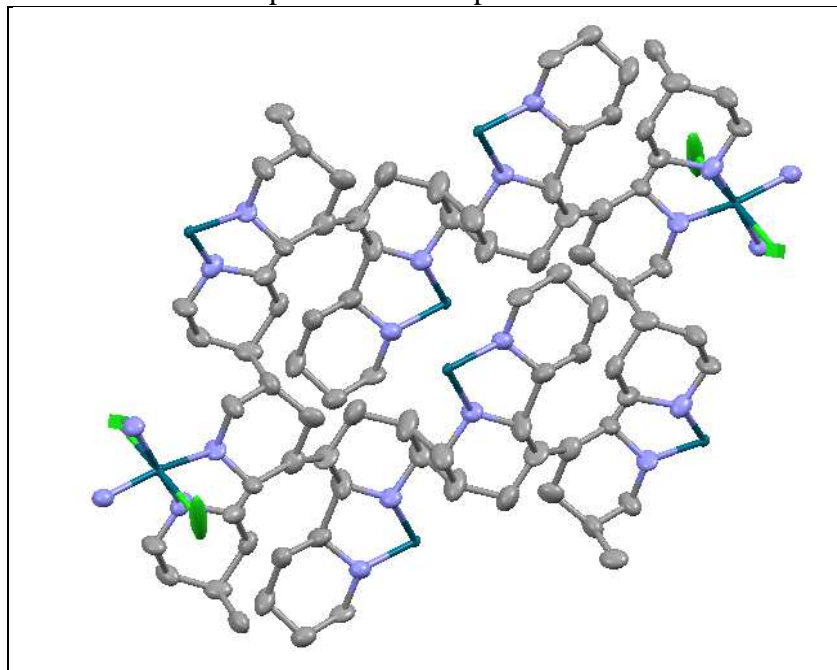


Ilustración 113: Estructura cristalina del complejo $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$. Para facilitar la visualización se han omitido los átomos de hidrógeno.

De la misma manera a partir de las impurezas que acompañan al compuesto **9c** en un intento de obtener monocristales de **9c**. Se obtiene una estructura similar.

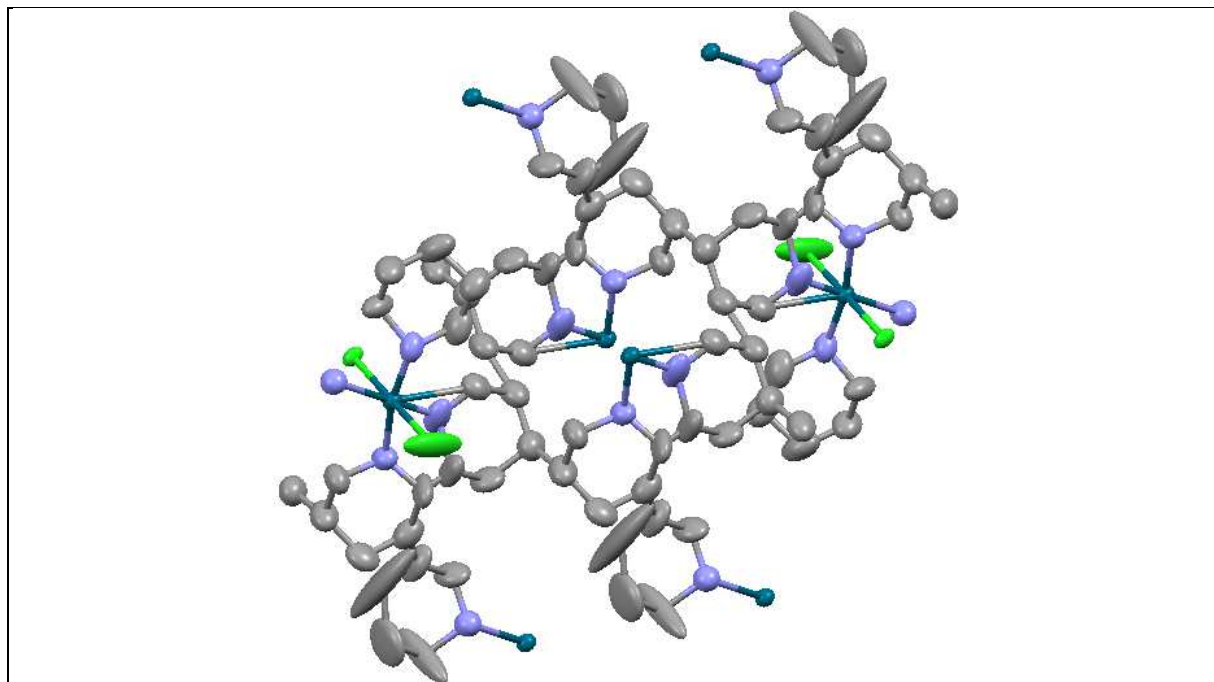


Ilustración 114: Estructura cristalina del complejo $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$. Para facilitar la visualización se han omitido los átomos de hidrógeno.

El compuesto aparece aquí como un polímero construido por monómeros de la forma $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$, los cuales tienen enlaces C-C entre fragmentos Pip-Pip unidos a diferentes átomos de paladio (ilustraciones 113 y 114).

En la ilustración **115** se muestra la unidad asimétrica a partir de la estructura obtenida desde la disolución del compuesto **9c**:

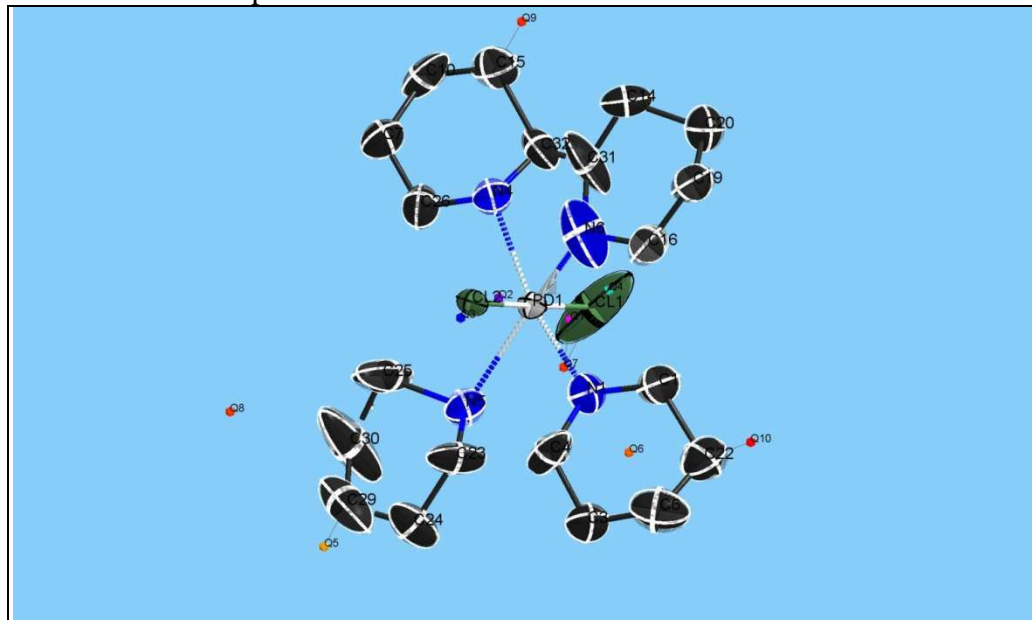


Ilustración 115: Unidad asimétrica del compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ con etiquetas, elaborado con el programa ShelXle.¹⁴⁶

La naturaleza y origen de estos compuestos, en los que se generan nuevos enlaces carbono-carbono,¹ suscitó muchos interrogantes y esfuerzos dirigidos a encontrar una ruta de síntesis eficiente que nos permitiese profundizar en detalle. Lamentablemente todos los intentos fueron infructuosos y, dado que el asunto no aportaba datos relevantes al objetivo central de ataques nucleofílicos a iminas coordinadas, desistimos de dedicarle más esfuerzos. Sin embargo comprendemos que el lector que haya llegado a este punto lamentará que no aportemos más información. Lo sentimos.

¹ Antecedentes de acoplamiento carbono-carbono en complejos de paladio con gran actividad electroquímica fueron descritos por el grupo de investigación AMIDO hace veinte años. [1] P. Espinet, M.Y. Alonso, G. Garcia-Herbosa, J.M. Ramos, Y. Jeannin, M. Philochelevalles, Double Oxidative Carbon Carbon Coupling of a Dimeric Orthopalladated Amido Complex Leading to Redox-Active Tetrapalladia Units $[\text{Pd}^4](\text{N}^+)$ (N = 0-4), *Inorg Chem*, 31 (1992) 2501-2507.

3.8 Experimentos con hfacH y benzoiacetona.

También se han hecho experimentos con hfacH y benzoiacetona que no han llevado a resultados satisfactorios. La repetición de las mismas condiciones que se han llevado a cabo en los compuestos **6** y **8**, no han llevado a resultados análogos a los descritos. Un cambio del disolvente EtOH por THF, acetona o diclorometano tampoco lleva a buenos resultados. No han funcionado los experimentos con piperidina, NaOH y K^tBuO, tampoco se tiene suerte con un cambio de temperatura, es decir a temperatura ambiente y a reflujo. Experimentos sin base han llevado al producto de partida.

Experimentos con el complejo [PdCl₂(NN')] y 5 veces el exceso de hfacH o de benzoiacetona y un gran exceso de piperidina han llevado al complejo [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂]. En general se puede decir que el hfacH y la benzoiacetona no muestran la misma reactividad que la acetilacetona en las condiciones utilizadas, y los experimentos no han llevado a resultados nuevos. No se ha continuado con la búsqueda de otras bases.

Experimentos con benzoiacetona han llevado a resultados interesantes, durante los experimentos RMN ¹H con CDCl₃ se observa un precipitado blanco en los tubos de RMN. Los espectros muestran desplazamientos químicos diferentes a los de material de partida, se observan también picos en torno de 10 ppm debido a la descomposición del complejo hacia el aldehído libre proveniente del ligando usado como material de partida. Intentos de cristalizar no han llevado a resultados satisfactorios.

4 Parte 3 – Metilación del enlace imínico C=N

Continuando con los estudios de reactividad de este tipo de complejos, se planteó la posibilidad de estudiar metilaciones sobre el ligando coordinado utilizando reactivos nucleófilos. En trabajos anteriores de nuestro grupo se habían observado procesos de metilación de iminas coordinadas a paladio siendo el nitrometano la fuente del metilo.¹³ Con este antecedente se intentó el estudio de metilación de los ligandos imina coordinados de compuestos **3** y **4** utilizando nitrometano. Además, en el contexto de ataques nucleofílicos sobre iminas también se estudió la reactividad frente a LiMe explorando la posibilidad de metilar la imina creando un nuevo enlace carbono-carbono.

4.1 Síntesis y caracterización de los compuestos 2-(R-N=C{CH₃})-(C₅H₅N), **10**

En trabajos anteriores del grupo en el que se ha desarrollado el presente trabajo se ha observado que la metilación de iminas, utilizando nitrometano como fuente del metilo, llevaba a iminas derivadas de la 2-acetilpiridina. Con el fin de poder establecer comparaciones con los resultados anteriores se procedió a la síntesis directa de estos compuestos como se describe a continuación.

La síntesis de **12** se inició con la síntesis de compuestos metilados en el grupo imina, después la complejación con [PdCl₂(COD)] y tratado el diclorurocomplejo, obtenido por esta vía, con Tl(acac) y Tl(BF₄).

Se sustituye en el primer paso el 2-piridinacarboxaldehído por 2-acetilpiridina. Los rendimientos eran más bajos que en las otras condensaciones. El procedimiento de síntesis de los compuestos metilados es el mismo que el mencionado en la página 11 para la síntesis de los compuestos **1** (ilustración 116).

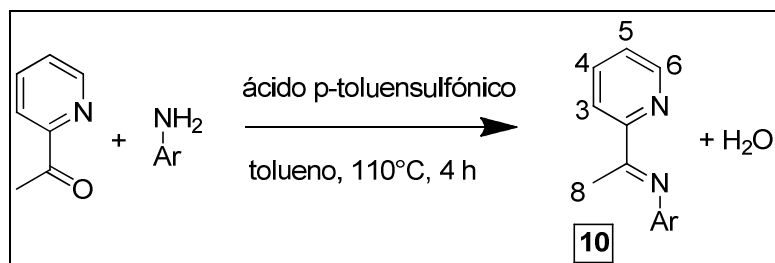


Ilustración 116: Síntesis de los compuestos **10**. Ar = C₆H₄-4-CH₃ (**10a**), C₆H₄-2-CH₃ (**10b**), C₆H₄-2-CH(CH₃)₂ (**10d**), C₆H₄-4-OCH₃ (**10f**).

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN. Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

4.1.1 RMN ^1H de los compuestos **10**

Los problemas en la obtención de las iminas puras hacían que no fuera posible la obtención de especies sólidas siendo necesario trabajar con aceites. Por este motivo la caracterización se limitó a su estudio en disolución mediante RMN. No obstante, se pudo tomar un espectro FT-IR del compuesto **10f**. La ilustración 117 muestra un espectro RMN ^1H del compuesto **10f**, la tabla 49 muestra los desplazamientos químicos de los compuestos **10a** – **10f**.

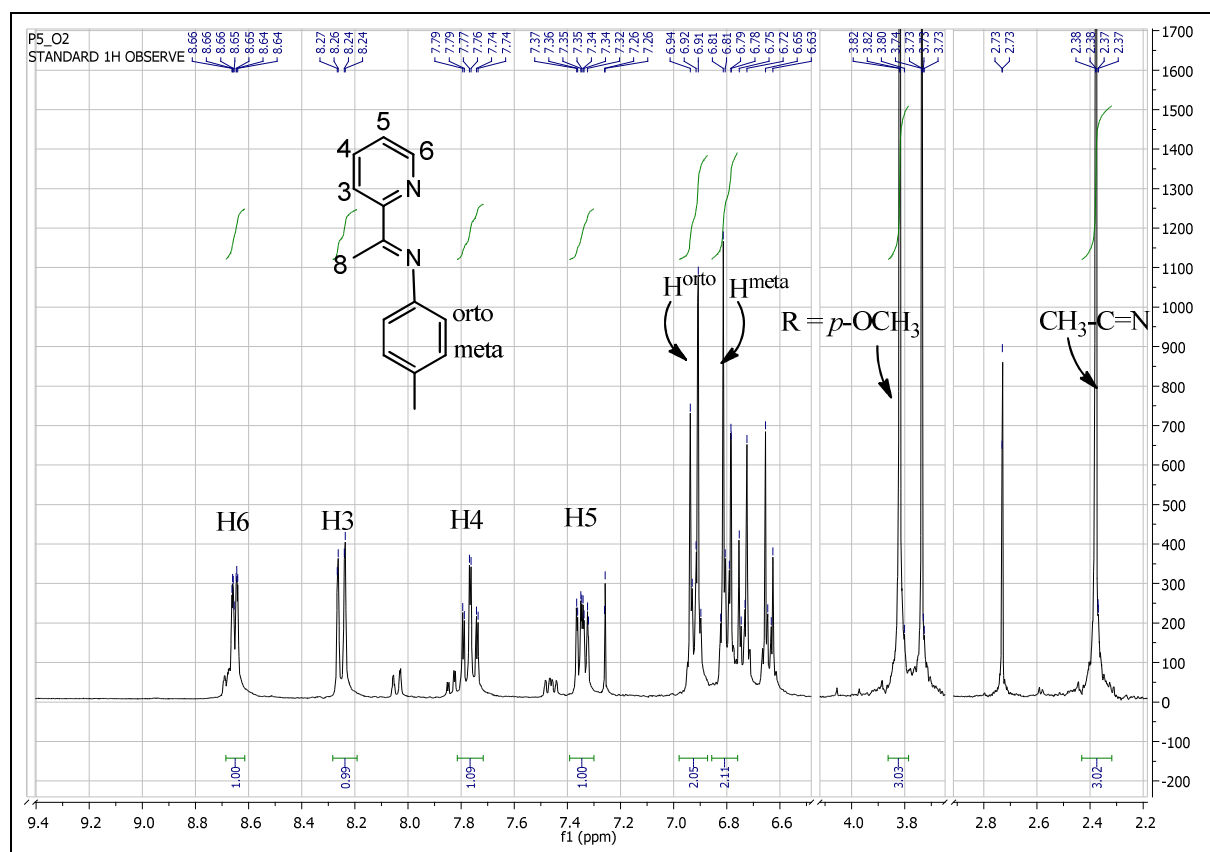


Ilustración 117: Ampliación del espectro de RMN ^1H del compuesto **10f** en el rango $\delta = 9.4$ – 6.6 ppm, $\delta = 4.1$ – 3.7 ppm y $\delta = 2.9$ – 2.2 ppm. 400 MHz. CDCl_3 , t.a.

Compuesto	Disolvente	Piridina				Me-C=N
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁸
10a	CDCl_3	8.25	7.76	7.34	8.64	2.35
10b	CDCl_3	8.33	7.68	7.29	8.54	2.30
10d	CDCl_3	8.32	7.80	7.37	8.69	2.34
10f	CDCl_3	8.23	7.76	7.33	8.64	2.37

Tabla 49: Desplazamientos químicos en ppm de las señales del RMN ^1H de los compuestos **10a**– **10f**.

Como se puede ver en la tabla 49, los desplazamientos químicos de los protones de los compuestos **10** son parecidos a los encontrados para los compuestos **1**. Como muestra la ilustración 117, el producto final está contaminado con material de partida de la mezcla de reacción. Intentos de purificar el producto final no han llevado a ningún resultado positivo. La recristalización en hexano caliente y posterior enfriamiento del aceite no eliminó el producto de partida. También experimentos precipitación en éter fueron infructuosos. En el paso siguiente el producto final de esta reacción va a coordinarse como ligando bidentado a un

centro metálico de paladio(II), el complejo resultante no es soluble en los disolventes orgánicos habituales, así se puede eliminar el material de partida que está contaminando la imina.

4.1.2 Espectros FT-IR del compuesto **10f**

La ilustración 118 muestra un espectro del compuesto **10f**. Los datos más representativos de las caracterizaciones del espectro FT-IR se muestran en la tabla 50.

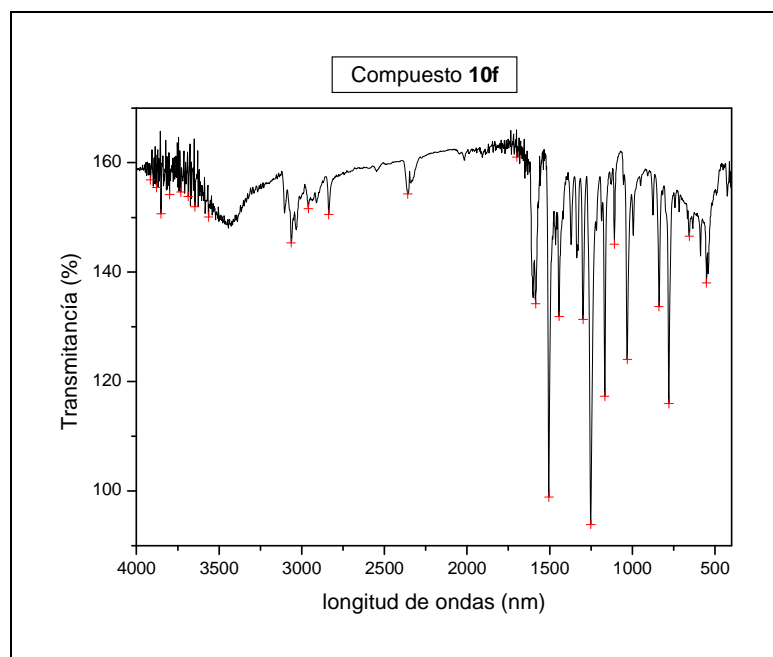


Ilustración 118: Espectro FT-IR del compuesto **10f**.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (C-H arom.)	$\tilde{\nu}$ (C-H alifat.)	$\tilde{\nu}$ (C=N)
10f	3040, 3022 y 3008	2959, 2943 y 2836	1633 y 1614

Tabla 50a: Números de onda (cm^{-1}) del espectro FT-IR del compuesto **10f**.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (C=C del anillo arom.)	Φ (<i>para</i> -sust anillo)
10f	1599 y 1514	818

Tabla 50b: Números de onda (cm^{-1}) del espectro FT-IR del compuesto **10f**.

Las señales de FT-IR no mostraban en general ninguna anomalía destacable. Las vibraciones de tensión de los enlaces del compuesto **10f** absorben a 3040, 3022 y 3008 cm^{-1} . Las vibraciones de los arC-C se encuentran a 1599 y 1514 cm^{-1} .

4.2 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\{2\text{-C}\{\text{CH}_3\}=\text{N-R}\})]$, **11**

Para comparar los resultados obtenidos se sintetizaron complejos **11**. Los complejos se sintetizaron siguiendo un método análogo al descrito en la página 17 para los compuestos **2** (ilustración 119).

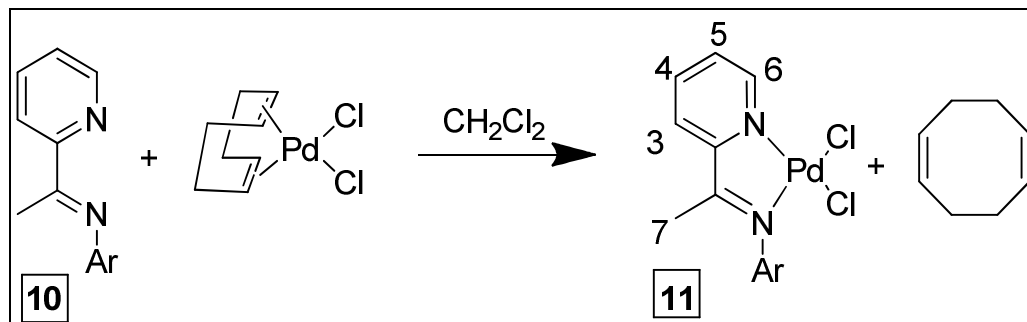


Ilustración 119: Síntesis de los complejos **11**. Ar = $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$ (**11a**), $\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**11d**), $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3$ (**11f**).

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN y espectroscopia FT-IR.

4.2.1 RMN ^1H de los compuestos **11**

La ilustración 120 muestra un ejemplo de un espectro RMN ^1H del compuesto **11f**. Los datos más representativos de los RMN de este grupo de compuestos se resumen en la tabla 51 (RMN ^1H). Los datos analíticos y espectroscópicos completos aparecen en el apartado 5 – sección experimental.

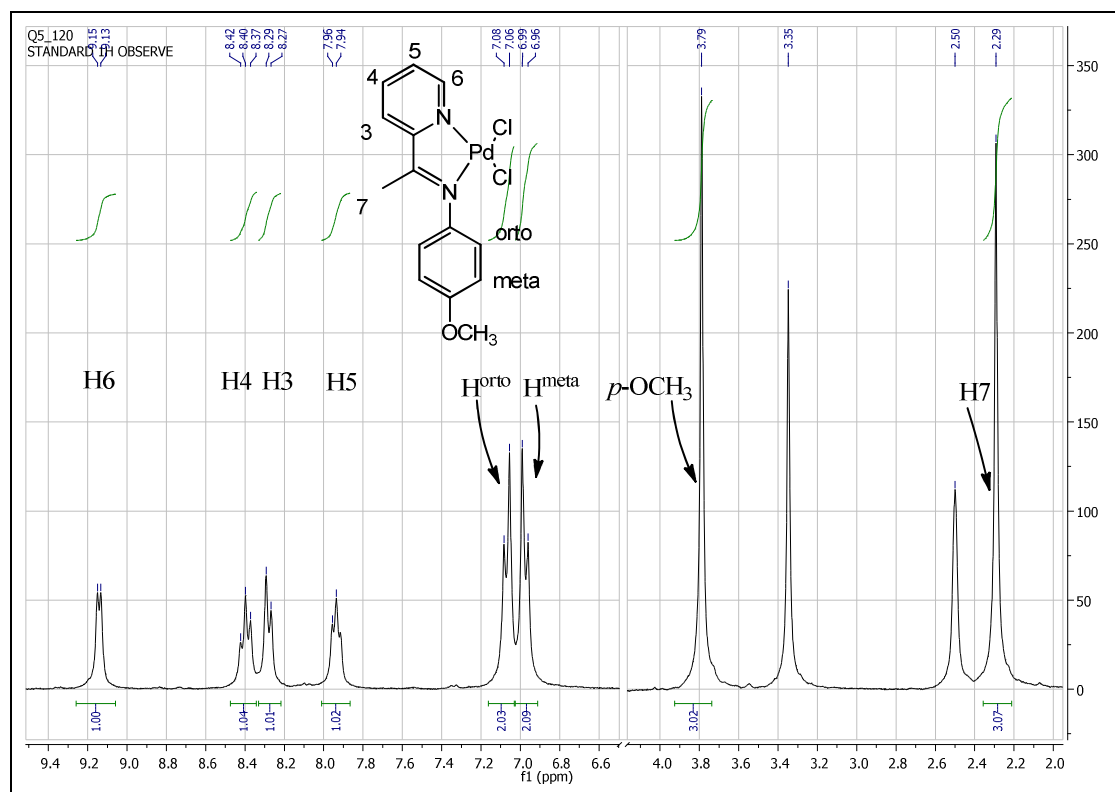


Ilustración 120: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **11f** en el rango $\delta = 9.5 - 6.6$ ppm y $\delta = 4.1 - 2.0$ ppm. 300 MHz. DMSO. t.a.

		Piridina				Me-C=N
Complejo	Disolvente	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷
11a	DMSO	8.26	8.40	7.94	9.14	2.32
11d	DMSO	8.29	8.42	7.97	9.17	2.29
11f	DMSO	8.28	8.41	7.94	9.14	2.29

Tabla 51: Desplazamientos químicos en ppm de señales seleccionadas del RMN ^1H de los complejos **11**.

Los desplazamientos químicos observados en los protones de los compuestos **11** y **2** son parecidos. Comparando los valores entre la tabla 5 (página 18) y la tabla 51 (página 131) se observan solamente diferencias mínimas (< 0.1 ppm). La secuencia de los protones es H⁶, H⁴, H³ y H⁵ desde campo más bajo a campo más alto. El sistema de los espines no muestra anomalías: El H⁶ aparece como doblete, el H⁵ y H⁴ como dobletes de dobletes y el H³ como doblete. El H⁶ tiene un valor de $^3J_{\text{HH}}$ entre 4.4 y 4.9 Hz con H⁵, mientras que los acoplamientos entre los demás protones muestran valores de $^3J_{\text{HH}}$ entre 7.6 Hz y 7.7 Hz para los acoplamientos entre H⁵ y H⁴ y entre H⁴ y H³. El H-imina está sustituido por un grupo metilo que tiene su resonancia entre $\delta = 2.32$ ppm y $\delta = 2.29$ ppm (ilustración 120, parte derecha).

4.2.2 Espectros FT-IR de los compuestos **11**

La ilustración 121 muestra el espectro FT-IR del compuesto **11a**. Los datos más representativos de las caracterizaciones del espectro FT-IR de los compuestos **11a** – **11f** se muestran en la tabla 52.

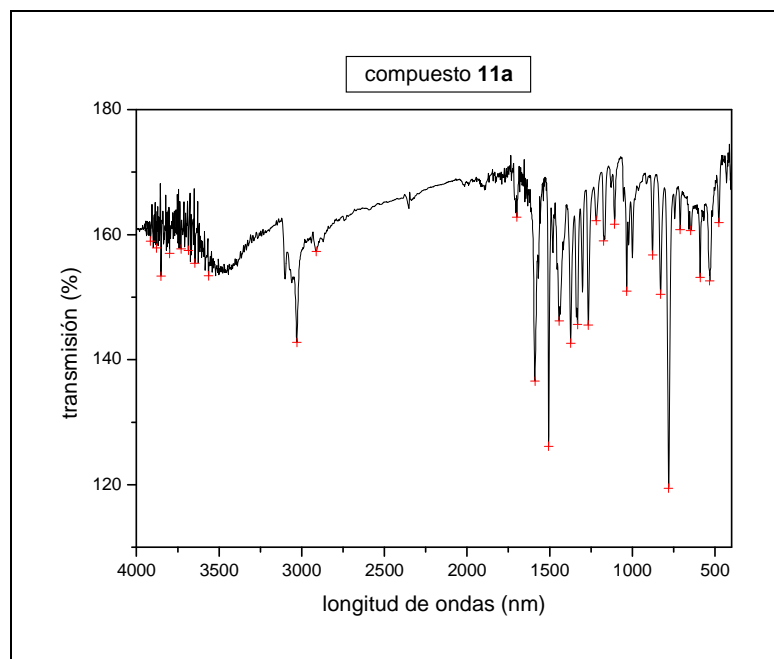


Ilustración 121: Espectro FT-IR del compuesto **11a** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Complejo	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$	$\tilde{\nu}(\text{C=C del anillo arom.})$
11a	3102, 3062 y 3030	2942 y 2912	1615	1589 y 1506
11d	3103, 3062 y 3032	2960, 2922 y 2864	1614	1589 y 1483
11f	3062, 3033 y 3017	2995, 2958, 2933 y 2911	1612	1596 y 1506

Tabla 52a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **11**.

Complejo	$\delta(\text{CH}_3)$	Φ (<i>para</i> -sust anillo)	Φ (<i>orto</i> -sust anillo)
11a	1373	829	
11d	1373		768, 743 y 733
11f	1371	835, 825 y 814	

Tabla 52b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **11**.

Los valores encontrados para los compuestos **11** coinciden muy bien con los valores descritos para los complejos **2** (página 21). La banda de tensión de RHC=NR aparece en la región de 1615 cm^{-1} - 1612 cm^{-1} . Las vibraciones de tensión de los enlaces C-H absorben en la región comprendida entre 3100 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} y las vibraciones del anillo aromático entre 1596 cm^{-1} y 1483 cm^{-1} .

4.3 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\{2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3\})][\text{BF}_4]$, **12f**

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo por medio de la adición de $\text{Tl}(\text{acac})$ y TlBF_4 sobre una suspensión del complejo **11f** en acetona. La relación molar óptima es 1:2:2 para **11**: $\text{Tl}(\text{acac})$: TlBF_4 . La adición de cantidades equimolares, como se describió en la síntesis de los compuestos **3** genera mezclas entre el material de partida y el producto final. Es el único compuesto que tiene el color verde. El producto obtenido es estable al aire durante largos periodos de tiempo.

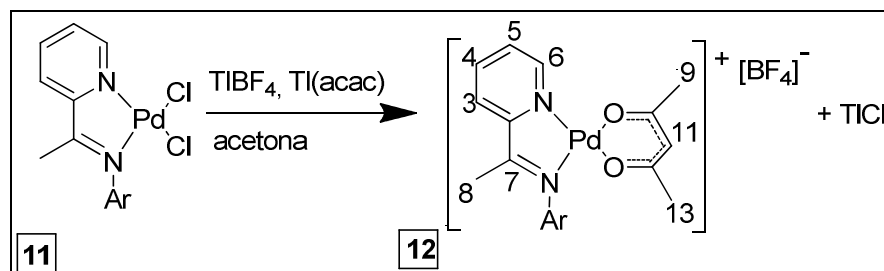


Ilustración 122: Esquema para la síntesis del compuesto **12f**. $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3$.

La caracterización de este compuesto se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN y espectroscopia FT-IR.

4.3.1 RMN ^1H del compuesto **12f**

La ilustración 124 muestra un espectro RMN ^1H del compuesto **12f**. La tabla 53 muestra los desplazamientos químicos del compuesto **12f**.

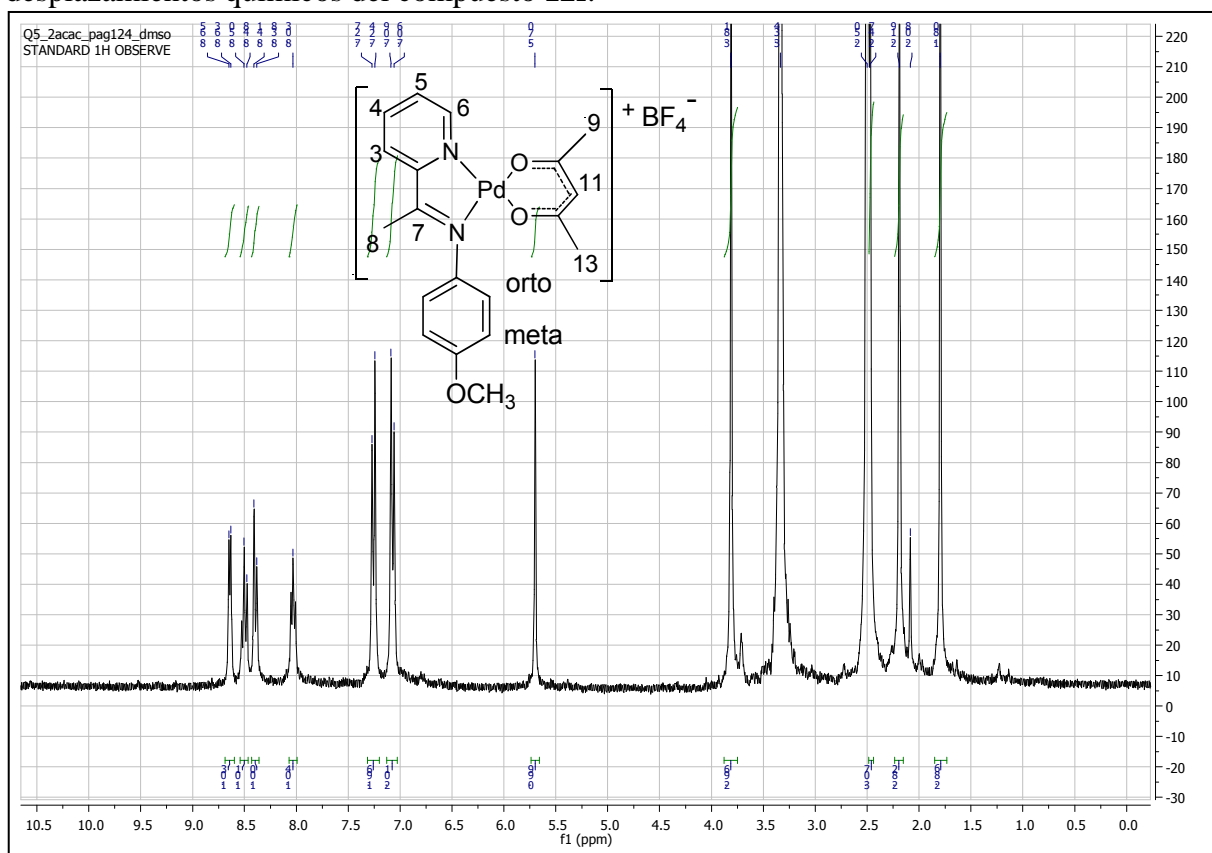


Ilustración 123: Espectro de RMN ^1H del complejo **12f**. 300 MHz. DMSO. t.a.

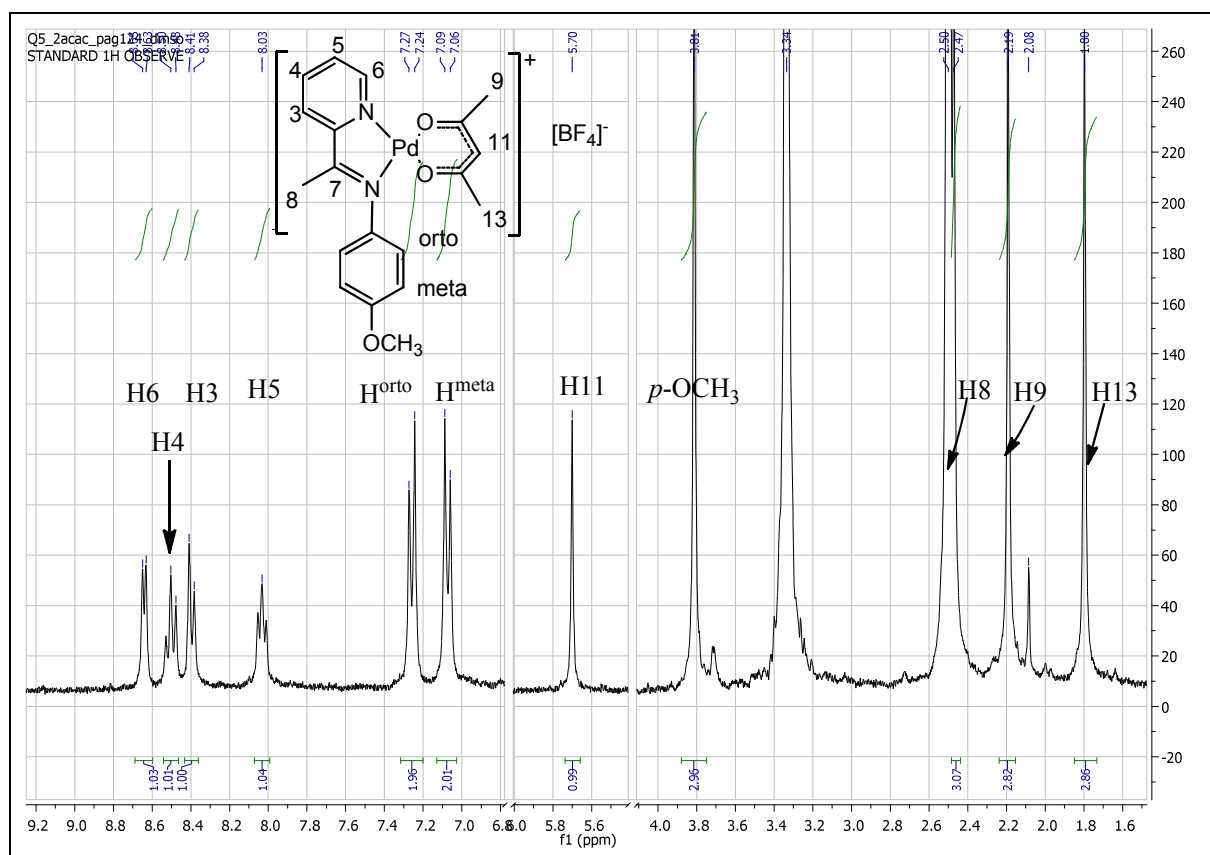


Ilustración 124: Ampliación del espectro de RMN ¹H del complejo **12f** en el rango $\delta = 9.5 - 6.8$ ppm, $\delta = 6.0 - 5.5$ ppm, $\delta = 4.0 - 1.5$ ppm. 300 MHz. DMSO. t.a.

		Piridina				β -O,O-acac			Me-C=N
Complejo	Disolvente	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ¹¹	H ⁹	H ¹³	H ⁸
12f	DMSO	8.39	8.50	8.03	8.64	5.70	2.19	1.80	2.47

Tabla 53: Desplazamientos químicos seleccionados (ppm) de las señales del RMN ¹H del complejo **12f**.

Los desplazamientos químicos del complejo **12f** son parecidos a los observados en los complejos **3**. Los protones H⁸ del grupo metilo muestran un desplazamiento químico a campo más bajo de aproximadamente 0.2 ppm con respecto al desplazamiento químico de los correspondientes protones en el compuesto **11f**.

4.3.2 Espectro FT-IR del compuesto **12f**

La ilustración 125 muestra el espectro FT-IR del compuesto **12f**. Los datos más representativos de la caracterización de FT-IR se muestran en la tabla 54.

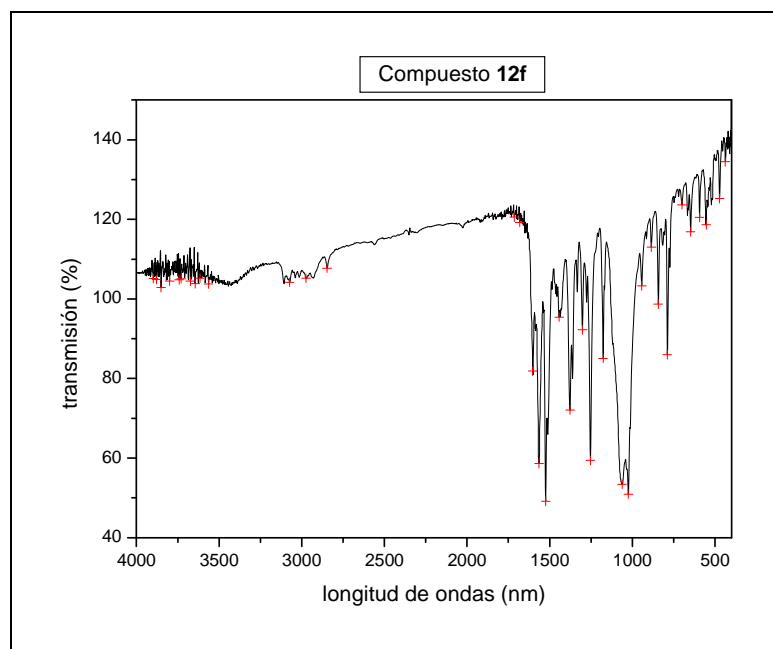


Ilustración 125: Espectro de infrarrojo del compuesto **12f** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$
12f	3108, 3074, 3052, 3040 y 3015	2974, 2959, 2927 y 2846	1615

Tabla 54a: Valores seleccionados de números de onda del complejo **12f** en cm^{-1} .

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-C y C-O del acac})$	$\tilde{\nu}(\text{C=C del anillo arom.})$
12f	1564, 1523 y 943	1603 y 1511

Tabla 54b: Valores seleccionados de números de onda del complejo **12f** en cm^{-1} .

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-C del acac})$	$\delta(\text{CH}_3)$	Φ (<i>para</i> -sust anillo)
12f	1278	1377	843 y 818

Tabla 54c: Valores seleccionados de números de onda del complejo **12f** en cm^{-1} .

Compuesto	$\delta(\text{C-H del acac})$ y $\nu(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$	$[\text{BF}_4]^-$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$ y $\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3 \text{ del acac})$
12f	1205	1024	472

Tabla 54d: Valores seleccionados de números de onda del complejo **12f** en cm^{-1} .

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-CH}_3)$, $\delta(\text{anillo acac-Pd})$ y $\tilde{\nu}(\text{Pd-O})$	$\Phi(\text{CH}_3\text{-C(O)-C})$
12f	700	668

Tabla 54f: Valores seleccionados de números de onda del complejo **12f** en cm^{-1} .

En el espectro FT-IR del compuesto **12f** destaca la señal característica del $[\text{BF}_4]^-$ a 1024 cm^{-1} . La deformación del anillo $\delta(\text{O-C-C-C-O})$ y la vibración $\nu(\text{Pd-O})$ absorben a 700 cm^{-1} con un pico ancho, un valor que coincide con el valor de 700 cm^{-1} encontrado en la bibliografía para $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.^{67,84} Los espectros FT-IR son parecidos a los correspondientes complejos **3** y no muestran anomalías.

4.4 Estudio de reactividad entre CH_3NO_2 y el complejo **3f**.

En un trabajo previo de nuestro grupo de investigación se describen ataques nucleofílicos con CH_3NO_2 sobre complejos de $[\text{Pd}((\text{CH}_3)(\text{NN}'\text{O}'))]$.¹³ Aquí se repiten experimentos parecidos con ataque de CH_3NO_2 sobre un complejo **3**, $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')][\text{BF}_4]$.

Se disuelve el complejo **3f** y se deja agitando a temperatura ambiente durante una semana en CH_3NO_2 . La metilación del ligando al grupo imina tenía lugar, la confirmación fue hecha por medio de la comparación de los espectros del espectro FT-IR y RMN ^1H del producto final de esta reacción y de una síntesis directa del complejo **12f** (ilustración 126).

4.4.1 RMN ^1H del compuesto **12f**

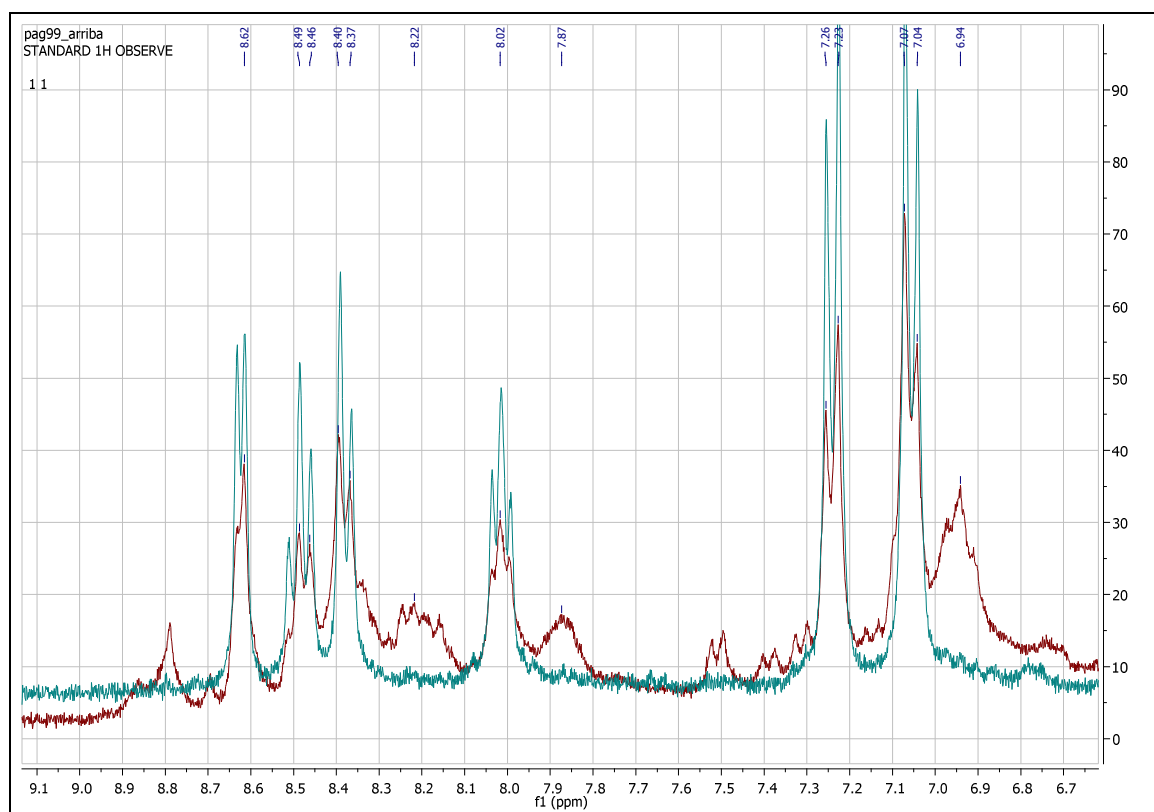


Ilustración 126: Ampliación de los espectros RMN ^1H de **12f** (color verde) y **3f**+ CH_3NO_2 (color marrón) superpuestos, solamente se muestra el rango $\delta = 9.1 - 6.7$ ppm. 300 MHz, DMSO. t.a.

En una comparación del producto **12f** y el producto de la reacción de **3f** con CH_3NO_2 se observa que los dos productos tienen desplazamientos químicos idénticos. En el espectro del ataque nucleofílico con CH_3NO_2 se observan picos de otros productos minoritarios no caracterizados. Por la mala calidad de la disolución de **3f**+ CH_3NO_2 en DMSO no es posible caracterizar el producto minoritario. No se descarta la presencia de un producto de NO_2^- coordinado al átomo de paladio similar al descrito en el trabajo anterior de nuestro laboratorio.³⁰

4.4.2 Espectro FT-IR del producto de metilación con nitrometano.

La ilustración 127 muestra el espectro FT-IR del producto **3f** después de la adición de CH_3NO_2 superpuesto con el espectro FT-IR del complejo **12f**.

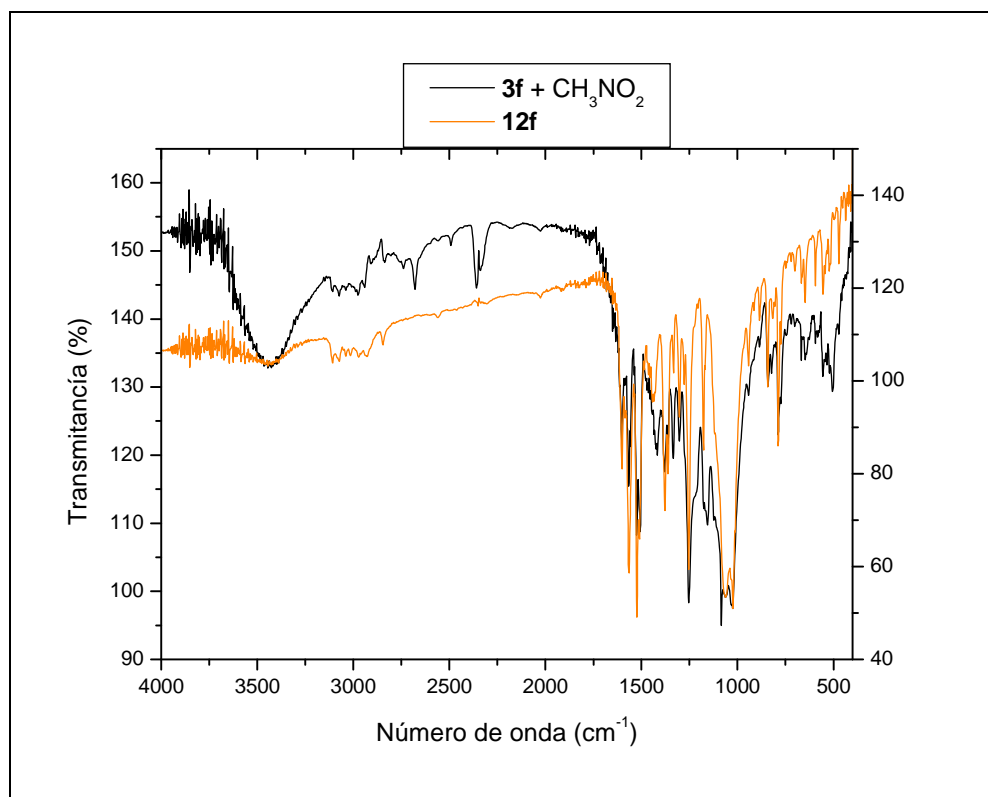


Ilustración 127: Espectro FT-IR de la reacción **3f**+ CH_3NO_2 superpuesto con el espectro FT-IR del complejo **12f**, ambas en pastilla de KBr. Rango $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro FT-IR aparecen para los dos compuestos las mismas señales de vibración incluso la banda de $[\text{BF}_4]^-$ en el espectro de **12f** alrededor de 1052 y 1024 cm^{-1} . La metilación en el experimento **3f**+ CH_3NO_2 ocurre a través del ataque nucleofílico del anión nitronato al carbono imínico.¹³ El ataque nucleofílico implica la formación de un nuevo enlace C-C y la transformación del enlace doble C=N de la imina en un enlace sencillo. La posterior evolución de esta especie no aislada regenera este enlace doble C=N manteniéndose el nuevo enlace C-C y con liberación de “ HNO_2 ” como se refleja en el siguiente esquema (ilustración 128).

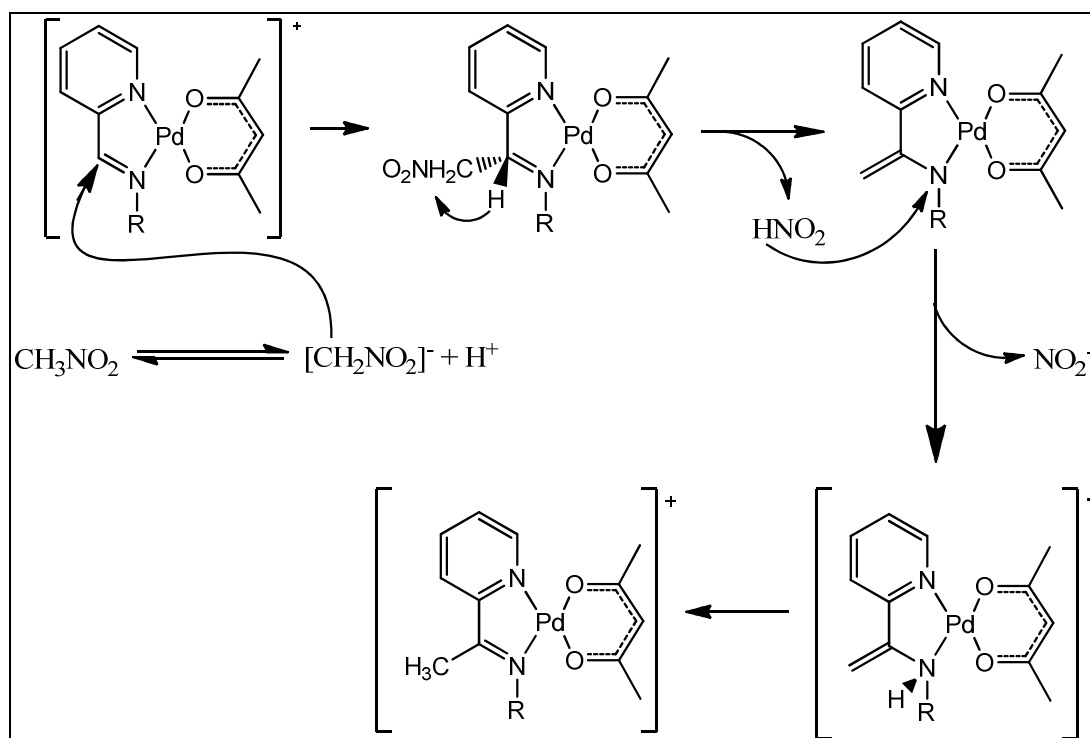


Ilustración 128: Esquema propuesto para la reactividad entre CH_3NO_2 y el complejo $\mathbf{3f}$.¹³

El contraíón del experimento $\mathbf{3f} + \text{CH}_3\text{NO}_2$ es el $[\text{BF}_4]^-$ debido a los resultados del FT-IR. Se puede excluir que se trata de NO_2^- . Este ion presenta tres señales en el espectro de infrarrojo que, según la bibliografía consultada,⁶⁷ aparecen a 1327, **1286**, 806 (la que está en negrita es la más intensa), ninguna de las cuales aparece en el espectro de FT-IR.

En otro experimento parecido se disuelve en complejo $\mathbf{3f}$ en CH_3NO_2 y se añade un equivalente de Et_3N para favorecer la desprotonación del CH_3NO_2 a $[\text{CH}_2\text{NO}_2]^-$. Se forma un aceite rojo incaracterizable. Un experimento directo con $\mathbf{3f}$ disuelto en DMSO y Et_3N lleva a una descomposición y el complejo $\mathbf{3f}$ se ha convertido en un aceite rojo.

Según los espectros RMN ^1H y FT-IR los productos $\mathbf{12f}$ y $\mathbf{3f} + \text{CH}_3\text{NO}_2$ son lo mismo. La metilación con nitrometano funciona, aunque el rendimiento obtenido en este experimento no es muy alto a la reacción no es muy limpia. El rendimiento para el compuesto $\mathbf{12f}$ es inferior al 87% de un producto impuro.

4.5 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\{2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}\})]$, **13**

Para obtener el producto del complejo imina metilado y para hacer una comparación con el producto de la reacción **4a** + MeLi se hizo reaccionar el ligando **10** con $[\text{PdCl}(\text{Me})(1,5\text{-cod})]$, una reacción parecida a la descrita para la síntesis de complejos **4** (página 39) (Ilustración 129).

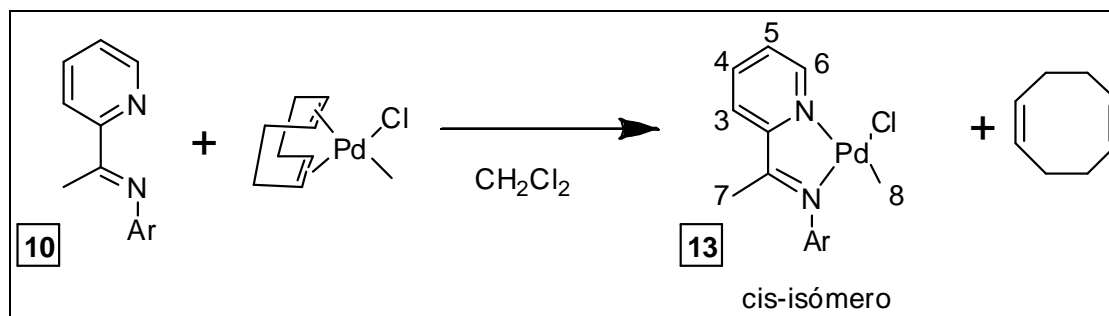


Ilustración 129: Síntesis de los compuestos **13a** y **13f**. Ar = $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$ (**13a**), $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3$ (**13f**).

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN ^1H y FT-IR.

4.5.1 RMN ^1H de los complejos **13**

Las ilustraciones 130 y 131 muestran el espectro de RMN ^1H del compuesto **13a**. Se obtuvo el isómero *cis* en gran exceso. La tabla 55 muestra algunos desplazamientos químicos de los compuestos **13a** y **13f**.

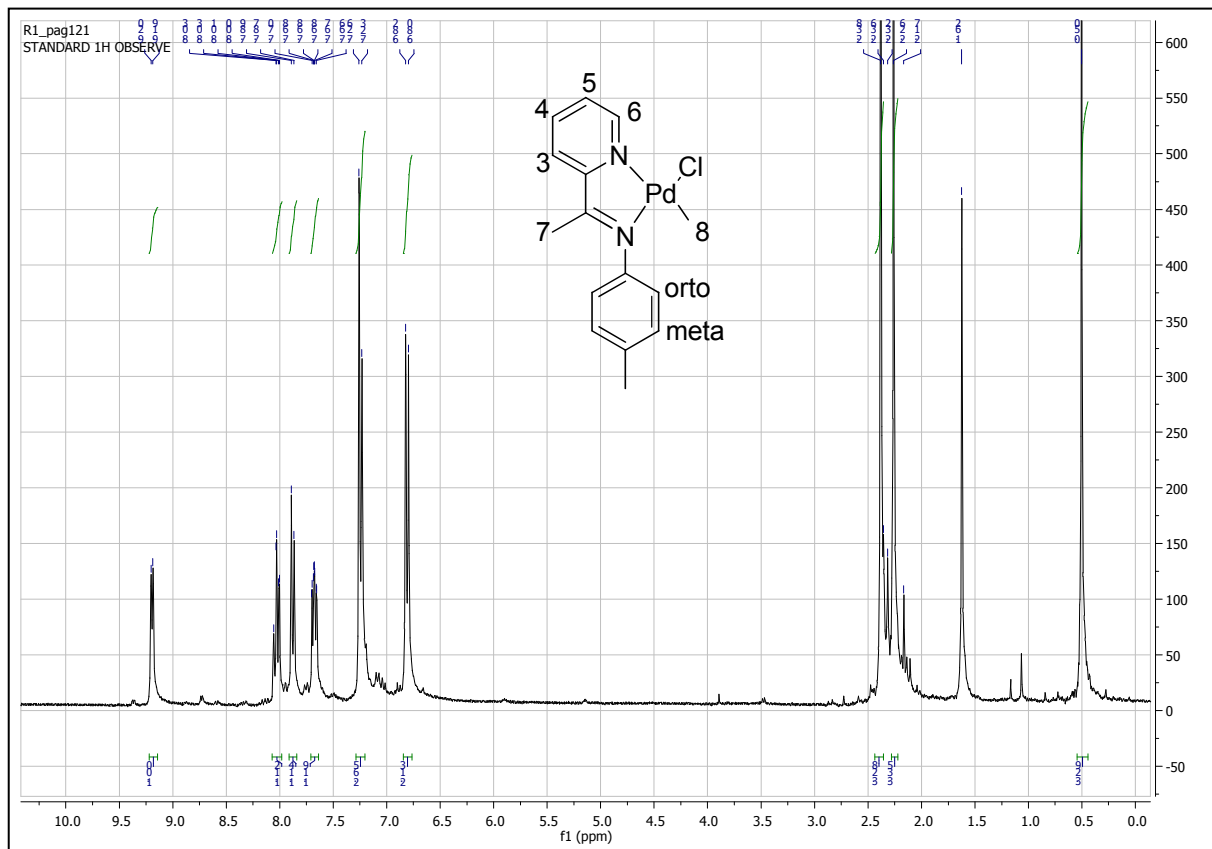


Ilustración 130: Espectro RMN del complejo **13a**. Solo un isómero (*cis*) es visible. El pico cerca de $\delta = 1.1$ ppm puede ser del isómero *trans*. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

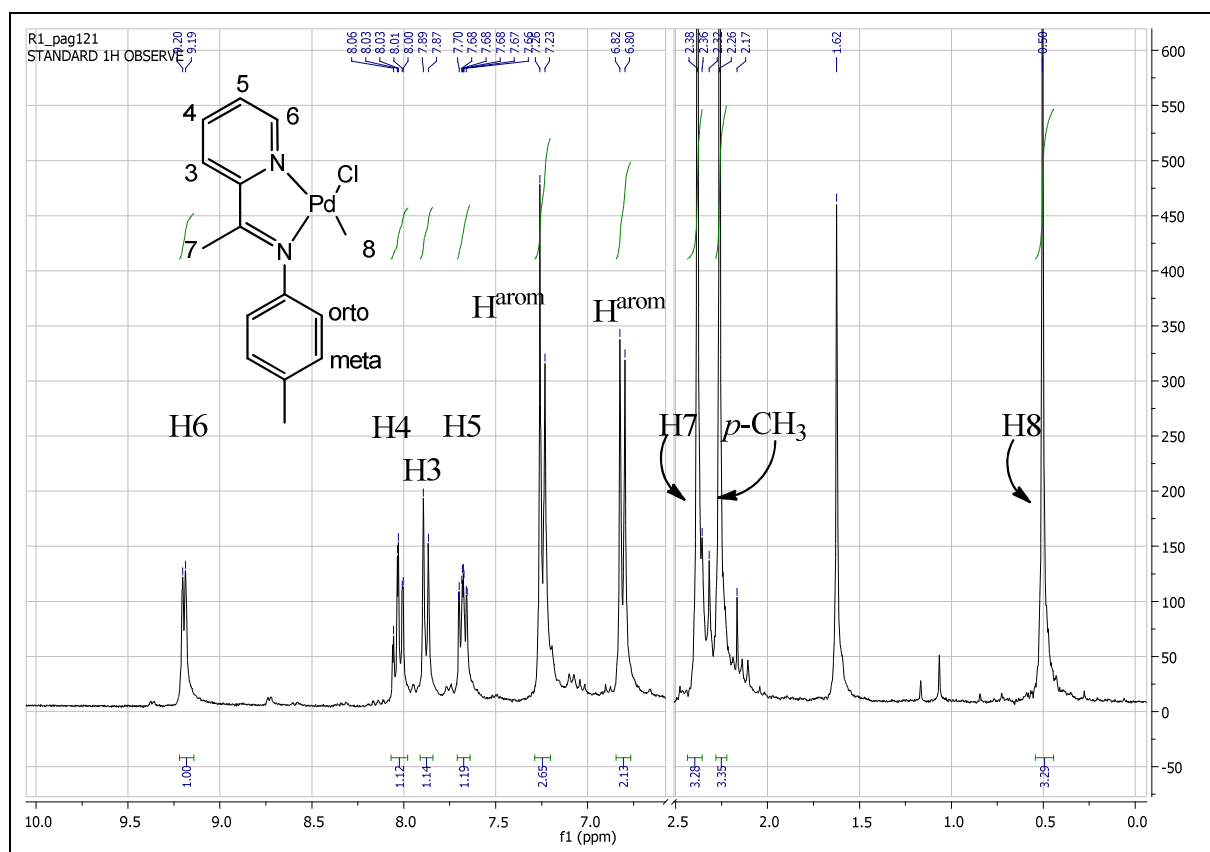


Ilustración 131: Espectro RMN del complejo **13a**. El isómero *cis* está en gran exceso. El pico cerca de $\delta = 1.1$ ppm puede corresponder al isómero *trans*. Rango $\delta = 10.0 - 6.7$ ppm y $\delta = 2.5 - 0.0$ ppm. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

Complejo	Disolvente	Piridina				Me-C=N	Pd-CH ₃
		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸
13a-cis	CDCl_3	7.88	8.03	7.68	9.19	2.38	0.50
13f-cis	CDCl_3	7.86	8.03	7.69	9.22	2.27	0.54

Tabla 55: Desplazamientos químicos seleccionados (ppm) de las señales del RMN ^1H de los complejos **13a** y **13f**.

Los valores obtenidos aquí son parecidos a los valores obtenidos para los complejos **4** (página 40). El H⁷ de los compuestos **4** es sustituido por un metilo que tiene su desplazamiento a $\delta = 2.38$ ppm (**13a**) y 2.27 ppm (**13f**). Se observa la aparición de señales muy pequeñas que se pueden atribuir a pequeñas cantidades de isómero *trans*.

4.5.2 Espectros FT-IR de los compuestos **13**.

La ilustración 132 muestra el espectro de FT-IR del compuesto **13a**. La tabla 56 muestra algunas bandas de vibración seleccionadas de los espectros FT-IR.

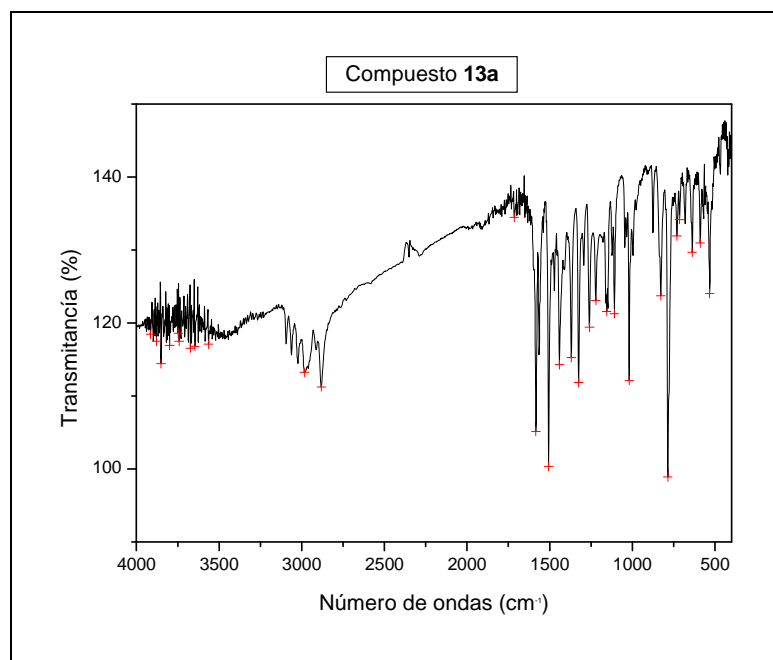


Ilustración 132: Espectro FT-IR del compuesto **13a** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$	$\tilde{\nu}(\text{C=C del anillo arom.})$
13a-cis	3097, 3063 y 3023	2983, 2911 y 2881	1596	1583 y 1506
13f-cis	3074 y 3022	2939, 2871 y 2833	1600	1583 y 1511

Tabla 56a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **13a** y **13f**.

Compuesto	$\delta(\text{CH}_3)$	$\Phi(\text{para-sust anillo})$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-C})$
13a-cis	1369	827	569
13f-cis	1377	827 y 820	548

Tabla 56b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **13a** y **13f**.

En el espectro FT-IR todas las bandas de los grupos funcionales son visibles. Tras la coordinación al centro metálico la vibración C=N (**10f** -> **13f**) se desplaza desde 1633 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , lo que implica que este enlace se debilita como consecuencia de transferencia de densidad electrónica al centro metálico.

La banda de vibración del enlace Pd – metilo aparece en la región de $559 \pm 11\text{ cm}^{-1}$, el cual es un valor parecido al de los complejos **4**, para los cuales se ha obtenido un valor de $562 \pm 10\text{ cm}^{-1}$.

4.6 Síntesis y caracterización de los compuestos (R-NH-CH{CH₃})-(C₅H₅N), **14**

Como ya se comentó en el apartado 2.3.3, existe la posibilidad de que tras el ataque nucleofílico de un hidruro sobre una imina coordinada se obtenga la correspondiente amina coordinada o un complejo amido. Con el fin de poder establecer comparaciones se procedió a la síntesis directa de la amina y de sus complejos de paladio

Para obtener un ligando amina se reducía el grupo imina con NaBH₄. En la reducción se observa que se hace necesario el uso de cantidades de NaBH₄ superiores a la cantidad equimolar. Este exceso se puede interpretar por reactividad del NaBH₄ con trazas de humedad o incluso parcialmente con el disolvente. Los mejores resultados se obtienen a partir de una relación molar 1 a 3 entre la imina y el borohidruro, continuando con hidrólisis, y extracción con éter (ilustración 133).

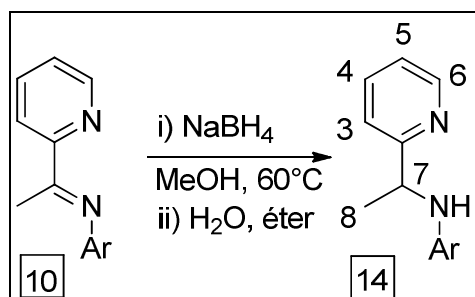


Ilustración 133: Síntesis de los compuestos **14**. Ar = C₆H₄-4-CH₃ (**14a**), C₆H₄-2-CH₃ (**14b**).

4.6.1 RMN ^1H de los compuestos **14**

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante la técnica habitual de RMN ^1H . La ilustración 134 muestra un espectro del complejo **14a**, mientras en la ilustración 135 se muestra ampliaciones de zonas interesantes del espectro del mismo compuesto. La tabla 57 muestra algunos desplazamientos químicos de los compuestos **14a** y **14b**.

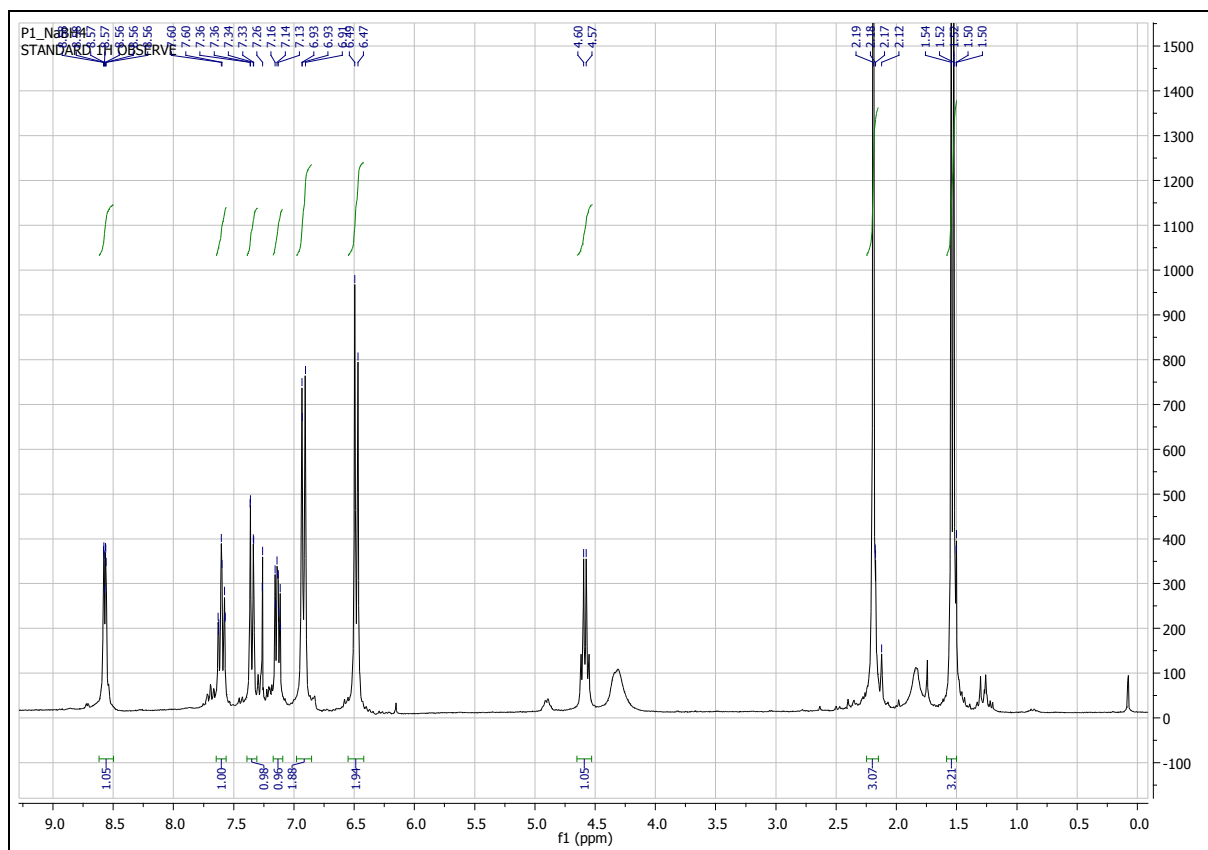


Ilustración 134: Espectro RMN ^1H del compuesto **14a**. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

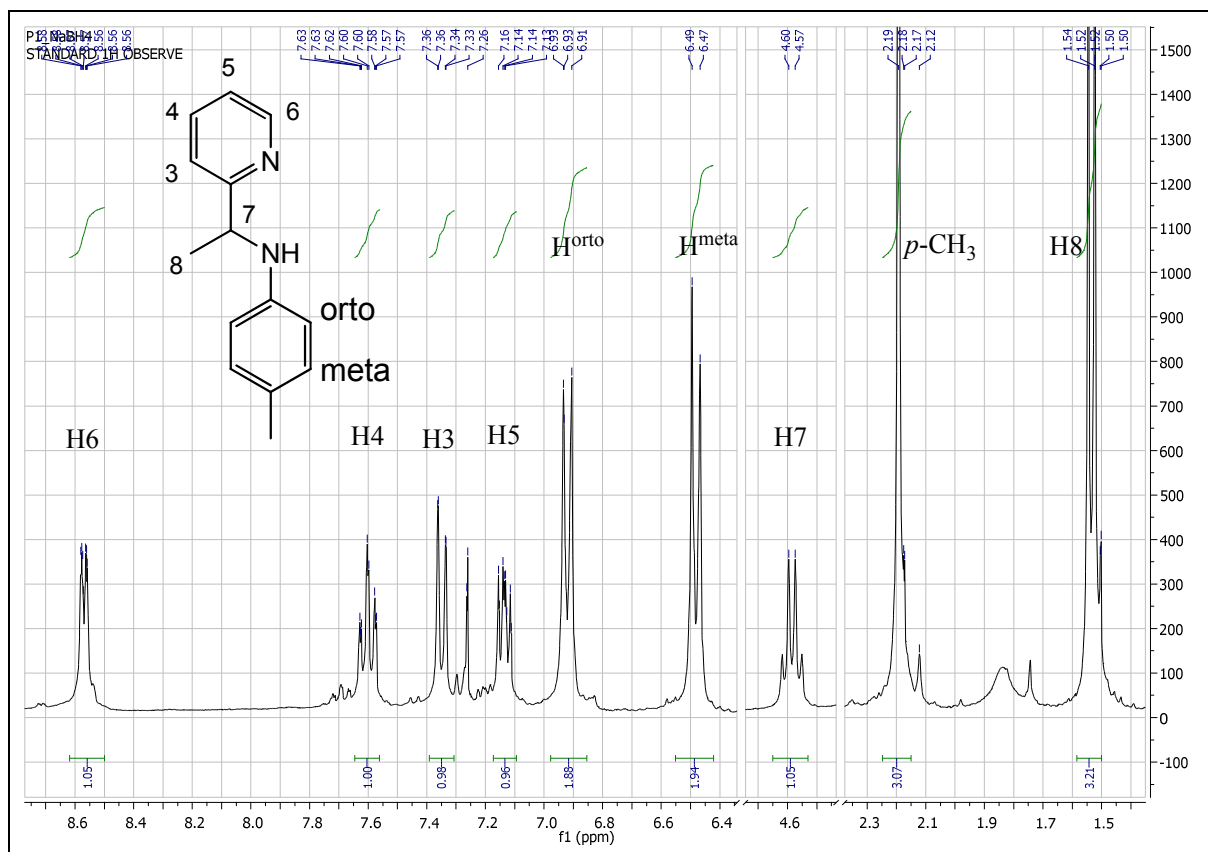


Ilustración 135: Espectro RMN del complejo **14a**. Rango $\delta = 8.7 - 6.4$ ppm, $\delta = 4.7$ ppm – 4.5 ppm y $\delta = 2.3 - 1.4$ ppm. 300 MHz. CDCl₃. t.a.

		Piridina				CH-N	Me-CH-N
Complejo	Disolvente	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸
14a	CDCl ₃	7.35	7.60	7.14	8.57	4.58	1.52
14b	CDCl ₃	7.35	7.60	7.15	8.55	4.67	1.53

Tabla 57: Desplazamientos químicos en ppm de señales seleccionadas del RMN ¹H de los compuestos **14a** y **14b**.

En el espectro del RMN ¹H (ilustración 134) se puede ver la señal del protón H⁷ como un cuartete resonando a 4.6 ppm. Este protón está acoplado con los tres protones del grupo metilo marcado como 8 mostrando el esperado doblete.

Una comparación entre producto final **14**, el producto de partida **10** (tabla 49, página 128) y el ligando **1** (tabla 1, página 13) muestra unos cambios en los desplazamientos químicos.

$\delta(\text{H}^6)$ **14a**: 8.57 ppm - **10a**: 8.64 ppm - **1a**: 8.72 ppm

$\delta(\text{H}^4)$ **14a**: 7.60 ppm - **10a**: 7.76 ppm - **1a**: 7.81 ppm

$\delta(\text{H}^3)$ **14a**: 7.35 ppm - **10a**: 8.25 ppm - **1a**: 8.18 ppm

$\delta(\text{H}^5)$ **14a**: 7.14 ppm - **10a**: 7.34 ppm - **1a**: 7.38 ppm

La secuencia de los protones de la piridina en el compuesto **14** es: H⁶, H⁴, H³ y H⁵ desde campo más bajo a campo más alto. Esto no coincide con la secuencia observada para los compuestos **1** y **10**. Los protones H³ y H⁴ cambian su posición en los espectros, en el caso de los compuestos **1** y **10** el protón H³ tiene un desplazamiento químico más bajo que H⁴, después de la reducción del enlace C=N cambian la posición y el protón H⁴ del compuesto **14** se ha movido a un campo más bajo.

Una comparación directa entre el ligando **14a** por un lado y los compuestos **1a** y **10a** por otro lado muestra que el protón H^3 para **14a** modifica su desplazamiento hacia campo más alto por valor de 1 ppm, los protones H^4 y H^5 un desplazamiento de 0.2 ppm y el protón H^6 modifica su desplazamiento hacia campo más alto por valor de 0.1 ppm. Esto es un hecho razonable debido a la modificación de densidad electrónica en el anillo piridina que supone la pérdida del doble enlace C=N.

Intentos de purificar el producto final no han llevado a ningún resultado positivo. La recristalización en hexano caliente y posterior enfriamiento del aceite no eliminó el producto de partida. En el paso siguiente el producto final de esta reacción va a coordinarse como ligando bidentado a un centro metálico de paladio(II), el complejo resultante no es soluble en los disolventes orgánicos habituales, así se puede eliminar el material de partida que está contaminando la amina.

4.7 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\{2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}\})]$, **15**

Con el fin de poder realizar comparaciones con los productos de reacciones de ataque nucleofílico con MeLi se sintetizó el complejo amina de modo igual al descrito anteriormente, en el apartado 5.6, página 148, para el complejo **15a** (ilustración 136).

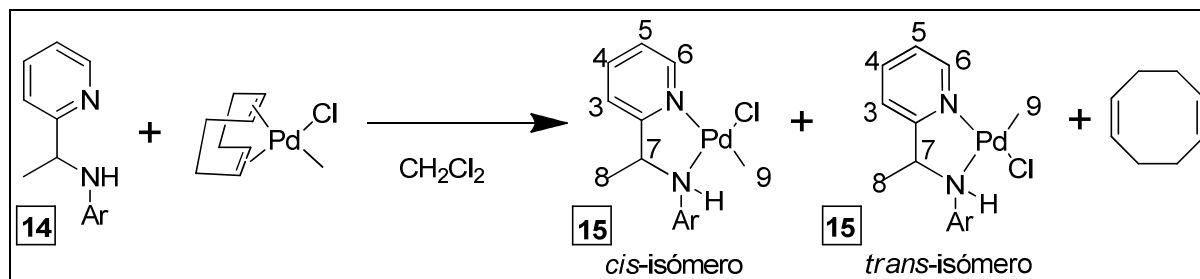


Ilustración 136: Síntesis del compuesto **15a**. Ar = $\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$ (**15a**).

La caracterización de estos compuestos se ha realizado mediante las técnicas habituales de RMN y espectroscopia FT-IR.

4.7.1 RMN ^1H del compuesto **15a**

La ilustración 138 muestra un espectro del complejo **15a**. La tabla 58 muestra algunos desplazamientos químicos de los compuestos **15a-cis** y **15a-trans**.

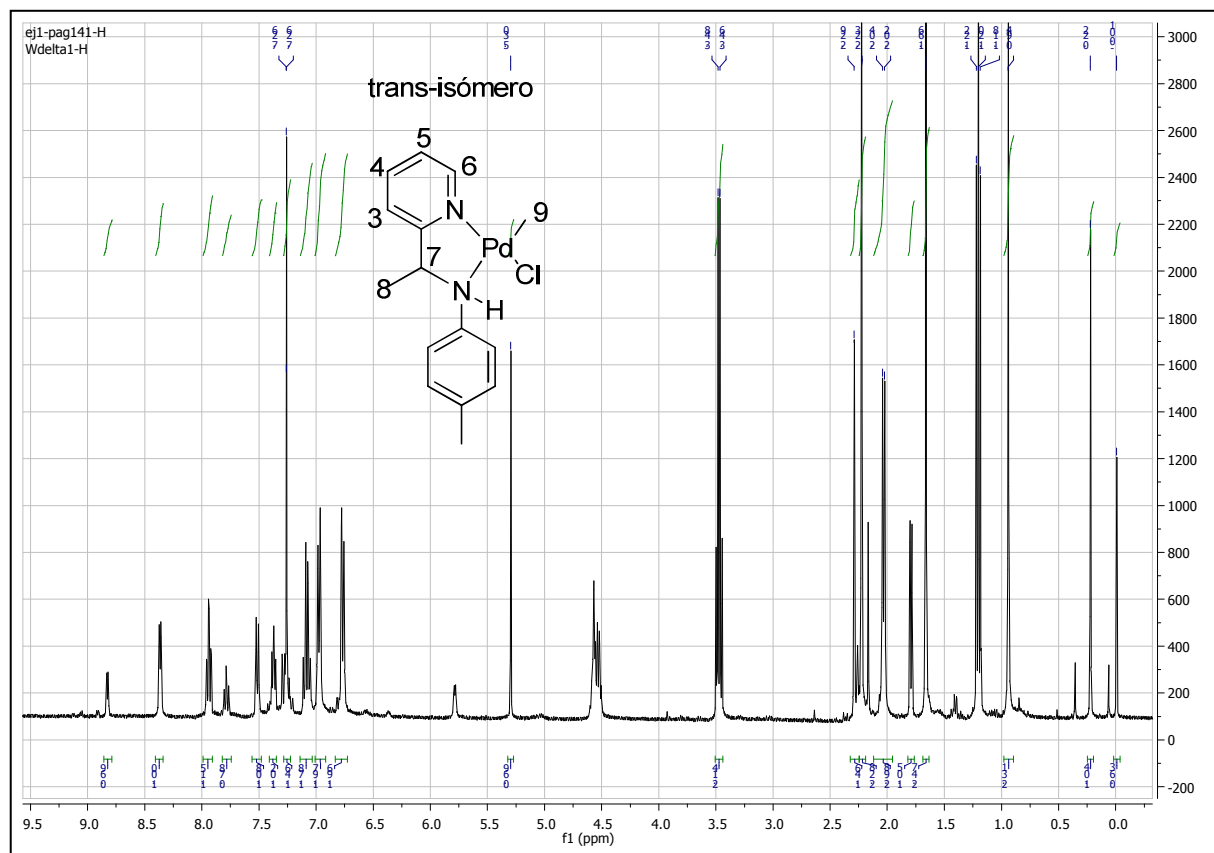


Ilustración 137: Espectro RMN ^1H del compuesto **15a**. 300 MHz. CDCl_3 , t.a.

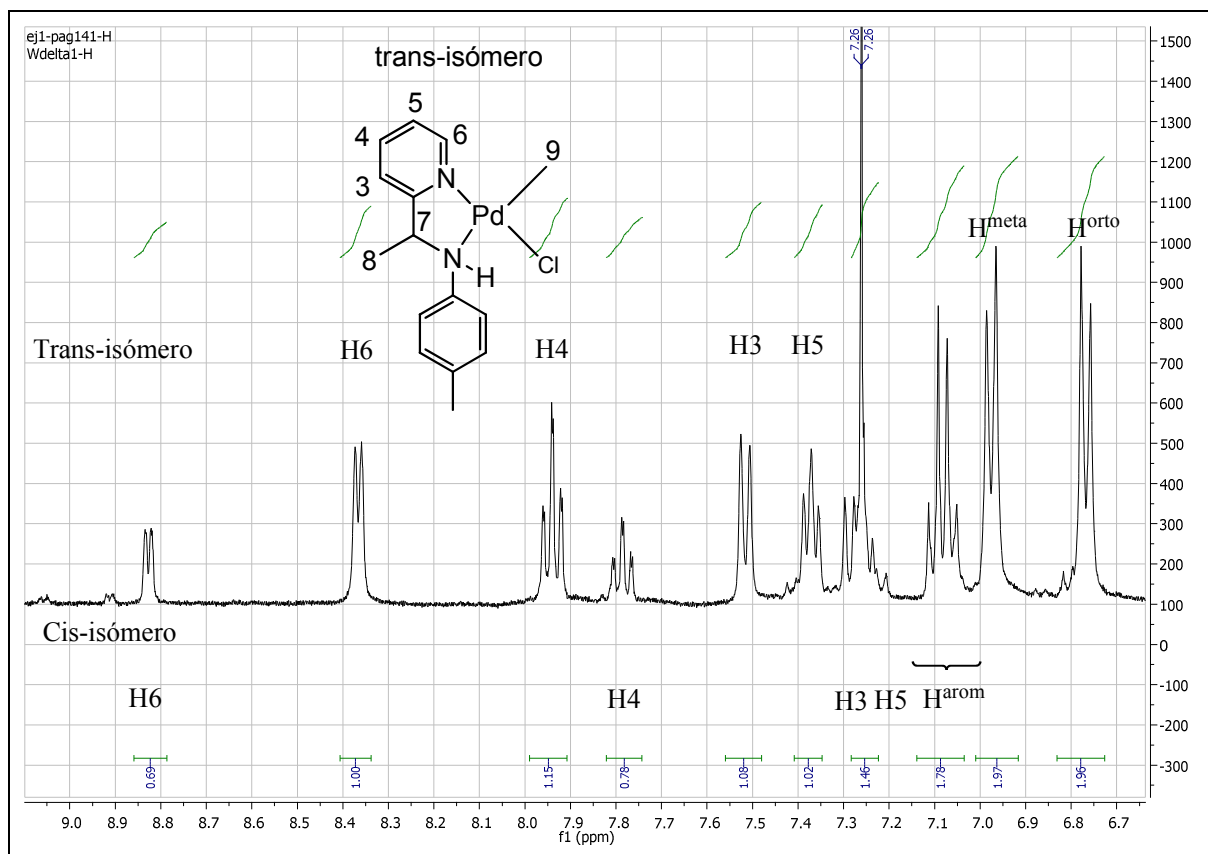


Ilustración 138: Ampliación del espectro de RMN ^1H de los isómeros *cis* y *trans* del complejo **15a** en el rango $\delta = 9.1 - 6.6$ ppm. 400 MHz. CDCl_3 . t.a.

		Piridina				Amina		Me-C-N	Pd- CH_3
Complejo	Disolvente	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	NH	H ⁸	H ⁹
15a-cis	CDCl_3	7.29	7.78	7.24	8.82	4.57	5.78	1.79	0.22
15a-trans	CDCl_3	7.52	7.94	7.37	8.36	4.53	5.30	2.06	0.93

Tabla 58: Desplazamientos químicos en ppm de señales seleccionadas del RMN ^1H del complejo **15a** (isómeros *cis* y *trans*).

En el espectro de RMN ^1H se observan los dos isómeros del complejo **15a**. El isómero *trans* es el mayoritario. La relación isómero *cis*: isómero *trans* es 0.5:1 según los valores de las integrales que da el espectro RMN ^1H (considerando los protones H⁶, H⁴ y H^{arom} de ambos isómeros) (ilustración 138).

Se observa el desplazamiento químico a campo más bajo del H⁶ por efecto electrónico del cloruro en *cis*. La anotación de nuestro grupo¹³ indicando que la señal del grupo paladio-metilo en el isómero *trans* aparece a campo más bajo que el grupo paladio-metilo en el isómero *cis* se observa también en el caso de estos complejos a pesar de tratarse de complejos de ligandos piridina-amina.

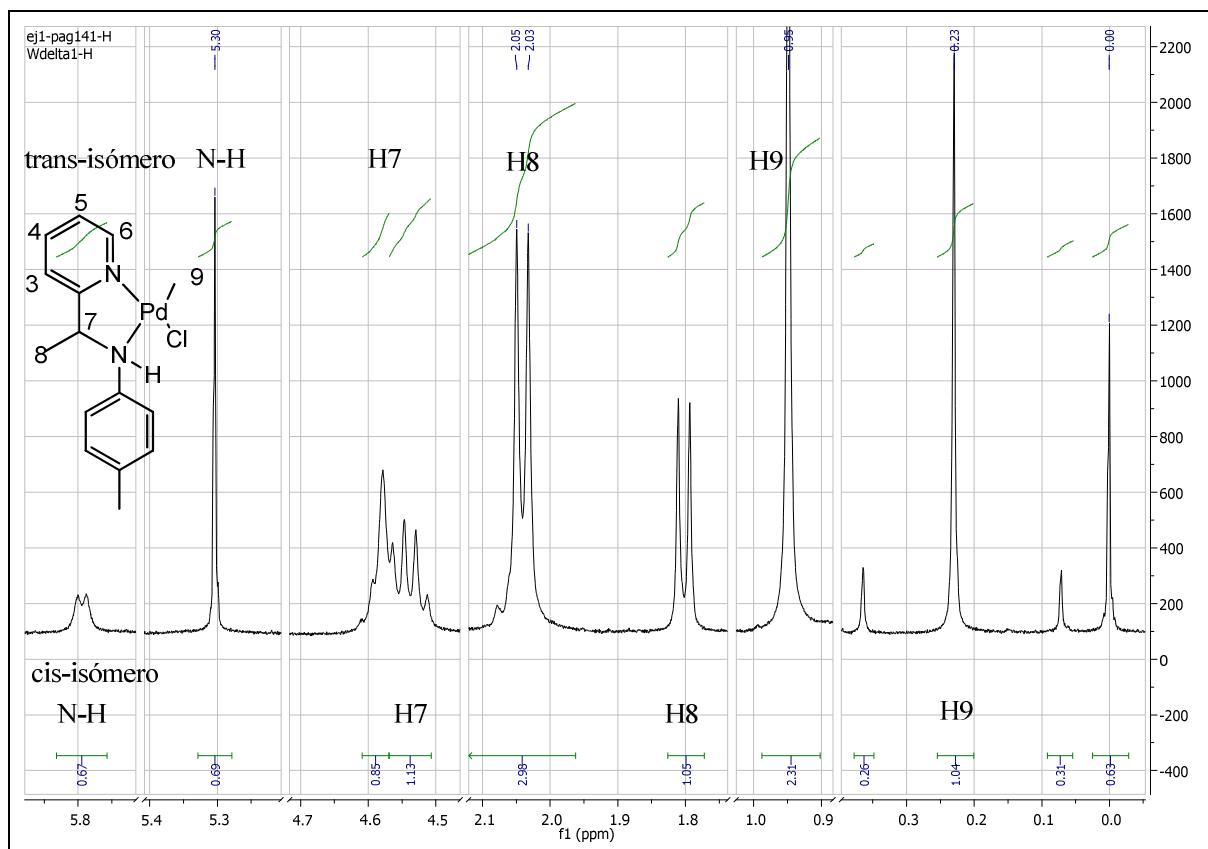


Ilustración 139: Ampliación del espectro de RMN ^1H del complejo **15a** en el rango $\delta = 5.9 - 5.7$ ppm, $\delta = 5.4 - 5.2$ ppm, $\delta = 4.7 - 4.5$ ppm, $\delta = 2.1 - 1.7$ ppm, $\delta = 1.0 - 0.9$ ppm y $\delta = 0.4 - -0.1$ ppm. 300 MHz. CDCl_3 . t.a.

La ilustración 139 muestra los picos de los dos isómeros que tienen su desplazamiento químico entre $\delta = 5.9$ ppm - $\delta = -0.1$ ppm. Los desplazamientos químicos están en consonancia con la estructura propuesta. Especialmente debe ser notado la presencia como doblete de los metilos H^8 conectado al enlace amina y los dos cuartetos correspondientes de los protones H^7 . El metilo conectado al átomo de paladio aparece con un desplazamiento químico a campo muy alto y como singlete.

Los desplazamientos químicos muestran señales claras que coinciden con los dos isómeros de configuración *cis* y *trans*. Respecto a la estereoquímica del sistema metilo (H^8) y protón H^7 se esperaba otro centro de quiralidad en el carbono C^7 , junto con el que aparece en el nitrógeno amina. Con dos centros quirales se pueden proponer dos diastereómeros cada uno de los cuales presente además dos enantiómeros. Sin embargo el centro quiral del átomo de nitrógeno se puede interconvertir rápidamente, con lo cual no es posible observar diastereómeros. Así únicamente observamos los diastereómeros *cis* y *trans* (cada uno de los cuales es quiral). Los experimentos RMN ^1H sin la adición de un compuesto quiral (auxiliar) que interacciona con la molécula observada no sirven nada para diferenciar entre los enantiómeros.¹⁴⁷

4.7.2 Espectros FT-IR del compuesto **15a**.

En la ilustración 140 se muestra el espectro FT-IR del compuesto **15a** y en la tabla 59 se muestran algunas de sus frecuencias.

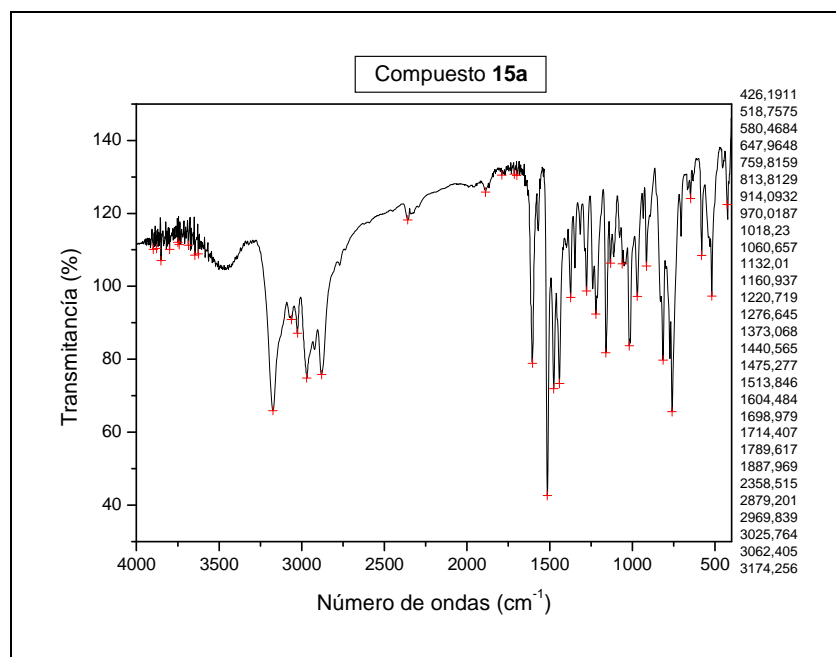


Ilustración 140: Espectro FT-IR del compuesto **15a** en pastilla de KBr. Rango 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H arom.})$	$\tilde{\nu}(\text{C-H alifat.})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$
15a	3174	3062 y 3026	2970, 2922 y 2879	1615

Tabla 59a: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **15a**.

Compuesto	$\tilde{\nu}(\text{C=C del anillo arom.})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\Phi(\text{para-sust anillo})$	$\tilde{\nu}(\text{Pd-C})$
15a	1604 y 1514	1373	833 y 814	578

Tabla 59b: Valores seleccionados de números de onda de los complejos **15a**.

En el espectro FT-IR se observa una intensa y ancha señal de la amina ($\nu(\text{N-H})$) en el entorno de 3174 cm⁻¹. No se puede excluir la posibilidad que tanto el isómero *cis* como el isómero *trans* presenten la frecuencia de vibración con la misma energía o con una energía muy parecida. Además se observan varias señales en el entorno entre 2970 cm⁻¹ y 2879 cm⁻¹ provenientes de enlaces C-H alifáticos. La vibración del enlace RHC=NR aparece a 1615 cm⁻¹, que es parecido a los compuestos **4**, donde aparece en la región de 1611 ± 10 cm⁻¹ (página 42).

4.8 Reactividad de los compuestos **4** con MeLi

Se hizo reaccionar el complejo **4a** con MeLi a $T = -78^{\circ}\text{C}$ (isopropanol con CO_2 seco) en THF en atmósfera inerte. Después de tres horas de reacción se desactivan restos de MeLi por la adición de agua y extrae el producto final en éter. El producto ha sido caracterizado por resonancia magnética nuclear.

4.8.1 RMN ^1H del compuesto **4a** con MeLi

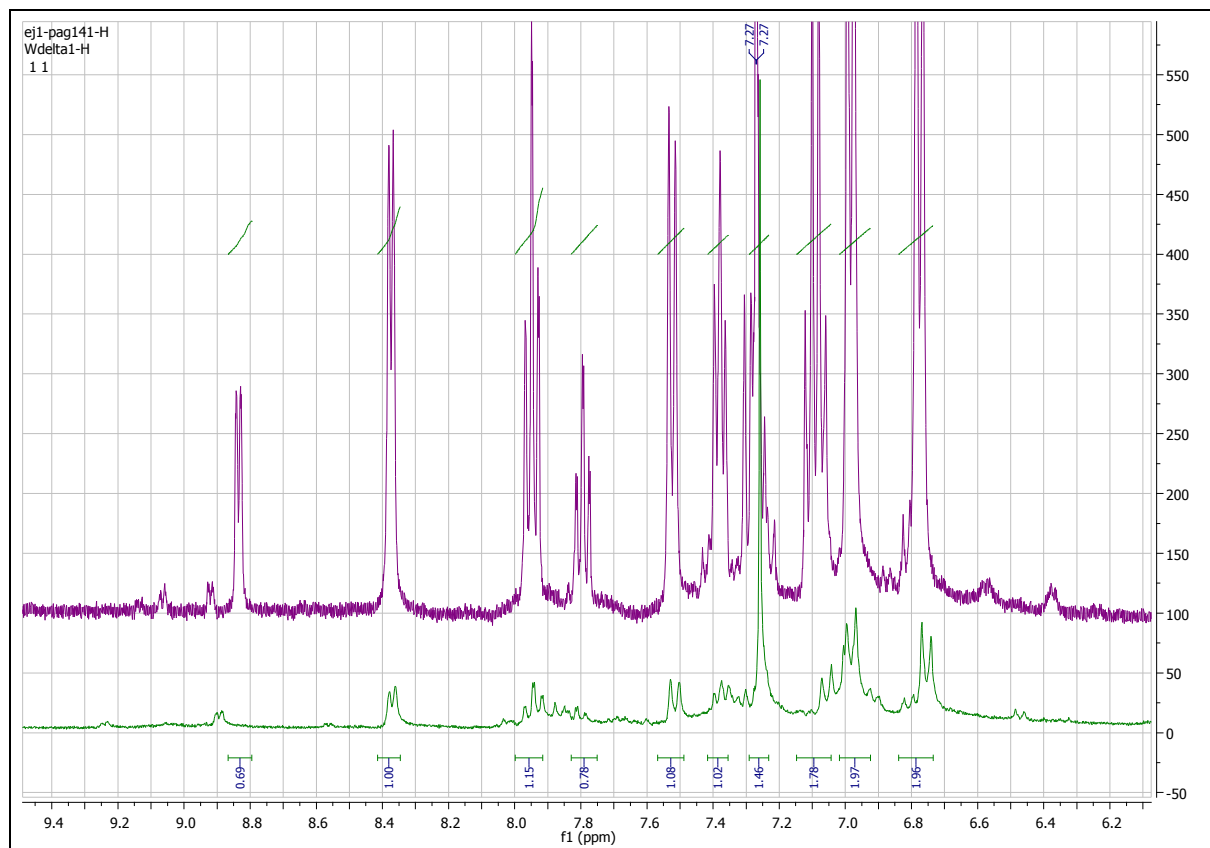


Ilustración 141: Ampliación del espectro RMN ^1H del compuesto **4a** con MeLi (abajo) comparado con el complejo **15a** (arriba). Rango $\delta = 9.5 - 6.1$ ppm. 300 MHz. DMSO. t.a.

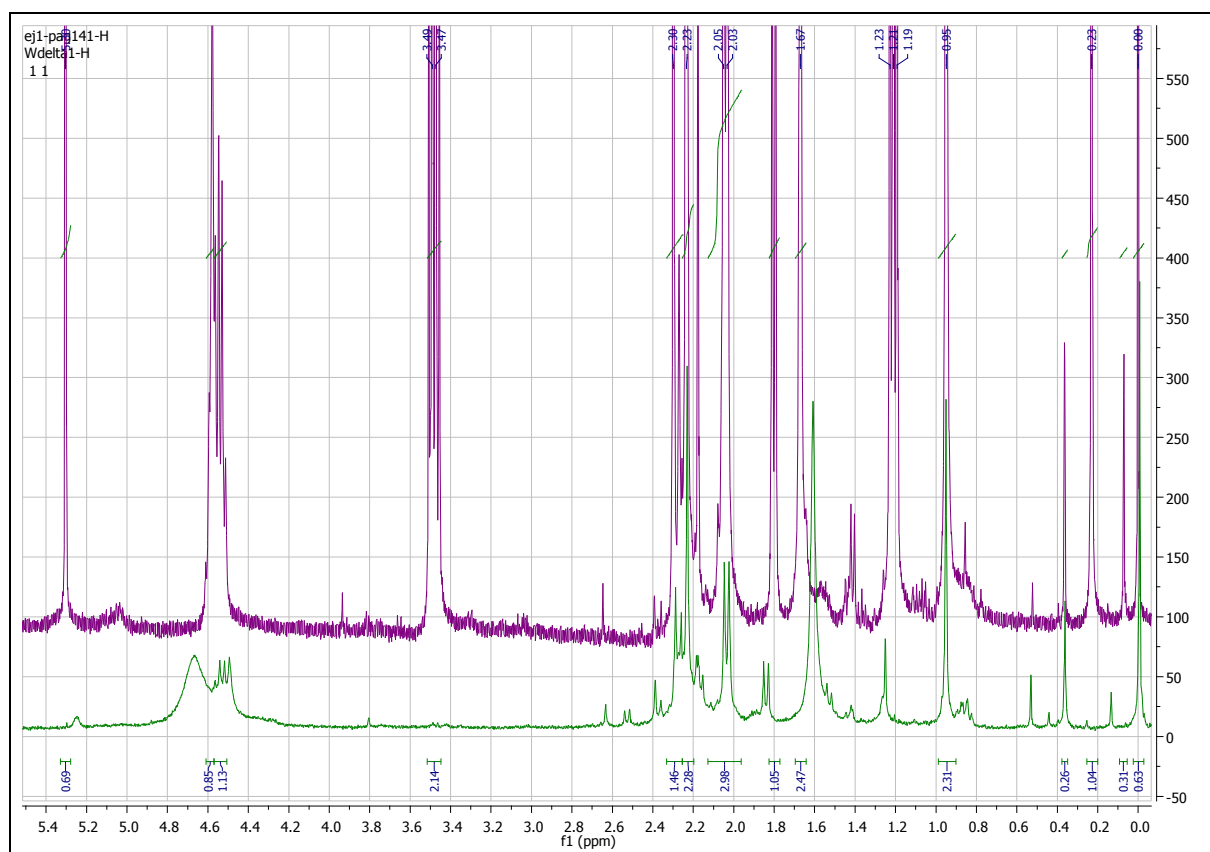


Ilustración 142: Ampliación del espectro RMN ^1H del compuesto **4a** con MeLi (abajo) comparado con el complejo **15a** (arriba). Rango $\delta = 5.4 - 0.0$ ppm. 300 MHz. DMSO. t.a.

Aunque podría esperarse la reacción de sustitución del ligando cloruro coordinado al centro metálico por un metilo para llevar a un complejo dimetilpaladio, el producto obtenido tras la reacción de **4a** con MeLi es la mezcla de isómeros *cis* y *trans* del compuesto **14**, según se puede observar en el espectro de RMN ^1H . En la reacción, el doble enlace C=N del compuesto **4a** se transforma en un enlace sencillo, y tiene lugar la protonación del átomo de nitrógeno para dar la amina.

En las ilustraciones 141 y 142 se muestra una superposición de los espectros de RMN ^1H donde puede verse la coincidencia de las señales del producto de reacción (en color violeta) con las del isómero *cis* del compuesto **15a** (en color verde).

Debido a las pequeñas cantidades obtenidas no se pudo hacer ningún experimento FT-IR.

5 Sección experimental

5.1 Condiciones generales de reacción

General: todos los experimentos se desarrollaron al aire, si no se indica el contrario. Todos los disolventes usados son secados según un proceso establecido y destilados. Todos los reactivos son comprados de Sigma-Aldrich y son usados sin purificaciones adicionales. Los cálculos de los resultados se han hecho en Microsoft Excel. Se dan los resultados redondeados, en caso de rendimiento molar se da centésimas, en caso de porcentaje del rendimiento se da décimas.

5.2 Técnicas de caracterización

5.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN se han recogido en espectrómetros VARIAN INOVA 400 MHz y VARIAN MERCURY 300 MHz pertenecientes al Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Burgos. Experimentos del RMN son hechos con CDCl_3 y con $\text{D}_6\text{-DMSO}$. Los disolventes deuterados para los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear se almacenan en el frigorífico. Se utiliza el software Portable MestReNova 6.0.2. para el tratamiento de los datos.

5.2.2 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se han obtenido en un equipo Nicolet Impact 410 con un rango de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , usando el programa OMNIC versión 3.1. Los espectros son realizados en pastillas de KBr. Se utilizó el software Origin 7.5 para el tratamiento de los datos.

5.2.3 Análisis elemental: C, H y N

La análisis elemental de C, H y N fue hecho con un Thermo EuroGlas TN/TS 3000 del Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Burgos.

5.2.4 Cálculos DFT

Se han llevado a cabo cálculos DFT con el método híbrido conocido como B3LYP, compuesto por el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke¹⁴⁸ y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr¹⁴⁹, implementado en el paquete de programas Gaussian 03 (Revisión B.04).¹⁵⁰ Para la descripción del paladio se han utilizado las bases de Hay y Wadt (LANL2DZ)¹⁵¹ añadiendo una función de polarización ($\zeta_f = 1.472$)¹⁵². Para los elementos del grupo principal se ha utilizado un juego de bases de valencia desdoblada e incluyendo una función de polarización en todos los átomos (C, N, O y H) abreviado como 6-31g(d).¹⁵³ Las estructuras fueron optimizadas y las energías de las estructuras fueron calculadas con los juegos de bases especificadas. Los estados de transición fueron confirmados por análisis vibracional (una frecuencia imaginaria) y cálculos del IRC.¹⁵⁴

5.3 Compuestos **1** - 2-(R-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N

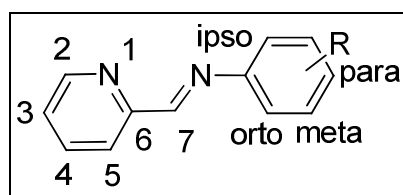


Ilustración 143: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los compuestos **1**.

5.3.1 2-(4-CH₃-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1a**)

En un matraz de 250 mL se preparó una disolución de 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído, 1000 mg (9.34 mmol) de *p*-toluidina y ácido *p*-toluensulfónico en cantidad catalítica, todo disuelto en 50 mL de tolueno. Sobre el matraz se dispuso un Dean-Stark aislado térmicamente y equipado con un refrigerante de bolas. La disolución se mantuvo a reflujo durante cuatro horas. Posteriormente se eliminó el disolvente mediante evaporación a presión reducida. La purificación de la imina se llevó a cabo disolviendo en hexano caliente el aceite obtenido al eliminar el tolueno, se separaron dos fases, se tomó la superior y se cristalizó el compuesto por enfriamiento de la disolución. Después se recogió el sólido por filtración y obtuvo el ligando en forma de cristales pequeños.

Rendimiento: 1725 mg (8.79 mmol, 94.1 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

8.72 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)

8.62 (s, 1 H; H⁷)

8.18 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)

7.81 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H⁴)

7.38 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)

7.26-7.26 (m, 4 H; H^{orto}, H^{meta})

2.38 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3068, 3058, 3048, 3032, 3022, 3003, 2989, 2951, 2918, 1628, 1581, 1561, 1504, 1464, 1433, 1345, 1290, 1234, 1211, 1196, 1140, 1086, 1038, 1014, 991, 968, 946, 879, 822, 768, 737, 704, 648, 617, 542, 498, 476.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂N₂ (196.25 g/mol):

C 79.56; H 6.16; N 14.27

Encontrado:

C 78.24; H 6.20; N 14.48

5.3.2 2-(2-CH₃-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1000 mg (9.33 mmol) de *o*-toluidina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1563 mg (7.97 mmol, 85.3 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.71 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.51 (s, 1 H; H⁷)
8.25 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.82 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H⁴)
7.39 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.23 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H; H^{meta})
7.15 (m, 2 H; H^{meta}, H^{para})
7.00 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, H^{orto})
2.39 (s, 3 H; R {orto-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054, 3019, 2983, 2948, 2912, 1634, 1587, 1566, 1537, 1487, 1469, 1437, 1357, 1347, 1293, 1213, 1184, 1146, 1113, 1084, 1043, 990, 981, 958, 934, 878, 855, 777, 758, 738, 715, 657, 618, 576, 559, 546, 500, 464, 406.

5.3.3 2-[2,6-(CH₃)₂-C₆H₃-N=CH]-C₅H₄N (**1c**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1130 mg (9.33 mmol) de 2,6-dimetilanilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1568 mg (7.46 mmol, 79.8 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.72 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.34 (s, 1 H; H⁷)
8.28 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.84 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H⁴)
7.41 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.08 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{meta})
6.98 (t, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H; H^{para})
2.17 (s, 6 H, R {2,6-(CH₃)₂})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055, 3010, 3000, 2980, 2918, 2854, 1643, 1585, 1570, 1504, 1471, 1435, 1379, 1347, 1290, 1254, 1192, 1146, 1088, 1041, 991, 918, 874, 831, 777, 742, 706, 631, 611, 567, 513, 469, 408.

5.3.4 2-(2-*i*Pr-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1260 mg (9.32 mmol) de 2-isopropilanilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1660 mg (7.40 mmol, 79.2 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.71 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)

8.53 (s, 1 H; H⁷)
8.26 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.83 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.38 (dd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁵)
7.34 (m, 1 H; H^{orto})
7.24 (m, 2 H; H^{meta})
7.00 (m, 1 H; H^{para})
3.55 (sept, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 1 H; R {orto-*i*Pr-H})
1.25 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz; 6 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060, 3021, 3007, 2962, 2926, 2910, 2866, 1633, 1583, 1567, 1507, 1485, 1467, 1446, 1433, 1383, 1362, 1345, 1296, 1279, 1258, 1212, 1189, 1145, 1112, 1082, 1044, 995, 975, 940, 884, 856, 834, 780, 752, 659, 619, 586, 567, 553, 540.

5.3.5 2-[2,6-(*i*Pr)₂-C₆H₃-N=CH]-C₅H₄N (**1e**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1655 mg (9.34 mmol) de 2,6-diisopropilanilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1508 mg (5.66 mmol, 60.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.73 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
8.32 (s, 1 H; H⁷)
8.28 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.86 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H⁴)
7.42 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁵)
7.20 – 7.13 (m, 3 H; H^{meta}, H^{para})
2.94 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H; R {2,6-*i*Pr-H})
1.28 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz; 12 H; R {2,6-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3045, 2949, 2931, 2854, 2843, 1670, 1630, 1574, 1520, 1471, 1446, 1390, 1363, 1277, 1194, 1163, 1124, 1080, 1024, 949, 889, 856, 816, 692, 642, 557, 501, 459.

5.3.6 2-(4-CH₃O-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 10 000 mg (93.36 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 11 500 mg (93.38 mmol) de 4-metoxianilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 17 591 mg (82.88 mmol, 88.8 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.70 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
8.62 (s, 1 H; H⁷)
8.19 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)

7.77 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H; H⁴)
7.34-7.32 (m, 2 H; H⁵, H^{orto})
6.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9 \text{ Hz}$, 2 H; H^{meta})
3.83 (s, 3 H; R {*para*-CH₃O})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3049, 3006, 2961, 2929, 2897, 2835, 1626, 1599, 1583, 1565, 1506, 1468, 1439, 1349, 1300, 1288, 1246, 1203, 1184, 1171, 1155, 1115, 1038, 989, 975, 959, 937, 906, 881, 831, 777, 760, 744, 718, 615, 546, 509, 473, 407.$

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂N₂O (212.25 g/mol):
C 73.56; H 5.70; N 13.20
Encontrado:
C 73.03; H 5.79; N 13.56

5.3.7 2-(2-CH₃O-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1150 mg (9.33 mmol) de 2-metoxianilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1272 mg (5.99 mmol, 64.1 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
8.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.9 \text{ Hz}$, 1 H; H⁶)
8.63 (s, 1 H; H⁷)
8.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H; H³)
7.78 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H; H⁴)
7.33 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 4.9 \text{ Hz}$, 1 H; H⁵)
7.22 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, , 1 H; H^{orto})
7.09 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^{para})
6.97 (m, 2 H; H^{meta})
3.88 (s, 3 H, R {*orto*-CH₃O})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3060, 3005, 2970, 2936, 2908, 2835, 1631, 1587, 1566, 1518, 1495, 1469, 1438, 1361, 1349, 1302, 1284, 1248, 1222, 1178, 1145, 1117, 1090, 1053, 1026, 991, 980, 881, 841, 777, 744, 661, 621, 588, 563, 530, 507.$

5.3.8 2-(4-CF₃-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1500 mg (9.31 mmol) de 4- (trifluorometil)anilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1887 mg (7.54 mmol, 80.8 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
8.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.8 \text{ Hz}$, 1 H; H⁶)

8.57 (s, 1 H; H⁷)
8.19 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.84 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.67 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{meta})
7.42 (dd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.34 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{orto})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057, 3010, 2961, 2925, 2867, 1610, 1587, 1566, 1531, 1507, 1486, 1469, 1437, 1412, 1347, 1325, 1208, 1174, 1164, 1107, 1066, 1015, 993, 885, 841, 781, 745, 675, 620, 602, 532, 407.

5.3.9 2-(C₆F₅-N=CH)-C₅H₄N (**1i**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). La disolución se mantuvo a reflujo durante 6 días. Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 500 mg (4.67 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 855 mg (4.67 mmol) de 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoroanilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de MeOH

Rendimiento: 182 mg (0.67 mmol, 14.4 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.75 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.74 (s, 1 H; H⁷)
8.28 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.86 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
7.46 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)

5.3.10 2-(2-HO-C₆H₄-N=CH)-C₅H₄N (**1j**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 500 mg (4.67 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 509 mg (4.67 mmol) de 2-aminofenol,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 752 mg (3.79 mmol, 82.8 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.84 (s, 1 H; H⁷)
8.72 (d, ³J(H,H) = 4.2 Hz, 1 H; H⁶)
8.19 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.83 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
7.42-7.36 (m, 2 H; H^{arom}, H⁵)
7.25 (m, 1 H; H^{arom})
7.03 (m, 1 H; H^{arom})
6.90 (m, 1 H; H^{arom})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3074, 3047, 3010, 2983, 2910, 1628, 1587, 1564, 1487, 1471, 1441, 1415, 1359, 1306, 1286, 1248, 1203, 1186, 1174, 1153, 1103, 1088, 1034, 993, 972, 951, 924, 877, 857, 848, 795, 783, 756, 741, 656, 623, 598, 563, 511, 489, 451, 436$.

Análisis elemental: calculado (%) para $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (198.23 g/mol):
C 72.71; H 5.08; N 14.13
Encontrado:
C 71.56; H 5.17; N 14.23

5.3.11 2-(4- $\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH})-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (**1k**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1820 mg (9.34 mmol) de 4-aminobencenosulfonato de sodio
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 2229 mg (7.84 mmol, 84.1 % molar).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
8.72 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.6$ Hz, 1 H; H^6)
8.59 (s, 1 H; H^7)
8.16 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 1 H; H^3)
7.97 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^4)
7.67 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz, 2 H; H^{meta})
7.54 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.6$ Hz, 1 H; H^5)
7.28 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz, 2 H; H^{orto})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, DMSO, t.a.): $\delta = 161.76, 154.59, 151.12, 150.41, 149.51, 147.35, 137.78, 127.36, 127.32, 126.40, 122.02, 121.05, 112.87$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3060, 3008, 2986, 2903, 1633, 1589, 1516, 1493, 1469, 1437, 1404, 1365, 1352, 1305, 1198, 1136, 1051, 1011, 992, 901, 885, 837, 775, 743, 731, 717, 656, 621, 575, 567, 406$.

Análisis elemental: calculado (%) para $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}$ (284.27 g/mol):
C 50.70; H 3.19; N 9.85
Encontrado:
C 48.82; H 4.03; N 9.30

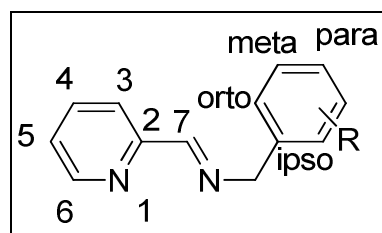


Ilustración 144: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los compuestos **1l** y **1m**.

5.3.12 2-(C₆H₅-CH₂-N=CH)-C₅H₄N (**1l**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1000 mg (9.33 mmol) de bencilamina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1774 mg (9.04 mmol, 96.9 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.65 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
8.50 (s, 1 H; H⁷)
8.06 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.73 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
7.35-7, 27 (m, 6 H; H⁵, H^{orto}, H^{meta}, H^{para})
4.88 (s, 2 H; CH₂)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3086, 3061, 3030, 3006, 2907, 2883, 2843, 1714, 1699, 1682, 1660, 1651, 1645, 1633, 1614, 1587, 1568, 1556, 1539, 1520, 1495, 1469, 1454, 1435, 1394, 1361, 1336, 1149, 1045, 1028, 993, 862, 773, 700, 665, 617, 565, 505, 415, 407.

5.3.13 2-(CH₃-C₆H₄-CH₂-N=CH)-C₅H₄N (**1m**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **1a** (página 157). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1000 mg (9.34 mmol) de piridina-2-carboxialdehído,
- 1130 mg (9.33 mmol) de *p*-metilbencilamina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 1711 mg (8.14 mmol, 87.2 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.64 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
8.47 (s, 1 H; H⁷)
8.05 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)
7.73 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1 H; H⁴)
7.30 (dd, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁵)
7.24 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H; H^{orto})
7.16 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H; H^{meta})
4.84 (s, 3 H; CH₂)
2.34 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3049, 3006, 2975, 2920, 2880, 2859, 1714, 1699, 1682, 1651, 1645, 1587, 1568, 1539, 1516, 1469, 1456, 1435, 1360, 1334, 1306, 1292, 1261, 1225, 1180, 1147, 1109, 1045, 1022, 993, 864, 839, 800, 777, 750, 665, 642, 617, 575, 561, 505, 480, 434, 407.

5.4 Complejos **2** - [PdCl₂(2-[R-C₆H₄-N=CH]-C₅H₄N)]

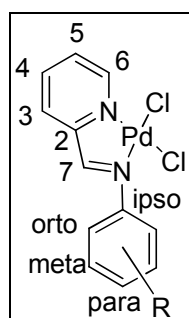


Ilustración 145: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **2**.

5.4.1 [PdCl₂(2-{4-CH₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N)] (**2a**)

En un matraz se disolvieron 725 mg (2.55 mmol) [PdCl₂(1,5-cod)] en 50 mL de diclorometano y se le añadieron lentamente 500 mg (2.55 mmol) del ligando **1a** disuelto en 50 mL de diclorometano. Se formó un precipitado de color amarillo que se recogió por filtración y se lavó con éter. El producto final se seca calentando durante una noche a 50°C.

Rendimiento: 880 mg (2.36 mmol, 92.5 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 9.40 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
 8.20 (s, 1 H; H⁷)
 8.15 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.90 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
 7.71 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
 7.34 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.21 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H; H^{meta})
 2.38 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
 9.03 (d, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 1 H; H⁶)
 8.66 (s, 1 H; H⁷)
 8.37 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
 8.16 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)
 7.93 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 1 H; H⁵)
 7.30 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.24 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H; H^{meta})
 2.32 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3104, 3076, 3063, 3040, 3031, 3012, 2963, 2916, 1614, 1599, 1586, 1564, 1502, 1476, 1445, 1355, 1314, 1298, 1268, 1241, 1211, 1200, 1180, 1156, 1110, 1053, 1033, 1015, 983, 972, 956, 941, 921, 903, 829, 815, 777, 738, 710, 658, 636, 571, 527, 505, 440, 423.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂Cl₂N₂Pd (373.57 g/mol):
 C 41.80; H 3.24; N 7.50
 encontrado:
 C 41.77; H 3.60; N 7.64

5.4.2 [PdCl₂(2-{2-CH₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N)] (**2b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 260 mg (1.30 mmol) del ligando **1b**,
- 371 mg (1.30 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 460 mg (1.22 mmol, 93.9 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
9.04 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
8.68 (s, 1 H; H⁷)
8.41 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.18 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.96 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
7.32–7.18 (m, 4 H; H^{orto}, H^{meta}, H^{para})
2.39 (s, 3 H; R {orto-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3104, 3078, 3027, 3012, 2978, 2962, 2931, 2850, 1682, 1616, 1589, 1566, 1485, 1448, 1358, 1306, 1267, 1238, 1216, 1184, 1156, 1109, 1049, 1034, 976, 974, 962, 942, 920, 904, 847, 766, 739, 719, 666, 658, 598, 580, 555, 515, 507, 465, 439, 426.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂Cl₂N₂Pd (373.57 g/mol):
C 41.80; H 3.24; N 7.50
encontrado:
C 41.93; H 3.60; N 7.18

5.4.3 [PdCl₂(2-{2,6-[CH₃]₂-C₆H₃-N=CH}-C₅H₄N)] (**2c**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.95 mmol) del ligando **1c**,
- 270 mg (0.95 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 357 mg (0.92 mmol, 96.9 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
9.04 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
8.66 (s, 1 H; H⁷)
8.41 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
8.13 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.97 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
7.19–7.06 (m, 3 H; H^{meta}, H^{para})
2.35 (s, 6 H; R {2,6-(CH₃)₂})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062, 3024, 3003, 2960, 2937, 2913, 2845, 1633, 1617, 1595, 1569, 1536, 1469, 1442, 1373, 1348, 1302, 1267, 1232, 1184, 1160, 1107, 1089, 1050, 1032, 982, 914, 802, 793, 764, 658, 627, 596, 530, 511, 497, 463, 426.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₄H₁₄Cl₂N₂Pd (387.60 g/mol):
C 43.38; H 3.64; N 7.23
encontrado:
C 43.32; H 4.04; N 7.07

5.4.4 [PdCl₂(2-{2-*i*Pr-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**2d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 790 mg (3.52 mmol) del ligando **1d**,
- 1005 mg (3.52 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 1364 mg (3.40 mmol, 96.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
9.05 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
8.78 (s, 1 H; H⁷)
8.41 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.18 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.97 (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1 H; H⁵)
7.37-7.17 (m, 4 H; H^{orto}, H^{meta}, H^{para})
3.55 (sept, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1 H; R {*orto-i*Pr-H})
1.32 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3 H; R {*orto-i*Pr-CH₃})
1.04 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3 H; R {*orto-i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3102, 3074, 3052, 3014, 2958, 2920, 2883, 1682, 1651, 1619, 1587, 1485, 1446, 1360, 1294, 1238, 1213, 1186, 1159, 1109, 1082, 1050, 1032, 984, 966, 949, 922, 906, 870, 775, 731, 667, 590, 550, 505, 424.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₅H₁₆Cl₂N₂Pd (401.63 g/mol):
C 44.86; H 4.02; N 6.97
encontrado:
C 43.90; H 4.32; N 6.24

5.4.5 [PdCl₂(2-{2,6-[*i*Pr]₂-C₆H₃-N=CH}-C₅H₄N})] (**2e**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.75 mmol) del ligando **1e**,
- 214 mg (0.75 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 155 mg (0.35 mmol, 46.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
9.08 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
8.86 (s, 1 H; H⁷)
8.43 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.21 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
8.01 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
7.37-7.20 (m, 3 H; H^{meta}, H^{para})
3.24 (sept, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2 H; R {*orto-i*Pr-H})

1.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})
1.11 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3092, 3068, 3022, 2992, 2962, 2925, 1633, 1613, 1589, 1562, 1503, 1469, 1450, 1431, 1384, 1361, 1331, 1294, 1272, 1258, 1228, 1176, 1105, 1061, 1043, 1030, 989, 935, 916, 812, 787, 739, 709, 658, 641, 603, 590, 550, 513, 487, 426.$

5.4.6 [PdCl₂(2-{4-CH₃O-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**2f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1060 mg (5.01 mmol) del ligando **1f**,
- 1432 mg (5.01 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 1854 mg (4.76 mmol, 94.9 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
9.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1 H; H⁶)
8.67 (s, 1 H; H⁷)
8.36 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H⁴)
8.17 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H; H³)
7.90 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1 H; H⁵)
7.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2 H; H^{orto})
6.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2 H; H^{meta})
3.80 (s, 3 H; R {para-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3106, 3075, 3061, 3018, 2958, 2924, 2843, 1621, 1601, 1573, 1560, 1504, 1479, 1443, 1360, 1310, 1296, 1255, 1204, 1178, 1160, 1115, 1042, 1026, 957, 933, 845, 798, 771, 740, 717, 658, 634, 579, 563, 548, 533.$

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂Cl₂N₂OPd (389.57 g/mol):
C 40.08; H 3.10; N 7.19
encontrado:
C 40.02; H 3.52; N 6.69

5.4.7 [PdCl₂(2-{2-CH₃O-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**2g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 500 mg (2.36 mmol) del ligando **1g**,
- 673 mg (2.36 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 646 mg (1.66 mmol, 70.4 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
9.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1 H; H⁶)
8.73 (s, 1 H; H⁷)
8.38 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H⁴)
8.19 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H³)
7.94 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1 H; H⁵)
7.36 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H^{para})

7.24 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^{orto})
7.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 1 H; H^{meta})
6.99 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H^{meta})
3.83 (s, 3 H; R {orto-OCH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3106, 3078, 3024, 2969, 2959, 2933, 2833, 1621, 1593, 1573, 1485, 1460, 1435, 1363, 1307, 1277, 1251, 1240, 1186, 1171, 1120, 1114, 1041, 1022, 974, 935, 760, 732, 658, 602, 580, 561, 544, 511, 494, 449, 417.$

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂Cl₂N₂OPd (389.57 g/mol):
C 40.08; H 3.10; N 7.19
Encontrado:
C 39.59; H 3.40; N 6.69

5.4.8 [PdCl₂(2-{4-CF₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**2h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 500 mg (2.00 mmol) del ligando **1h**,
- 571 mg (2.00 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 682 mg (1.59 mmol, 79.8 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
9.07 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ Hz, 1 H; H⁶)
8.84 (s, 1 H; H⁷)
8.42 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H⁴)
8.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H³)
7.97 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ Hz, 1 H; H⁵)
7.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H; H^{meta})
7.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H; H^{orto})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3104, 3074, 3048, 3022, 3012, 2970, 1619, 1608, 1581, 1564, 1503, 1477, 1446, 1417, 1357, 1331, 1294, 1240, 1188, 1160, 1109, 1094, 1066, 1014, 968, 924, 853, 823, 768, 746, 685, 607, 561.$

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₉Cl₂F₃N₂Pd (427.55 g/mol):
C 36.52; H 2.12; N 6.55
encontrado:
C 36.18; H 2.59; N 6.38

5.4.9 [PdCl₂(2-{C₆F₅-N=CH}-C₅H₄N})] (**2i**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.37 mmol) del ligando **1i**,
- 105 mg (0.37 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 121 mg (0.27 mmol, 73.4 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
9.19 (s, 1 H; H⁷)

9.03 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 1 H; H⁶)
8.44 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 1 H; H⁴)
8.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H³)
8.04 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 1 H; H⁵)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3095, 3077, 3066, 3045, 3022, 2958, 2941, 1650, 1613, 1590, 1567, 1517, 1472, 1454, 1434, 1348, 1293, 1271, 1218, 1159, 1141, 1107, 1053, 1026, 1006, 993, 958, 882, 792, 778, 742, 714, 652, 600, 571, 521, 500, 422.$

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₂H₅Cl₂F₅N₂Pd (449.50 g/mol):
C 32.06; H 1.12; N 6.23
encontrado:
C 31.89; H 1.45; N 5.73

5.4.10 [PdCl₂(2-{4-NaO₃S-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**2k**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164), como disolvente se ha usado una mezcla de acetona y agua debido a la mala solubilidad del ligando libre en diclorometano. Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 140 mg (0.49 mmol) del ligando **1k**,
- 201 mg (0.49 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 95 mL de acetona
- 5 mL de H₂O

Rendimiento: 197 mg (0.43 mmol, 87.2 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a., TMS): $\delta =$
9.04 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.4$ Hz, 1 H; H⁶)
8.73 (s, 1 H; H⁷)
8.39 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1 H; H⁴)
8.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H³)
7.93 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.4$ Hz, 1 H; H⁵)
7.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H; H^{orto})
7.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H; H^{meta})

RMN ¹H (300 MHz, D₂O, t.a., TMS): $\delta =$
8.91 (m, 1 H; H⁶)
8.58 (s, 1 H; H⁷)
8.29 (m, 1 H; H⁴)
8.14 (m, 1 H; H³)
7.88-7.73 (m, 3 H; H⁵, H^{arom})
7.58-7.48 (m, 2 H, H^{arom})

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO, t.a., TMS): $\delta = 161.76, 154.59, 151.12, 150.41, 149.51, 147.35, 137.78, 127.36, 127.32, 126.40, 122.02, 121.05, 112.87.$

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3062, 3026, 1622, 1593, 1493, 1446, 1402, 1354, 1298, 1209, 1174, 1130, 1043, 1012, 947, 924, 837, 769, 739, 720, 656, 590, 558, 505, 424.$

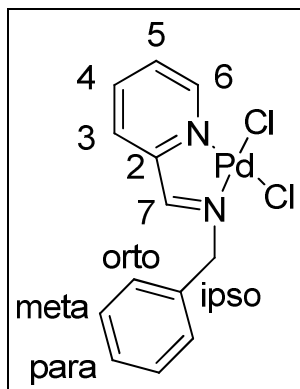


Ilustración 146: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **2l** y **2m**.

5.4.11 [PdCl₂(2-{C₆H₅-CH₂-N=CH}-C₅H₄N})] (**2l**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 260 mg (1.30 mmol) de **C9**,
- 371 mg (1.30 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 340 mg (0.91 mmol, 70.3 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
 8.94 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)
 8.70 (s, 1 H; H⁷)
 8.32 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
 8.11 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)
 7.85 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁵)
 7.51-7.48 (m, 2 H; H^{orto})
 7.41-7.31 (m, 3 H; H^{meta}, H^{para})
 5.00 (s, 2 H; CH₂)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3091, 3076, 3061, 3028, 2915, 1622, 1601, 1495, 1474, 1448, 1375, 1348, 1300, 1234, 1157, 1111, 1059, 1034, 972, 769, 698, 660, 607, 515.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₃H₁₂Cl₂N₂Pd (373.57 g/mol):
 C 41.80; H 3.24; N 7.50
 encontrado:
 C 42.18; H 3.88; N 6.82

5.4.12 [PdCl₂(2-{CH₃-C₆H₄-CH₂-N=CH}-C₅H₄N})] (**2m**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **2a** (página 164). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 270 mg (1.30 mmol) del ligando **1m**,
- 371 mg (1.30 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 397 mg (1.02 mmol, 78.9 % molar).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
8.95 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.5$ Hz, 1 H; H^6)
8.65 (s, 1 H; H^7)
8.32 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H^4)
8.12 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, 1 H; H^3)
7.86 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.5$ Hz, 1 H; H^5)
7.38 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, 2 H; H^{orto})
7.21 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, 2 H; H^{meta})
4.96 (s, 2 H; CH_2)
2.30 (s, 3 H; R {*para*- CH_3 })

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3075, 3046, 3028, 2920, 1645, 1620, 1601, 1566, 1514, 1477, 1446, 1437, 1373, 1300, 1236, 1184, 1157, 1113, 1061, 1034, 975, 945, 881, 843, 802, 771, 658, 577, 561, 515, 472, 426.$

Análisis elemental: calculado (%) para $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ (387.60 g/mol):
C 43.38; H 3.64; N 7.23
encontrado:
C 42.99; H 3.59; N 7.55

5.5 Complejos **3** - [Pd(acac)(2-[R-C₆H₄-N=CH]-C₅H₄N)][BF₄]

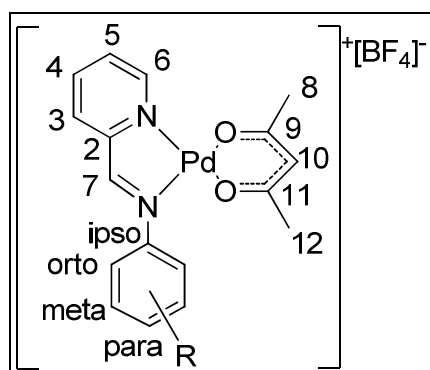


Ilustración 147: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **3**.

5.5.1 [Pd(acac)(2-{4-CH₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N)][BF₄] (**3a**)

Se preparaba una suspensión de 400 mg (1.07 mmol) de complejo **2a** en 50 mL de acetona y se le añadieron 324 mg (1.07 mmol) de Ti(acac) y 312 mg (1.07 mmol) de TIBF₄. La mezcla fue agitada durante 24 horas. El TiCl que precipitó fue filtrado a través de Kieselgur, la disolución fue llevada a sequedad y redisolta en diclorometano. La disolución fue filtrada una vez más a través de Kieselgur y el disolvente se eliminó a sequedad. La sustancia se recogió rascando en una mezcla de éter/hexano 1:1 y secado durante toda la noche a 50°C. Rendimiento: 385 mg (0.78 mmol, 73.10 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =

- 8.83 (s, 1 H; H⁷)
- 8.62 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
- 8.47 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
- 8.26 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
- 8.00 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
- 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; H^{arom})
- 7.35 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; H^{arom})
- 5.79 (s, 1 H; H¹⁰)
- 2.37 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
- 2.22 (s, 3 H; H⁸)
- 1.98 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a.): δ =

- 8.77 (s, 1 H; H⁷)
- 8.58 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
- 8.54 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
- 8.26 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
- 7.81 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
- 7.39 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H; H^{orto})
- 7.24 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H; H^{meta})
- 5.58 (s, 1 H; H¹⁰)
- 2.39 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
- 2.21 (s, 3 H; H⁸)
- 1.97 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3102, 3028, 2960, 2922, 2865, 1602, 1564, 1557, 1520, 1477, 1435, 1373, 1281, 1239, 1199, 1162, 1057, 1032, 943, 818, 771, 737, 710, 669, 651, 582, 534, 519, 507, 472, 445, 425.$

5.5.2 [Pd(acac)(2-{2-CH₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 250 mg (0.67 mmol) del complejo **2b**,
- 203 mg (0.67 mmol) de Tl(acac),
- 195 mg (0.67 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 239 mg (0.49 mmol, 72.77 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
8.81 (s, 1 H; H⁷)
8.63 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
8.50 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.28 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
8.04 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
7.40-7.33 (m, 4 H; H^{arom})
5.74 (s, 1 H; H¹⁰)
2.42 (s, 3 H; R {orto-CH₃})
2.21 (s, 3 H; H⁸)
1.81 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a.): $\delta =$
8.67 (s, 1 H; H⁷)
8.59 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H; H⁶)
8.52 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H³)
8.30 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.85 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H; H⁵)
7.37-7.22 (m, 4 H; H^{arom})
5.51 (s, 1 H; H¹⁰)
2.43 (s, 3 H; R {orto-CH₃})
2.19 (s, 3 H; H⁸)
1.81 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3075, 3045, 2962, 2924, 2853, 1600, 1556, 1520, 1485, 1429, 1367, 1299, 1279, 1236, 1217, 1187, 1165, 1059, 1032, 941, 764, 717, 701, 669, 648, 583, 559, 519, 471, 428.$

5.5.3 [Pd(acac)(2-{2,6-[CH₃]₂-C₆H₃-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3c**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.26 mmol) del complejo **2c**,
- 78 mg (0.26 mmol) de Tl(acac),
- 75 mg (0.26 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 105 mg (0.21 mmol, 80.33 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
8.82 (s, 1 H; H⁷)
8.66 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
8.51 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.25 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
8.07 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
7.24 – 7.16 (m, 3 H; H^{arom})
5.72 (s, 1 H; H¹⁰)
2.32 (s, 6 H; R {2,6-(CH₃)₂})
2.21 (s, 3 H; H⁸)
1.73 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a.): δ =
8.64 (s, 1 H; H⁷)
8.60 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
8.34 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.55 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.89 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
7.26 – 7.03 (m, 3 H; H^{meta}, H^{para})
5.50 (s, 1 H; H¹⁰)
2.33 (s, 6 H; R {2,6-(CH₃)₂})
2.19 (s, 3 H; H⁸)
1.75 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3109, 3030, 2968, 2924, 1625, 1595, 1558, 1520, 1471, 1435, 1371, 1300, 1281, 1230, 1186, 1171, 1100, 1059, 1032, 941, 777, 706, 669, 648, 598, 521, 504, 474, 430.

5.5.4 [Pd(acac)(2-{2-*i*Pr-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.50 mmol) del complejo **2d**,
- 151 mg (0.50 mmol) de Tl(acac),
- 145 mg (0.50 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 242 mg (0.47 mmol, 93.47 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.65 (s, 1 H; H⁷)
8.61 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
8.58 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
8.32 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
7.88 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
7.42 (m, 1 H; H^{arom})
7.36 (m, 1 H; H^{arom})
7.24 (m, 2 H; H^{arom})
5.50 (s, 1 H; H¹⁰)
3.60 (sept, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1 H; R {*orto*-*i*Pr-H})
2.19 (s, 3 H; H⁸)
1.79 (s, 3 H; H¹²)

1.30 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 3 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})
1.12 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 3 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3113, 3084, 3063, 3036, 2964, 2926, 2871, 1635, 1597, 1558, 1520, 1447, 1435, 1373, 1300, 1279, 1234, 1220, 1199, 1171, 1061, 1029, 941, 779, 702, 667, 650, 588, 550, 521, 471, 432.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₀H₂₃BF₄N₂O₂Pd (516.63 g/mol):
C 46.50; H 4.49; N 5.42
encontrado:
C 45.78; H 4.39; N 5.74

5.5.5 [Pd(acac)(2-{2,6-[*i*Pr]₂-C₆H₃-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3e**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 97 mg (0.22 mmol) del complejo **2e**,
- 67 mg (0.22 mmol) de Tl(acac),
- 64 mg (0.22 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 95 mg (0.17 mmol, 77.27 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
8.70-8.62 (m, 2 H; H³, H⁶)
8.59 (s, 1 H; H⁷)
8.37 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H; H⁴)
7.93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H; H⁵)
7.41-7.35 (m, 2 H; H^{para})
7.20 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H; H^{meta})
5.49 (s, 1 H; H¹⁰)
3.20 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H; R {2,6-*i*Pr-H})
2.20 (s, 3 H; H⁸)
1.72 (s, 3 H; H¹²)
1.24 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 12 H; R {2,6-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) =$ 3109, 3081, 3065, 3051, 3035, 2964, 2928, 2904, 2870, 1619, 1598, 1556, 1520, 1464, 1432, 1371, 1327, 1303, 1281, 1227, 1198, 1178, 1162, 1118, 1060, 1023, 935, 804, 773, 756, 704, 669, 651, 596, 553, 515, 474, 428, 412.

5.5.6 [Pd(acac)(2-{4-CH₃O-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.51 mmol) del complejo **2f**,
- 156 mg (0.51 mmol) de Tl(acac),
- 150 mg (0.51 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 229 mg (0.45 mmol, 87.68 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
8.79 (s, 1 H; H⁷)

8.58 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H; H^3)
8.54 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1 H; H^6)
8.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^4)
7.72 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1 H; H^5)
7.51 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H; H^{orto})
6.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H; H^{meta})
5.57 (s, 1 H; H^{10})
3.85 (s, 3 H; R {*para*-OCH₃})
2.21 (s, 3 H; H^8)
2.01 (s, 3 H; H^{12})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3096, 3033, 2925, 2843, 1617, 1601, 1556, 1525, 1506, 1435, 1367, 1308, 1261, 1174, 1061, 1028, 943, 833, 779, 739, 702, 669, 646, 579, 546, 532, 521, 471, 426$.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₈H₁₉BF₄N₂O₃Pd (504.58 g/mol):
C 42.85; H 3.80; N 5.55
encontrado:
C 43.32; H 4.04; N 5.11

5.5.7 [Pd(acac)(2-{2-CH₃O-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.26 mmol) del complejo **2g**,
- 78 mg (0.26 mmol) de Tl(acac),
- 75 mg (0.26 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 76 mg (0.15 mmol, 58.48 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
8.71 (s, 1 H; H^7)
8.58 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^6)
8.52 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^3)
8.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^4)
7.83 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^5)
7.41-7.34 (m, 2 H, H^{arom})
7.10-6.95 (m, 2 H; H^{arom})
5.51 (s, 1 H; H^{10})
3.88 (s, 3 H; R {*orto*-OCH₃})
2.19 (s, 3 H; H^8)
1.87 (s, 3 H; H^{12})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3107, 3079, 3032, 3008, 2934, 2843, 1595, 1556, 1520, 1496, 1435, 1373, 1284, 1257, 1238, 1200, 1164, 1084, 1060, 1032, 943, 771, 701, 667, 651, 590, 523, 471$.

5.5.8 [Pd(acac)(2-{4-CF₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.47 mmol) del complejo **2h**,
- 142 mg (0.47 mmol) de Tl(acac),
- 137 mg (0.47 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 240 mg (0.44 mmol, 94.07 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.96 (s, 1 H; H⁷)
8.62 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
8.59 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)
8.30 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.81 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁵)
7.76 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H; H^{orto})
7.69 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H; H^{meta})
5.60 (s, 1 H; H¹⁰)
2.24 (s, 3 H; H⁸)
1.99 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹⁹F (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
-63.02, -90.69, -151.41, -151.46.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3093, 3037, 2925, 1610, 1562, 1523, 1478, 1425, 1416, 1373, 1325, 1279, 1239, 1168, 1117, 1066, 1030, 943, 925, 849, 779, 744, 703, 685, 667, 651, 609, 523, 472, 430.

Análisis elemental: calculado (%) para C₁₈H₁₆BF₇N₂O₂Pd (542.55 g/mol):
C 39.85; H 2.97; N 5.16;
encontrado:
C 39.80; H 3.30; N 4.61

5.5.9 [Pd(acac)(2-{C₆F₅-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3i**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 90 mg (0.20 mmol) del complejo **2i**,
- 61 mg (0.20 mmol) de Tl(acac),
- 58 g (0.20 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 105 mg (0.19 mmol, 92.75 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
9.20 (s, 1 H; H⁷)
8.68 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
8.63 (dd, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
8.40 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.95 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
5.59 (s, 1 H; H¹⁰)

2.24 (s, 3 H; H⁸)
1.96 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3101, 3057, 3031, 2965, 2925, 2852, 1650, 1592, 1568, 1520, 1435, 1367, 1304, 1275, 1230, 1201, 1059, 1026, 1012, 941, 888, 792, 773, 746, 717, 703, 671, 651, 604, 575, 523, 471, 426.$

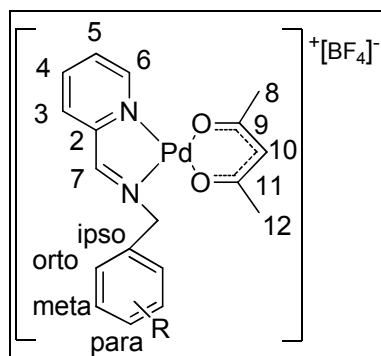


Ilustración 148: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **3l** y **3m**.

5.5.10 [Pd(acac)(2-{C₆H₅-CH₂-N=CH}-C₅H₄N})][BF₄] (**3l**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.27 mmol) del complejo **2l**,
- 81 mg (0.27 mmol) de Tl(acac),
- 78 mg (0.27 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 88 mg (0.18 mmol, 66.72 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$
8.83 (s, 1 H; H⁷)
8.49 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
8.41 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
8.21 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.93 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
7.48 – 7.37 (m, 5 H; H^{orto}, H^{meta}, H^{para})
5.75 (s, 1 H; H¹⁰)
4.85 (s, 2 H; CH₂)
2.16 (s, 3 H; H⁸)
2.10 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3113, 3083, 3041, 2988, 2970, 2926, 1699, 1602, 1558, 1518, 1479, 1454, 1442, 1373, 1297, 1277, 1232, 1199, 1165, 1057, 1036, 944, 875, 779, 752, 702, 665, 651, 607, 521, 471, 442, 427.$

5.5.11 [Pd(acac)(2-{CH₃-C₆H₄-CH₂-N=CH}-C₅H₄N)][BF₄] (**3m**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **3a** (página 172). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.26 mmol) del complejo **2m**,
- 78 mg (0.26 mmol) de Tl(acac),
- 75 mg (0.26 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 119 mg (0.24 mmol, 91.45 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

- 8.85 (s, 1 H; H⁷)
- 8.45 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
- 8.36 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H³)
- 8.21 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
- 7.71 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
- 7.34 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H; H^{orto})
- 7.19 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H; H^{meta})
- 5.60 (s, 1 H; H¹⁰)
- 4.82 (s, 2 H; CH₂)
- 2.34 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
- 2.20 (s, 3 H; H⁸)
- 2.18 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3114, 3098, 3074, 3039, 2988, 2969, 2922, 2869, 1600, 1571, 1556, 1520, 1476, 1435, 1379, 1300, 1277, 1232, 1198, 1159, 1081, 1059, 1038, 937, 876, 839, 811, 779, 702, 665, 645, 582, 523, 476.

5.6 Complejos **4** - [PdCl(Me)(2-[R-C₆H₄-N=CH]-C₅H₄N)]

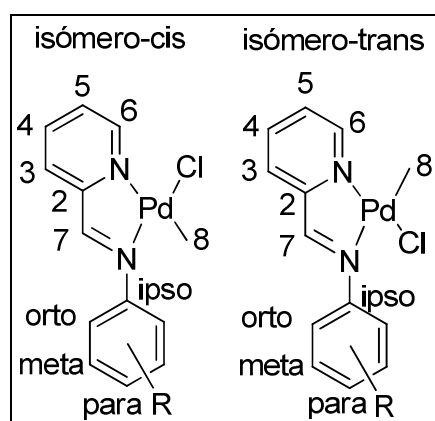


Ilustración 149: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **4**.

5.6.1 [[PdCl(Me)(2-{4-CH₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N)] (**4a**)]

La síntesis del precursor [PdCl(Me)(1,5-cod)] se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁵⁵ En un matraz se disolvieron 200 mg (0.75 mmol) [PdCl(Me)(1,5-cod)] en 50 mL de diclorometano y se le añadieron lentamente 148 mg (0.75 mmol) del ligando **1a** disuelto en 50 mL de diclorometano. Se formó un precipitado que fue recogido por filtración y lavado con éter, posteriormente secado en la estufa durante toda la noche a 50°C.

Rendimiento: 202 mg (0.57 mmol, 76.0 % molar). Se obtuvo una mezcla de isómeros *cis* y *trans*.

Isómero-*cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 9.16 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1 H; H⁶)
 8.41 (s, 1 H; H⁷)
 8.02 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.77 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
 7.73 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1 H; H⁵)
 7.24 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.06 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{meta})
 2.40 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
 0.80 (s, 3 H; H⁸)

Isómero-*trans*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.70 (d, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 1 H; H⁶)
 8.38 (s, 1 H; H⁷)
 8.09 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.82 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
 7.70 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 1 H; H⁵)
 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.06 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{meta})
 2.37 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
 1.23 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr) [mezcla de isómeros]: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063, 3028, 2999, 2960, 2921, 2881, 1601, 1591, 1562, 1506, 1480, 1444, 1431, 1414, 1391, 1363, 1316, 1306, 1260, 1244, 1203, 1179, 1153,

1144, 1116, 1102, 1083, 1018, 976, 940, 912, 832, 822, 773, 751, 708, 644, 571, 555, 527, 512, 491, 431, 405.

5.6.2 [PdCl(Me)(2-{2-CH₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**4b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 70 mg (0.36 mmol) del ligando **1b**,
- 95 mg (0.36 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 93 mg (0.26 mmol, 74.0 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

9.17 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1 H; H⁶)

8.41 (s, 1 H; H⁷)

8.06 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)

7.78 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)

7.75 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1 H; H⁵)

7.32-7.27 (m, 3 H; H^{arom})

6.96 (m, 1 H, H^{arom})

2.34 (s, 3 H; R {*orto*-CH₃})

0.65 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3095, 3062, 3045, 3023, 2966, 2947, 2873, 1610, 1583, 1560, 1489, 1468, 1442, 1408, 1394, 1358, 1302, 1269, 1233, 1212, 1186, 1153, 1105, 1041, 1018, 977, 953, 935, 919, 902, 773, 734, 721, 665, 644, 577, 556, 540, 511, 499, 459, 430, 417.

5.6.3 [PdCl(Me)(2-{2,6-[CH₃]₂-C₆H₃-N=CH}-C₅H₄N})] (**4c**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.48 mmol) del ligando **1c**,
- 126 mg (0.48 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 164 mg (0.45 mmol, 94.1 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

9.16 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)

8.35 (s, 1 H; H⁷)

8.07 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)

7.80 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)

7.77 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)

7.18-7.10 (m, 3 H; H^{arom})

2.25 (s, 6 H; R {2,6-(CH₃)₂})

0.53 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3064, 3022, 2960, 2936, 2903, 2879, 1615, 1587, 1564, 1471, 1442, 1377, 1351, 1302, 1268, 1227, 1188, 1159, 1101, 1087, 1044, 1030, 1018, 989, 973, 945, 912, 889, 783, 766, 729, 644, 624, 590, 551, 526, 513, 493, 457, 417.

5.6.4 [PdCl(Me)(2-{2-*i*Pr-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**4d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.45 mmol) del ligando **1d**,
- 118 mg (0.45 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 136 mg (0.36 mmol, 80.1 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

9.15 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)

8.42 (s, 1 H; H⁷)

8.05 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)

7.81 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)

7.74 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)

7.43-7.14 (m, 3 H; H^{arom})

6.93 (m, 1 H, H^{arom})

3.55 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1 H; R {*orto*-*i*Pr-H})

1.32 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; R {*orto*-*i*Pr-CH₃})

1.05 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; R {*orto*-*i*Pr-CH₃})

0.65 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3075, 3060, 3010, 2962, 2870, 1612, 1585, 1563, 1483, 1446, 1385, 1361, 1346, 1300, 1273, 1236, 1213, 1186, 1159, 1103, 1082, 1046, 1032, 1020, 957, 946, 920, 771, 757, 729, 667, 644, 584, 549, 536, 503, 451, 426.

5.6.5 [PdCl(Me)(2-{2,6-[*i*Pr]₂-C₆H₃-N=CH}-C₅H₄N})] (**4e**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.38 mmol) del ligando **1e**,
- 100 mg (0.38 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 65 mg (0.15 mmol, 40.9 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

9.21 (d, ³J(H,H) = 4.4 Hz, 1 H; H⁶)

8.32 (s, 1 H; H⁷)

8.07 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)

7.80 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)

7.76 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.4 Hz, 1 H; H⁵)

7.32-7.22 (m, 3 H; H^{meta}, H^{para})

3.24 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H; R {*i*Pr-H})

1.28 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, R {*i*Pr-CH₃})

1.10 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, R {*i*Pr-CH₃})

0.63 (s, 3 H; H⁸)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

167.51 (s, 1 C; C⁷)

150.09 (s, 1 C; C⁶)
143.50 (s, 1 C; C^{ipso})
140.16 (s, 2 C; C^{orto})
139.04 (s, 1 C; C⁴)
129.15 (s, 1 C; C⁵)
128.52 (s, 1 C; C³)
128.15 (s, 1 C; C^{para})
126.72 (s, 1 C; C²)
123.78 (s, 2 C; C^{meta})
28.11 (s, 1 C; R {*i*Pr-H})
24.99 (s, 1 C; R {*i*Pr-CH₃})
22.81 (s, 1 C; R {*i*Pr-CH₃})
1.20 (s, 1 C; C⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055, 3003, 2960, 2926, 2868, 2351, 1732, 1633, 1611, 1587, 1563, 1470, 1464, 1445, 1385, 1363, 1328, 1300, 1256, 1227, 1180, 1153, 1120, 1100, 1058, 1032, 1016, 984, 933, 918, 800, 778, 762, 732, 711, 681, 640, 601, 586, 569, 536, 511, 482.

5.6.6 [PdCl(Me)(2-{4-CH₃O-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**4f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 255 mg (1.20 mmol) del ligando **1f**,
- 318 mg (1.20 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 340 mg (0.92 mmol, 76.6 % molar). Se obtuvo el isómero *cis* en gran exceso.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
9.14 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.41 (s, 1 H; H⁷)
8.01 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
7.78 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)
7.69 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.14 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2 H; H^{orto})
6.95 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2 H; H^{meta})
3.85 (s, 3 H; R {*para*-OCH₃})
0.81 (s, 3 H; H⁸)

Isómero *trans*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.66 (dd, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H; H⁶)
8.38 (s, 1 H; H⁷)
8.08 (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.81 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.63 (ddd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H; H⁵)
7.14 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2 H; H^{orto})
6.92 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2 H; H^{meta})
3.83 (s, 3 H; R {*para*-OCH₃})
1.23 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr) [mezcla de isómeros]: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3049, 2999, 2951, 2907, 2878, 2833, 1621, 1587, 1567, 1555, 1504, 1469, 1435, 1361, 1296, 1246, 1203, 1171, 1107, 1030, 992, 910, 833, 771, 746, 638, 616, 572, 542.$

5.6.7 [PdCl(Me)(2-{2-CH₃O-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**4g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.94 mmol) del ligando **1g**,
- 250 mg (0.94 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 246 mg (0.67 mmol, 70.7 % molar). Se obtuvo el isómero *cis* en gran exceso.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
9.12 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
8.44 (s, 1 H; H⁷)
8.02 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.79 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.70 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁵)
7.26 (m, 1 H; H^{meta})
7.07 (m, 1 H; H^{orto})
7.04 (m, 2 H; H^{para})
7.03 (m, 1 H; H^{meta})
3.83 (s, 3 H; R {orto-OCH₃})
0.65 (s, 3 H; H⁸)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
168.59 (s, 1 C; C⁷)
151.72 (s, 1 C; C²)
151.08 (s, 1 C; C^{ipso})
149.84 (s, 1 C; C⁶)
138.77 (s, 1 C; C⁴)
137.20 (s, 1 C; C^{orto})
129.14 (s, 1 C; C^{meta})
128.75 (s, 1 C; C⁵)
126.83 (s, 1 C; C³)
123.94 (s, 1 C; C^{orto})
120.69 (s, 1 C; C^{para})
112.17 (s, 2 C; C^{meta})
56.15 (s, 1 C; R {orto-OCH₃})

Isómero *trans*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$
8.67 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.54 (s, 1 H; H⁷)
8.08 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.80 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.64 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.46 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H^{arom})
7.21 (m, 2 H; H^{arom})

6.95 (m, 2 H; H^{arom})
3.86 (s, 3 H; R {orto-OCH₃})
1.16 (s, 3 H; H⁸)

Las señales de RMN ¹³C correspondientes al isómero *trans* se pierden en el ruido debido a la pequeña proporción que presenta en comparación con el isómero *cis*.

IR (KBr) [mezcla de isómeros]: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057, 2993, 2937, 2875, 2831, 1611, 1585, 1565, 1495, 1468, 1455, 1435, 1385, 1298, 1282, 1250, 1230, 1198, 1184, 1155, 1115, 1101, 1045, 1022, 958, 939, 920, 849, 770, 758, 730, 644, 588, 562, 536, 511, 503.

5.6.8 [PdCl(Me)(2-{4-CF₃-C₆H₄-N=CH}-C₅H₄N})] (**4h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 300 mg (1.20 mmol) del ligando **1h**,
- 318 mg (1.20 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 269 mg (0.66 mmol, 55.2 % molar). Se obtuvo el isómero *cis* en gran exceso.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
9.16 (d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁶)
8.51 (s, 1 H; H⁷)
8.15 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.85 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.74 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{meta})
7.65 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁵)
7.31 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{orto})
0.74 (s, 3 H; H⁸)

Isómero-*trans*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.69 (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁶)
8.48 (s, 1 H; H⁷)
8.07 (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.75 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.74 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{meta})
7.65 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁵)
7.31 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; H^{orto})
1.21 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr) [mezcla de isómeros]: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3100, 3076, 3032, 3020, 2985, 2955, 2884, 2822, 2776, 1799, 1608, 1595, 1566, 1510, 1477, 1447, 1415, 1363, 1329, 1297, 1266, 1240, 1204, 1171, 1112, 1099, 1066, 1012, 972, 914, 850, 828, 768, 744, 736, 683, 602, 562, 528, 423.

5.6.9 [PdCl(Me)(2-{CH₃-C₆H₄-CH₂-N=CH}-C₅H₄N)] (**4m**)

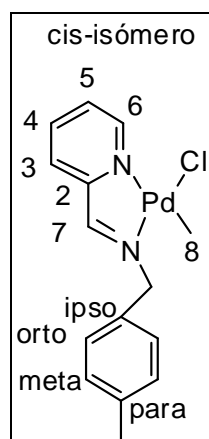


Ilustración 150: Esquema de la numeración de los protones y carbonos del complejo **4m**

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 252 mg (1.20 mmol) del ligando **1m**,
- 318 mg (1.20 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 274 mg (0.75 mmol, 62.3 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

9.09 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)

8.10 (s, 1 H; H⁷)

7.94 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)

7.63 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)

7.58 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)

7.37-7.02 (m, 4 H; H^{arom})

5.00 (s, 2 H; CH₂)

2.33 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})

1.06 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3050, 3024, 2974, 2949, 2922, 2879, 2297, 1606, 1589, 1566, 1514, 1471, 1444, 1432, 1373, 1354, 1309, 1227, 1207, 1182, 1155, 1107, 1046, 1018, 985, 849, 804, 777, 768, 733, 644, 596, 552, 514, 499.

5.7 Complejos **5** - [Pd(acac)(2-{R-C₆H₄-NH-CH[CH₂(C=O)CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄]

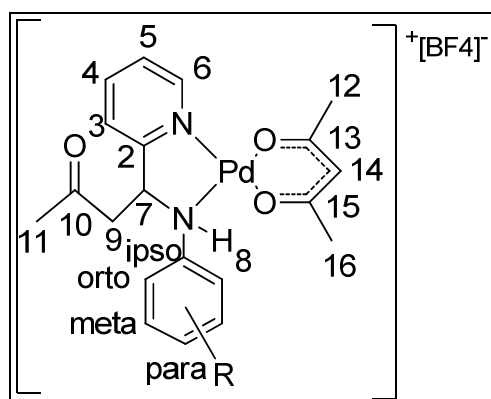


Ilustración 151: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **5**.

5.7.1 [Pd(acac)(2-{4-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH₂(C=O)CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄] (**5a**)

Sobre una disolución de 200 mg (0.54 mmol) del complejo **2a** en 50 mL de acetona se añadieron 325 mg (1.08 mmol) del Tl(acac) y 313 mg (1.08 mmol) de TlBF₄. Tras agitar la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente se observó la aparición de un precipitado de TlCl que fue eliminado por filtración a través de Kieselgur. Se eliminó el disolvente de la disolución filtrada por evaporación a sequedad y el aceite obtenido fue triturado utilizando una mezcla de éter/hexano en proporción 1:1. El polvo amarillo obtenido fue secado durante una noche a 50°C.

Rendimiento: 189 mg (0.34 mmol, 64 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.37 (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁶)
 8.07 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.68 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
 7.51 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁵)
 7.41 (d, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 1 H; H⁸)
 7.19 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.13 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{meta})
 5.42 (s, 1 H; H¹⁴)
 5.18 (m, 1 H; H⁷)
 3.56 (dd, ³J(H,H) = 5.9 Hz, ²J(H,H) = 19.1 Hz, 2 H; H⁹)
 3.47 (dd, ³J(H,H) = 5.7 Hz, ²J(H,H) = 19.1 Hz, 2 H; H⁹)
 2.31 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
 2.29 (s, 3 H; H¹¹)
 2.09 (s, 3 H; H¹²)
 1.84 (s, 3 H; H¹⁶)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3388, 3207, 3114, 3033, 2974, 2924, 1716, 1610, 1564, 1520, 1427, 1375, 1277, 1200, 1165, 1057, 1034, 939, 816, 777, 702, 670, 648, 584, 557, 519, 469.

5.7.2 [Pd(acac)(2-{2-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH₂(C=O)CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄] (**5b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **5a** (página 187). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.54 mmol) del complejo **2b**,

- 325 mg (1.08 mmol) de Tl(acac),
- 313 mg (1.08 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 262 mg (0.48 mmol, 89.2 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.39 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
 8.10 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
 7.69 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
 7.53 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
 7.38-7.26 (m, 5 H; H⁸, H^{arom})
 5.41 (s, 1 H; H¹⁴)
 5.36 (m, 1 H; H⁷)
 3.64 (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ²J(H,H) = 19.4 Hz, 1 H; H⁹)
 3.35 (dd, ³J(H,H) = 5.0 Hz, ²J(H,H) = 19.4 Hz, 1 H; H⁹)
 2.46 (s, 3 H; R {orto-CH₃})
 2.31 (s, 3 H; H¹¹)
 2.10 (s, 3 H; H¹²)
 1.72 (s, 3 H; H¹⁶)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 3068, 2970, 2924, 1716, 1670, 1641, 1604, 1558, 1520, 1446, 1373, 1301, 1289, 1281, 1238, 1218, 1198, 1183, 1161, 1070, 1032, 941, 783, 719, 704, 667, 650, 623, 582, 523, 472, 451, 428.

5.7.3 [Pd(acac)(2-{2,6-[iPr]₂-C₆H₃-NH-CH[CH₂(C=O)CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄] (**5d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **5a** (página 187). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.50 mmol) del complejo **2d**,
- 302 mg (1.00 mmol) de Tl(acac),
- 291 mg (1.00 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 160 mg (0.28 mmol, 55.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.40 (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁶)
 8.09 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.64 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)
 7.50 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁵)
 7.41-7.26 (m, 5 H; H^{arom}, H⁸)
 5.40 (s, 1 H; H¹⁴)
 5.31 (m, 1 H; H⁷)
 3.59 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1 H; R {orto-iPr-H})
 3.65 (dd, ³J(H,H) = 4.4 Hz, ²J(H,H) = 19.5 Hz, 1 H; H⁹)
 3.26 (dd, ³J(H,H) = 5.2 Hz, ²J(H,H) = 19.5 Hz, 1 H; H⁹)
 2.30 (s, 3 H; H¹¹)
 2.11 (s, 3 H; H¹²)
 1.67 (s, 3 H; H¹⁶)
 1.30 (s, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H; R {orto-iPr-CH₃})

5.7.4 [Pd(acac)(2-{2-CH₃O-C₆H₄-NH-CH[CH₂(C=O)CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄] (**5f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **5a** (página 187). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.26 mmol) del complejo **2f**,
- 156 mg (0.52 mmol) de Tl(acac),
- 150 mg (0.52 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 94 mg (0.17 mmol, 64.7 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.38 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
8.07 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
7.65 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.52 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
7.39 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1 H; H⁸)
7.27 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{orto})
6.86 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{meta})
5.43 (s, 1 H; H¹⁴)
5.17 (m, 1 H; H⁷)
3.86 (s, 3 H; R {*para*-OCH₃})
3.54 (dd, ³J(H,H) = 5.5 Hz, ²J(H,H) = 19.2 Hz, 2 H; H⁹)
3.44 (dd, ³J(H,H) = 5.9 Hz, ²J(H,H) = 19.2 Hz, 2 H; H⁹)
2.29 (s, 3 H; H¹¹)
2.10 (s, 3 H; H¹²)
1.84 (s, 3 H; H¹⁶)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
208.31 (s, 1 C; C¹⁰)
187.91 (s, 1 C; C¹³)
186.50 (s, 1 C; C¹⁵)
158.80 (s, 1 C; C^{ipso})
146.88 (s, 1 C; C⁶)
163.78 (s, 1 C; C²)
141.57 (s, 1 C; C⁴)
135.20 (s, 1 C; C^{para})
124.68 (s, 1 C; C⁵)
123.59 (s, 1 C; C³)
123.47 (s, 2 C; C^{orto})
115.10 (s, 2 C; C^{meta})
102.12 (s, 1 C; C¹⁴)
68.79 (s, 1 C; C⁷)
55.79 (s, 1 C; R {*para*-OCH₃})
44.45 (s, 1 C; C⁹)
30.84 (s, 1 C; C¹¹)
26.02 (s, 1 C; C¹²)
25.59 (s, 1 C; C¹⁶)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3403, 3207, 3084, 2960, 2926, 2841, 1716, 1613, 1564, 1520, 1444, 1377, 1303, 1279, 1254, 1201, 1180, 1059, 1032, 940, 835, 779, 700, 667, 648, 541, 523, 467, 433.

5.7.5 [Pd(acac)(2-{4-CF₃-C₆H₄-NH-CH[CH₂(C=O)CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄] (**5g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **5a** (página 187). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 50 mg (0.13 mmol) del complejo **2g**,
- 78 mg (0.26 mmol) de Tl(acac),
- 75 mg (0.26 mmol) de Tl(BF₄) y
- 50 mL de acetona.

Rendimiento: 64 mg (0.11 mmol, 87.9 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.39 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)
8.06 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)
7.62 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.52 (m, 1 H; H^{arom})
7.47 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁵)
7.32 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁸)
7.04-6.65 (m, 3 H; H^{arom})
5.38 (s, 1 H; H¹⁴)
5.30 (m, 1 H; H⁷)
3.88 (s, 3 H; R {orto-OCH₃})
3.74 (dd, ³J(H,H) = 3.8 Hz, ²J(H,H) = 19.7 Hz, 1 H; H⁹)
3.14 (dd, ³J(H,H) = 4.7 Hz, ²J(H,H) = 19.7 Hz, 1 H; H⁹)
2.26 (s, 3 H; H¹¹)
2.11 (s, 3 H; H¹²)
1.65 (s, 3 H; H¹⁶)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423, 3211, 3003, 2960, 2917, 2867, 2831, 1707, 1662, 1641, 1610, 1564, 1520, 1456, 1435, 1371, 1315, 1292, 1259, 1232, 1202, 1171, 1082, 1052, 1028, 939, 854, 766, 702, 658, 617, 586, 555, 521, 499, 471, 449.

IR (KBr) [mezcla de isómeros]: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3174, 3062, 3026, 2970, 2922, 2879, 1615, 1604, 1569, 1514, 1475, 1441, 1399, 1373, 1349, 1314, 1277, 1240, 1221, 1161, 1132, 1113, 1075, 1061, 1049, 1018, 970, 914, 833, 814, 774, 760, 707, 663, 648, 632, 580, 531, 519, 453, 426.

5.8 Complejos **6** – [Pd(acac)(2-{R-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)]

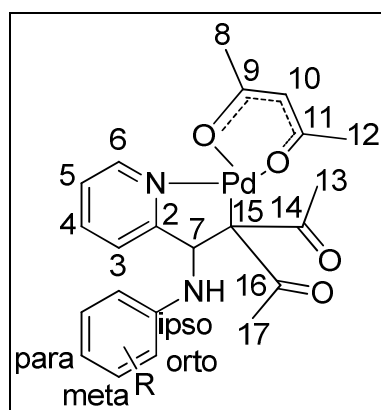


Ilustración 152: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **6**.

5.8.1 [Pd(acac)(2-{4-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**6a**)

En un matraz se depositaron 99 mg (0.99 mmol) de 2,4-pentanodiona y 121 mg (0.99 mmol) K^tBuO disueltos en 50 mL de diclorometano. Cuando la disolución se puso turbia se añadieron 73.8 mg (0.20 mmol) del complejo **2a** disuelto en 20 mL de diclorometano. La mezcla fue agitada durante 24 horas y después filtrada a través de Kieselgur. El diclorometano fue evaporado y el concentrado fue recrystalizado en una mezcla de éter y hexano. El producto obtenido fue lavado en éter y secado durante la noche en la estufa a 50°C. Rendimiento: 92 mg (0.18 mmol, 92.8 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.41 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
 7.73 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.37 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
 7.19 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
 7.00 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H; H^{meta})
 6.60 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H; H^{orto})
 5.48 (d, ³J(H,H) = 9.9 Hz, 1 H; H⁷)
 5.41 (s, 1 H; H¹⁰)
 5.14 (d, ³J(H,H) = 9.9 Hz, 1 H, N-H)
 2.48 (s, 3 H; H¹³)
 2.46 (s, 3 H; H¹⁷)
 2.24 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
 2.06 (s, 3 H; H⁸)
 2.00 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 206.73 (s, 1 C; C¹⁴)
 206.06 (s, 1 C; C¹⁶)
 187.55 (s, 1 C; C¹¹)
 186.74 (s, 1 C; C⁹)
 169.81 (s, 1 C; C²)
 146.70 (s, 1 C; C⁶)
 144.92 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.12 (s, 1 C; C⁴)
 130.32 (s, 2 C; C^{meta})

127.34 (s, 1 C; C^{para})
123.01 (s, 1 C; C³)
122.60 (s, 1 C; C⁵)
112.70 (s, 2 C; C^{orto})
100.84 (s, 1 C; C¹⁰)
73.10 (s, 1 C; C 15)
62.79 (s, 1 C; C⁷)
31.80 (s, 1 C; C¹⁷)
30.78 (s, 1 C; C¹³)
27.74 (s, 1 C; C⁸)
27.56 (s, 1 C; C¹²)
20.59 (s, 1 C; R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3415, 3390, 3077, 3064, 3025, 2993, 2963, 2918, 2864, 1668, 1645, 1616, 1576, 1553, 1520, 1505, 1479, 1426, 1387, 1320, 1302, 1290, 1228, 1199, 1182, 1159, 1145, 1086, 1059, 1020, 966, 931, 844, 825, 807, 779, 734, 710, 687, 621, 594, 552, 499, 449.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₃H₂₉N₂O₄Pd (503.91 g/mol):
C 54.82; H 5.80; N 5.56
encontrado:
C 54.50; H 6.12; N 5.89

5.8.2 [Pd(acac)(2-{2-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**6b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **6a** (página 191). Los reactivos y disolventes utilizados son:

100 mg (0.268 mmol) del complejo **2b**,
134 mg (1.340 mmol) de 2,4-pentanodiona y
164 mg (1.340 mmol) de K^tBuO.
Rendimiento: 132 mg (0.26 mmol, 97.5 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.43 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
7.74 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.30 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.20 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.06 (m, 2 H, H^{arom})
6.73-6.66 (m, 2 H; H^{arom})
5.58 (d, ³J(H,H) = 10.0 Hz, 1 H; H⁷)
5.41 (s, 1 H; H¹⁰)
5.26 (d, ³J(H,H) = 10.0 Hz, 1 H, N-H)
2.48 (s, 3 H; H¹³)
2.47 (s, 3 H; H¹⁷)
2.13 (s, 3 H; R {*orto*-CH₃})
2.07 (s, 3 H; H⁸)
2.00 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
206.84 (s, 1 C; C¹⁶)
206.62 (s, 1 C; C¹⁴)
187.57 (s, 1 C; C¹¹)

186.75 (s, 1 C; C⁹)
 169.62 (s, 1 C; C²)
 146.73 (s, 1 C; C⁶)
 145.27 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.25 (s, 1 C; C⁴)
 130.93 (s, 1 C; H^{arom})
 127.52 (s, 1 C; H^{arom})
 122.97 (s, 1 C; C³)
 122.61 (s, 1 C; C⁵)
 122.15 (s, 1 C; C^{orto})
 117.90 (s, 1 C; H^{arom})
 109.58 (s, 1 C; H^{arom})
 100.88 (s, 1 C; C¹⁰)
 73.26 (s, 1 C; C 15)
 62.57 (s, 1 C; C⁷)
 31.81 (s, 1 C; C¹³)
 30.71 (s, 1 C; C¹⁷)
 27.73 (s, 1 C; C⁸)
 27.56 (s, 1 C; C¹²)
 17.83 (s, 1 C; R {orto-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 3321, 3140, 3100, 3068, 3032, 2991, 2972, 2924, 1714, 1668, 1643, 1603, 1568, 1554, 1520, 1504, 1444, 1431, 1379, 1348, 1311, 1294, 1268, 1238, 1216, 1208, 1164, 1146, 1112, 1076, 1051, 1026, 985, 933, 859, 843, 808, 776, 750, 712, 686, 667, 650, 625, 598, 570, 538, 501, 451, 421.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₃H₂₉N₂O₄Pd (503.91 g/mol):
 C 54.82; H 5.80; N 5.56
 encontrado:
 C 54.92; H 5.63; N 5.75

5.8.3 [Pd(acac)(2-{2,6-[CH₃]₂-C₆H₃-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**6c**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **6a** (página 191). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 98 mg (0.262 mmol) del complejo **3c**,
- 132 mg (1.314 mmol) de 2,4-pentanodiona y
- 147 mg (1.314 mmol) de K^tBuO.

Rendimiento: 95 mg (0.18 mmol, 93.3 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.43 (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁶)
 7.74 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.32 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
 7.19 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁵)
 6.86 – 6.69 (m, 3 H, H^{meta}, H^{para})
 5.77 (d, ³J(H,H) = 10.2 Hz, 1 H; H⁷)
 5.58 (d, ³J(H,H) = 10.2 Hz, 1 H, N-H)
 5.42 (s, 1 H; H¹⁰)
 2.51 (s, 6 H; H¹², H¹⁷)
 2.31 (s, 6 H; R {2,6-(CH₃)₂})

2.08 (s, 3 H; H⁸)
2.02 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3428, 3135, 3101, 3076, 3026, 2976, 2918, 2867, 1671, 1607, 1574, 1520, 1504, 1415, 1383, 1336, 1308, 1277, 1230, 1201, 1182, 1159, 1120, 1097, 1061, 1039, 963, 937, 923, 882, 829, 779, 756, 732, 721, 702, 677, 652, 643, 629, 617, 579, 546, 527, 467.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₄H₃₁N₂O₄Pd*0.5CH₂Cl₂ (517.93 g/mol):
C 52.79; H 5.24; N 5.03
encontrado:
C 52.07; H 5.25; N 4.80

5.8.4 [Pd(acac)(2-{2-*i*Pr-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**6d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **6a** (página 191). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 200 mg (0.387 mmol) del complejo **3d**,
- 193 mg (1.935 mmol) de 2,4-pentanodiona y
- 236 mg (1.935 mmol) de K^tBuO.

Rendimiento: 170 mg (0.32 mmol, 82.6 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.44 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
7.72 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.32 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.19 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁵)
7.17 (m, 1 H, H^{arom})
7.05 (m, 1 H, H^{arom})
6.72 (m, 2 H, H^{arom})
5.60 (d, ³J(H,H) = 10.0 Hz, 1 H; H⁷)
5.51 (d, ³J(H,H) = 10.0 Hz, 1 H, N-H)
5.42 (s, 1 H; H¹⁰)
2.85 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1 H, R {orto-*i*Pr-H})
2.49 (s, 3 H; H¹³)
2.46 (s, 3 H; H¹⁷)
1.19 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})
2.06 (s, 3 H; H⁸)
2.00 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
206.81 (s, 1 C; C¹⁴)
206.57 (s, 1 C; C¹⁶)
187.57 (s, 1 C; C⁹)
186.77 (s, 1 C; C¹¹)
169.67 (s, 1 C; C²)
146.77 (s, 1 C; C⁶)
149.9x (s, 1 C; C^{ipso})
139.18 (s, 1 C; C⁴)
132.71 (s, 1 C; C^{orto})
127.59 (s, 1 C; C^{arom})
125.71 (s, 1 C; C⁵)

122.91 (s, 1 C; C^{arom})
 122.71 (s, 1 C; C³)
 118.0x (s, 1 C; C^{arom})
 109.96 (s, 1 C; C^{arom})
 100.84 (s, 1 C; C¹⁰)
 73.08 (s, 1 C; C 15)
 62.79 (s, 1 C; C⁷)
 31.88 (s, 1 C; C¹³)
 30.72 (s, 1 C; C¹⁷)
 29.58 (s, 1 C; R {orto-*i*Pr-CH₃})
 27.58 (s, 1 C; C¹²)
 27.48 (s, 1 C; R {orto-*i*Pr-C})
 25.67 (s, 1 C; C⁸)
 22.23 (s, 1 C; R {orto-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435, 3064, 3031, 2958, 2920, 2870, 1668, 1652, 1600, 1574, 1553, 1517, 1504, 1477, 1446, 1385, 1359, 1348, 1311, 1288, 1271, 1248, 1232, 1212, 1201, 1157, 1139, 1115, 1099, 1063, 1028, 985, 935, 843, 775, 748, 708, 688, 663, 654, 623, 595, 571, 538, 503, 453, 425.

5.8.5 [Pd(acac)(2-{4-CH₃O-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O})CH₃]₂}-C₅H₄N)] (**6f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **6a** (página 191). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.385 mmol) del complejo **2f**,
- 193 mg (1.925 mmol) de 2,4-pentanodiona y
- 215 mg (1.925 mmol) de K^tBuO.

Rendimiento: 77 mg (0.15 mmol, 38.3 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.41 (d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁶)
 7.74 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)
 7.19 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁵)
 6.77 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 2 H; H^{meta})
 6.65 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 2 H; H^{orto})
 5.41 (d, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 1 H; H⁷)
 5.40 (s, 1 H; H¹⁰)
 5.01 (d, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 1 H, N-H)
 3.75 (s, 3 H; R {para-CH₃})
 2.46 (s, 3 H; H¹³)
 2.45 (s, 3 H; H¹⁷)
 2.06 (s, 3 H; H⁸)
 2.00 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 206.02 (s, 2 C; C¹⁴, C¹⁶)
 186.42 (s, 2 C; C⁹, C¹¹)
 163.16 (s, 1 C; C²)
 152.63 (s, 1 C; C^{ipso})
 146.68 (s, 1 C; C⁶)

141.41 (s, 1 C; C^{para})
139.11 (s, 1 C; C⁴)
123.07 (s, 1 C; C³)
122.60 (s, 1 C; C⁵)
115.37 (s, 2 C; C^{meta})
114.28 (s, 2 C; C^{orto})
100.83 (s, 1 C; C¹⁰)
73.26 (s, 1 C; C 15)
63.84 (s, 1 C; C⁷)
55.96 (s, 1 C; R {*para*-CH₃})
31.78 (s, 1 C; C¹⁷)
30.79 (s, 1 C; C¹³)
27.41 (s, 1 C; C⁸)
24.39 (s, 1 C; C¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354, 3076, 3030, 2997, 2974, 2923, 2833, 1662, 1610, 1568, 1556, 1514, 1493, 1442, 1408, 1381, 1352, 1289, 1269, 1250, 1225, 1202, 1180, 1151, 1112, 1083, 1061, 1036, 961, 939, 897, 881, 827, 818, 793, 781, 765, 726, 712, 685, 663, 642, 621, 585, 546, 510, 465, 449.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₃H₂₉N₂O₅Pd (519, 91g/mol):
C 53.13; H 5.62; N 5.39
encontrado:
C 52.73; H 5.52; N 5.72

5.8.6 [Pd(acac)(2-{2-CH₃O-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**6g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **6a** (página 191). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 30 mg (0.060 mmol) del complejo **3g**,
- 30 mg (0.297 mmol) de 2,4-pentanodiona y
- 36 mg (0.297 mmol) de K^tBuO.

Rendimiento: 19 mg (0.04 mmol, 61.7 % molar).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.41 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
7.70 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.29 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.18 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
6.85 - 6.78 (m, 2 H, H^{arom})
6.73 - 6.67 (m, 2 H, H^{arom})
5.74 (d, ³J(H,H) = 10.0 Hz, 1 H; H⁷)
5.55 (d, ³J(H,H) = 10.0 Hz, 1 H, N-H)
5.41 (s, 1 H; H¹⁰)
3.82 (s, 3 H; R {*orto*-OCH₃})
2.49 (s, 3 H; H¹³)
2.48 (s, 3 H; H¹⁷)
2.06 (s, 3 H; H⁸)
2.00 (s, 3 H; H¹²)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 206.44 (s, 1 C; C^{16})
 205.49 (s, 1 C; C^{14})
 187.51 (s, 1 C; C^9)
 186.76 (s, 1 C; C^{11})
 169.82 (s, 1 C; C^2)
 146.79 (s, 1 C; C^6)
 146.63 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.13 (s, 1 C; C^4)
 137.22 (s, 1 C; H^{arom})
 122.92 (s, 1 C; C^5)
 122.50 (s, 1 C; C^3)
 121.43 (s, 1 C; C^{orto})
 117.29 (s, 1 C; H^{arom})
 110.31 (s, 1 C; H^{arom})
 109.15 (s, 1 C; H^{arom})
 100.83 (s, 1 C; C^{10})
 73.06 (s, 1 C; C 15)
 62.13 (s, 1 C; C^7)
 55.64 (s, 1 C; R {orto-OCH₃})
 31.81 (s, 1 C; C^{17})
 30.83 (s, 1 C; C^{13})
 27.76 (s, 1 C; C^8)
 27.56 (s, 1 C; C^{12})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3396, 3100, 3074, 3026, 2962, 2920, 2852, 1672, 1628, 1598, 1574, 1520, 1500, 1415, 1381, 1352, 1319, 1306, 1288, 1267, 1228, 1200, 1182, 1156, 1120, 1100, 1062, 1026, 957, 935, 922, 881, 829, 777, 756, 720, 703, 677, 650, 641, 617, 579, 544, 520, 497, 465, 451, 428.$

Análisis elemental: calculado (%) para $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_5\text{Pd}$ (519, 91g/mol):
 C 53.13; H 5.62; N 5.39
 encontrado:
 C 52.61; H 5.19; N 5.43

5.8.7 [Pd(acac)(2-{4-CF₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**6h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **6a** (página 191). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 188 mg (0.485 mmol) del complejo **2h**,
- 243 mg (2.425 mmol) de 2,4-pentanodiona y
- 272 mg (2.425 mmol) de K^tBuO .

Rendimiento: 208 mg (0.37 mmol, 76.7 % molar).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 8.45 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1 H; H^6)
 7.76 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^4)
 7.42 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H; H^{meta})
 7.29 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H; H^3)
 7.22 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1 H; H^5)
 6.70 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H; H^{orto})

5.61 (s, 2 H; H⁷, N-H)²
5.42 (s, 1 H; H¹⁰)
2.49 (s, 6 H; H¹³, H¹⁷)
2.07 (s, 3 H; H⁸)
2.01 (s, 3 H; H¹²)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

206.30 (s, 1 C; C¹⁶)
206.10 (s, 1 C; C¹⁴)
187.64 (s, 1 C; C⁹)
186.68 (s, 1 C; C¹¹)
168.73 (s, 1 C; C²)
149.67 (s, 1 C; C^{ipso})
144.99 (s, 1 C; C⁶)
139.38 (s, 1 C; C⁴)
127.32 (s, 2 C; C^{meta})
126.34 (s, 1 C; C^{para})
122.90 (s, 1 C; C⁵)
122.68 (s, 1 C; C³)
119.90 (s, 1 C; R {*para*-CF₃})
111.64 (s, 2 C; C^{orto})
100.94 (s, 1 C; C¹⁰)
72.96 (s, 1 C; C 15)
61.87 (s, 1 C; C⁷)
31.81 (s, 1 C; C¹³)
30.90 (s, 1 C; C¹⁷)
27.68 (s, 1 C; C¹²)
27.52 (s, 1 C; C⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 3078, 3035, 2992, 2966, 2920, 1660, 1648, 1616, 1581, 1533, 1519, 1479, 1447, 1419, 1387, 1352, 1321, 1289, 1271, 1250, 1201, 1190, 1161, 1136, 1111, 1065, 1024, 975, 931, 829, 771, 738, 714, 687, 660, 617, 591, 568, 548, 502, 449, 426, 413.

Análisis elemental: calculado (%) para C₂₃H₂₆F₃N₂O₄Pd (557, 88 g/mol):
C 49.52; H 4.70; N 5.02
encontrado:
C 48.62; H 4.57; N 5.25

² Explicación: página 59

5.9 Complejos **7** - [Pd(acac)(P{Ph}₂-2-{R-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)]

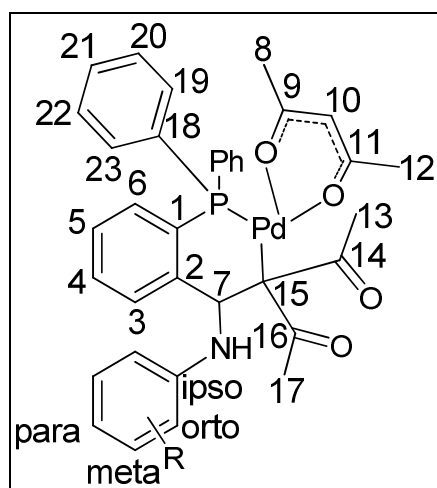


Ilustración 153: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **7**.

5.9.1 [Pd(acac)(P{Ph}₂-2-{4-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**7a**)

En un matraz se depositan 45 mg (0.45 mmol) de 2,4-pentanodiona y 55 mg (0.45 mmol) K^tBuO disueltos en 20 mL de diclorometano. Cuando la disolución se puso turbia se añadieron 50 mg (0.09 mmol) del complejo [PdCl₂(Ph₂P-C₆H₄{2-CH=N-C₆H₄-4-CH₃)}] disueltos en 20 mL de diclorometano. La mezcla fue agitada durante 24 horas y después filtrada a través de Kieselgur. El diclorometano fue evaporado y el concentrado fue recristalizado con una mezcla de éter y hexano. El producto obtenido fue lavado con éter y secado durante la noche en la estufa a 50°C.

Rendimiento: 17 mg (0.02 mmol, 27.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

- 7.68 (m, 2 H, H¹⁹, H^{19'})
- 7.64 (m, 1 H; H³)
- 7.62 (m, 2 H, H²¹, H^{21'})
- 7.53 (m, 2 H, H²⁰, H^{20'})
- 7.48 (m, 2 H, H²³, H^{23'})
- 7.42 (m, 2 H, H²², H^{22'})
- 7.40 (m, 1 H; H⁴)
- 7.13 (m, 1 H; H⁵)
- 6.83 (m, 1 H; H⁶)
- 6.78 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H; H^{meta})
- 6.08 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H; H^{orto})
- 5.31 (s, 1 H; H¹⁰)
- 4.84 (d, ³J(H,H) = 9.9 Hz, 1 H; H⁷)
- 4.84 (d, ³J(H,H) = 9.9 Hz, 1 H, N-H)
- 2.46 (s, 3 H; H¹³)
- 2.17 (s, 3 H; H¹⁷)
- 2.14 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
- 2.02 (s, 3 H; H¹²)
- 1.59 (s, 3 H; H⁸)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
210.98 (s, 1 C; C¹⁴)

206.16 (s, 1 C; C¹⁶)
 186.97 (s, 1 C; C¹¹)
 186.48 (s, 1 C; C⁹)
 148.25 (s, 1 C; C²)
 145.11 (s, 1 C; C^{ipso})
 134.32 (s, 2 C; C¹⁹, C^{19'})
 134.24 (s, 2 C; C²², C^{22'})
 132.23 (s, 1 C; C⁶)
 132.01 (s, 2 C; C²¹, C^{21'})
 131.76 (s, 1 C; C⁴)
 131.23 (s, 2 C; C²³, C^{23'})
 129.90 (s, 2 C; C^{meta})
 129.32 (s, 2 C; C²⁰, C^{20'})
 129.19 (s, 1 C; C³)
 126.24 (s, 1 C; C^{para})
 126.19 (s, 1 C; C⁵)
 122.92 (s, 1 C; C¹)
 112.39 (s, 2 C; C^{orto})
 99.89 (s, 1 C; C¹⁰)
 70.43 (s, 1 C; C 15)
 57.92 (s, 1 C; C⁷)
 57.72 (s, 2 C; C¹⁸)
 33.96 (s, 2 C; C¹³, C¹⁷)
 28.72 (s, 1 C; C¹²)
 27.45 (s, 1 C; C⁸)
 20.51 (s, 1 C; R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3384, 3062, 3006, 2969, 2912, 2858, 1682, 1666, 1614, 1581, 1520, 1463, 1437, 1387, 1348, 1317, 1289, 1263, 1213, 1198, 1181, 1139, 1122, 1101, 1020, 930, 825, 798, 779, 758, 746, 723, 692, 674, 598, 561, 546, 528, 509, 490, 462, 449, 434.

5.9.2 [Pd(acac)(P{Ph}₂-2-{4-COOH-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**7n**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **7a** (página 199). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.170 mmol) de [PdCl₂(Ph₂P-C₆H₄{2-CH=N-C₆H₄-4-COOH})],
- 85 mg (0.85 mmol) de 2,4-pentanodiona y
- 104 mg (0.85 mmol) de K^tBuO.

Rendimiento: 170 mg (0.32 mmol, 82.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

7.59-7.32 (m, 12 H; H³, H⁴, H¹⁹, H^{19'}, H²⁰, H^{20'}, H²¹, H^{21'}, H²², H^{22'}, H²³, H^{23'})
 7.03 (m, 1 H; H⁵)
 6.78 (m, 3 H; H⁶, H^{meta})
 5.91 (m, 2 H; H^{orto})
 5.33 (s, 1 H; H¹⁰)
 5.01 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H; H⁷)
 4.84 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, N-H)
 2.39 (s, 3 H; H¹³)
 2.04 (s, 3 H; H¹⁷)
 1.98 (s, 3 H; H⁸)
 1.56 (s, 3 H; H¹²)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3411, 3057, 2967, 2918, 1668, 1609, 1581, 1543, 1516, 1471, 1437, 1383, 1365, 1350, 1317, 1265, 1196, 1180, 1138, 1099, 1059, 1024, 996, 931, 846, 829, 789, 748, 723, 694, 676, 638, 623, 600, 542, 513, 476, 438, 405.$

5.10 Complejos **8** - [PdCl(pip)(2-{R-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}OCH₃)₂]-C₅H₄N})]

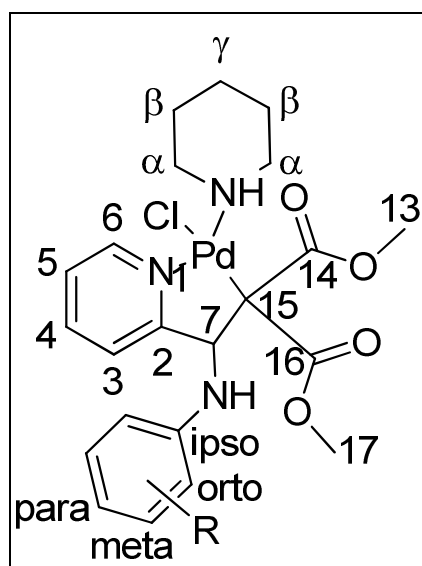


Ilustración 154: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **8**.

5.10.1 [PdCl(pip)(2-{4-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}OCH₃)₂]-C₅H₄N})] (**8a**)

Se preparaba una disolución de 150 mg (0.401 mmol) del complejo **2a** en 50 mL de etanol y la añadieron 265 mg (2.00 mmol) malonato de dimetilo. La mezcla de reacción se enfría a -18°C. Después de una hora se añadió 1 mL de piperidina. Después de dos días se formaba un precipitado. Se concentra la disolución a vacío y se lavó por filtración a través de placa. El primer lavado se llevó a cabo con hexano. El segundo lavado se hizo con acetona. Se recogía la fracción soluble en acetona y se llevaba a sequedad. A continuación se recrystalizó la fracción soluble en acetona en hexano. Después se filtró el producto final.

Rendimiento: 167.3 mg (0.293 mmol, 73.1 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

- 9.09 (d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁶)
- 7.68 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
- 7.27 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
- 7.14 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁵)
- 7.00 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2 H; H^{meta})
- 6.65 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2 H; H^{orto})
- 5.86 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; H⁷)
- 5.08 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; N-H)
- 3.75 (s, 3 H; H¹⁷)
- 3.64 (s, 3 H; H¹²)
- 3.38 (m, 1 H; H^α)
- 3.19 (m, 1 H; H^α)
- 3.14-3.08 (m, 2 H; H^α)
- 2.81 (d, ³J(H,H) = 13.2 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
- 2.24 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
- 1.90 (m, 2 H; H^β)
- 1.72 (m, 1 H; H^β)
- 1.63 (m, 1 H; H^β)
- 1.53 (m, 2 H; H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

173.04 (s, 1 C; C¹⁴)
 170.99 (s, 1 C; C¹⁶)
 168.52 (s, 1 C; C²)
 151.13 (s, 1 C; C⁶)
 144.86 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.13 (s, 1 C; C⁴)
 130.24 (s, 2 C; C^{meta})
 127.46 (s, 1 C; C^{para})
 122.94 (s, 1 C; C⁵)
 122.35 (s, 1 C; C³)
 112.98 (s, 2 C; C^{orto})
 61.87 (s, 1 C; C⁷)
 55.23 (s, 1 C; C¹⁵)
 52.34 (s, 1 C; C¹³)
 52.21 (s, 1 C; C¹⁷)
 52.11 (s, 1 C; C^α)
 52.00 (s, 1 C; C^α)
 28.56 (s, 1 C; C^β)
 28.17 (s, 1 C; C^β)
 24.00 (s, 1 C; C^γ)
 20.60 (s, 1 C, R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3407, 3383, 3192, 3110, 3080, 3058, 2991, 2943, 2843, 2809, 2766, 2738, 2634, 2526, 2428, 2150, 1898, 1680, 1667, 1614, 1607, 1580, 1568, 1518, 1481, 1444, 1435, 1425, 1365, 1322, 1292, 1262, 1244, 1188, 1140, 1124, 1111, 1085, 1061, 1035, 1023, 976, 943, 872, 850, 820, 784, 773, 744, 720, 686, 660, 611, 590, 555, 537, 501, 489, 440, 428.

5.10.2 [PdCl(pip)(2-{2-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}OCH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**8b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **8a** (página 202). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.401 mmol) del complejo **2b**,
- 265 mg (2.00 mmol) de malonato de dimetilo,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 77.0 mg (0.135 mmol, 33.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 9.09 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
 7.69 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.24 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
 7.17 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
 7.14 (m, 1 H; H^{para})
 7.08 (m, 1 H; H^{meta})
 6.77 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H^{orto})
 6.68 (dd, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H^{meta})
 5.99 (d, ³J(H,H) = 9.2 Hz, 1 H; H⁷)
 5.27 (d, ³J(H,H) = 9.2 Hz, 1 H; N-H)
 3.74 (s, 3 H; H¹⁷)
 3.62 (s, 3 H; H¹³)
 3.38 (m, 1 H; H^α)

3.19 (m, 1 H; H^α)
3.12 (m, 2 H; H^α)
2.80 (d, ³J(H,H) = 12.5 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
2.17 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
1.89 (m, 2 H; H^β)
1.72 (m, 1 H; H^β)
1.68 (m, 1 H; H^β)
1.53 (m, 2 H; H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

173.06 (s, 1 C; C¹⁴)
171.18 (s, 1 C; C¹⁶)
168.45 (s, 1 C; C²)
151.16 (s, 1 C; C⁶)
145.12 (s, 1 C; C^{ipso})
139.23 (s, 1 C; C⁴)
130.75 (s, 1 C; C^{meta})
127.58 (s, 1 C; C^{orto})
123.03 (s, 1 C; C⁵)
122.30 (s, 1 C; C³)
121.90 (s, 1 C; C^{para})
117.85 (s, 1 C; C^{meta})
110.42 (s, 1 C; C^{orto})
61.50 (s, 1 C; C⁷)
55.32 (s, 1 C; C¹⁵)
52.33 (s, 1 C; C^α)
52.24 (s, 1 C; C^α)
52.13 (s, 1 C; C¹³)
52.03 (s, 1 C; C¹⁷)
28.57 (s, 1 C; C^β)
28.19 (s, 1 C; C^β)
24.00 (s, 1 C; C^γ)
17.85 (s, 1 C, R {*orto*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427, 3253, 3111, 3090, 3054, 3015, 2949, 2843, 2807, 2762, 2740, 2630, 2515, 2426, 1888, 1699, 1673, 1609, 1603, 1578, 1559, 1539, 1514, 1502, 1478, 1467, 1450, 1433, 1383, 1353, 1317, 1273, 1259, 1198, 1162, 1149, 1119, 1104, 1080, 1061, 1038, 1020, 966, 943, 878, 858, 837, 815, 770, 748, 714, 681, 648, 617, 588, 553, 537, 472, 429.

5.10.3 [PdCl(pip)(2-{2,6-[CH₃]₂-C₆H₃-NH-CH[CH({C=O}OCH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**8c**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **8a** (página 202). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.387 mmol) del complejo **2c**,
- 256 mg (1.94 mmol) de malonato de dimetilo,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 94 mg (0.161 mmol, 42.5 % molar). El producto final es un aceite.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 9.02 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 1 H; H^6)
 7.85 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^3)
 7.80 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^4)
 7.15 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 1 H; H^5)
 6.89 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2 H; H^{meta})
 6.70 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 1 H; H^{para})
 5.58 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 11.1$ Hz, 1 H; H^7)
 4.60 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 11.1$ Hz, 1 H; N-H)
 3.73 (s, 1 H; H^{17})
 3.65 (s, 1 H; H^{13})
 3.34-2.78 (m, 4 H; H^α)
 2.88 (m, 1 H; Piperidina-N-H)
 2.10 (s, 6 H; R {2,6-(CH_3) $_2$ })
 1.68-1.31 (m, 6 H; $\text{H}^{\beta\gamma}$)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 172.89 (s, 1 C; C^{14})
 170.88 (s, 1 C; C^{16})
 168.88 (s, 1 C; C^2)
 151.07 (s, 1 C; C^6)
 144.69 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.07 (s, 1 C; C^4)
 128.88 (ancho-s, 4 C; $\text{C}^{\text{meta}} + \text{C}^{\text{orto}}$)
 123.38 (s, 1 C; C^5)
 123.10 (s, 1 C; C^3)
 121.91 (s, 1 C; C^{para})
 65.09 (s, 1 C; C^7)
 55.30 (s, 1 C; C^{15})
 51.44 (s, 1 C; C^α)
 51.14 (s, 1 C; C^α)
 52.12 (s, 1 C; C^{13})
 51.77 (s, 1 C; C^{17})
 27.78 (s, 1 C; C^β)
 27.56 (s, 1 C; C^β)
 23.66 (s, 1 C; C^γ)
 18.18 (s, 2 C, R {orto- CH_3 })

5.10.4 [PdCl(pip)(2-{2-*i*Pr-C $_6$ H $_4$ -NH-CH[CH({C=O}OCH $_3$) $_2$]}-C $_5$ H $_4$ N)] (**8d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **8a** (página 202). Los reactivos y disolventes utilizados son:

1. 150 mg (0.373 mmol) del complejo **2d**,
2. 247 mg (1.87 mmol) de malonato de dimetilo,
3. 50 mL de etanol y
4. 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 70.3 mg (0.117 mmol, 31.5 % molar).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 9.10 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.0$ Hz, 1 H; H^6)
 7.70 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^4)

7.26 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^3)
 7.18 (m, 1 H; H^{meta})
 7.16 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.0 \text{ Hz}$, 1 H; H^5)
 7.08 (m, 1 H; H^{meta})
 6.77 (m, 2 H; H^{orto} , H^{para})
 5.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^7)
 5.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H; N-H)
 3.73 (s, 3 H; H^{17})
 3.55 (s, 3 H; H^{13})
 3.38 (m, 1 H; H^α)
 3.20 (m, 1 H; H^α)
 3.12 (m, 2 H; H^α)
 2.86 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; R {*orto*-iPr-H})
 2.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.9 \text{ Hz}$, 1 H; Piperidina-N-H)
 1.91 (m, 2 H; H^β)
 1.71 (m, 1 H; H^β)
 1.64 (m, 1 H; H^β)
 1.53 (m, 2 H; H^γ)
 1.27 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H; R {*orto*-iPr-CH₃})
 1.19 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H; R {*orto*-iPr-CH₃})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): $\delta =$

173.12 (s, 1 C; C^{14})
 171.18 (s, 1 C; C^{16})
 168.45 (s, 1 C; C^2)
 151.15 (s, 1 C; C^6)
 143.96 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.18 (s, 1 C; C^4)
 132.29 (s, 1 C; C^{orto})
 127.15 (s, 1 C; C^{meta})
 125.67 (s, 1 C; C^{meta})
 123.03 (s, 1 C; C^5)
 122.46 (s, 1 C; C^3)
 118.24 (s, 1 C; C^{para})
 111.35 (s, 1 C; C^{orto})
 62.02 (s, 1 C; C^7)
 55.31 (s, 1 C; C^{15})
 52.27 (s, 1 C; C^{17})
 52.12 (s, 1 C; C^{13})
 52.01 (s, 1 C; C^α)
 51.50 (s, 1 C; C^α)
 28.59 (s, 1 C; C^β)
 28.21 (s, 1 C; C^β)
 27.63 (s, 1 C, R {*orto*-iPr})
 24.00 (s, 1 C; C^γ)
 22.51 (s, 1 C, R {*orto*-iPr})
 22.44 (s, 1 C, R {*orto*-iPr})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3427, 3216, 3201, 3104, 3075, 2947, 2841, 2808, 2762, 2738, 2632, 2524, 2426, 2148, 1990, 1873, 1701, 1680, 1608, 1578, 1508, 1456, 1433, 1387, 1362, 1313,$

1288, 1248, 1225, 1198, 1162, 1151, 1138, 1117, 1096, 1080, 1049, 1036, 978, 941, 877, 856, 838, 804, 772, 762, 741, 678, 660, 590, 555, 522, 488, 438, 404.

5.10.5 [PdCl(pip)(2-{4-CH₃O-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}OCH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**8f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **8a** (página 202). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 176 mg (0.454 mmol) del complejo **2f**,
- 300 mg (2.27 mmol) de malonato de dimetilo,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 154.5 mg (0.264 mmol, 58.0 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
9.08 (d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁶)
7.70 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.32 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H³)
7.15 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁵)
6.78 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2 H; H^{meta})
6.69 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2 H; H^{orto})
5.80 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; H⁷)
4.96 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; N-H)
3.75 (s, 3 H; R {*para*-OCH₃})
3.72 (s, 3 H; H¹⁷)
3.62 (s, 3 H; H¹³)
3.37 (m, 1 H; H^α)
3.20 (m, 1 H; H^α)
3.11 (m, 2 H; H^α)
2.79 (d, ³J(H,H) = 15.0 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
1.74-1.48 (m, 6 H; H^β y H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
173.08 (s, 1 C; C¹⁴)
170.98 (s, 1 C; C¹⁶)
168.70 (s, 1 C; C²)
152.67 (s, 1 C; C^{para})
151.14 (s, 1 C; C⁶)
141.31 (s, 1 C; C^{ipso})
139.12 (s, 1 C; C⁴)
122.95 (s, 1 C; C⁵)
122.39 (s, 1 C; C³)
115.26 (s, 2 C; C^{meta})
114.47 (s, 2 C; C^{orto})
62.87 (s, 1 C; C⁷)
55.96 (s, 1 C; R {*para*-OCH₃})
55.25 (s, 1 C; C¹⁵)
52.28 (s, 1 C; C^α)
52.20 (s, 1 C; C¹³)
52.12 (s, 1 C; C¹⁷)
52.00 (s, 1 C; C^α)
28.56 (s, 1 C; C^β)

28.16 (s, 1 C; C^β)
24.00 (s, 1 C; C^γ)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3404, 3178, 3114, 3087, 3037, 3010, 2986, 2952, 2925, 2848, 1834, 1678, 1666, 1606, 1585, 1512, 1481, 1468, 1435, 1408, 1367, 1317, 1300, 1255, 1234, 1185, 1145, 1124, 1088, 1061, 1038, 1021, 1010, 976, 945, 924, 872, 857, 847, 814, 779, 766, 755, 737, 685, 660, 602, 569, 561, 527, 499.

5.10.6 [PdCl(pip)(2-{4-CF₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}OCH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**8h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **8a** (página 202). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.351 mmol) del complejo **2h**,
- 232 mg (1.75 mmol) de malonato de dimetilo,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 149.9 mg (0.240 mmol, 68.4 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
9.11 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)
7.72 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
7.42 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H; H^{meta})
7.21 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.18 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁵)
6.72 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H; H^{orto})
5.93 (d, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 1 H; H⁷)
5.56 (d, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 1 H; N-H)
3.73 (s, 3 H; H¹⁷)
3.63 (s, 3 H; H¹³)
3.39 (m, 1 H; H^α)
3.21 (m, 1 H; H^α)
3.11 (m, 2 H; H^α)
2.77 (d, ³J(H,H) = 12.6 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
1.88 (m, 2 H; H^β)
1.73 (m, 1 H; H^β)
1.68 (d, ³J(H,H) = 10.2 Hz, 1 H; H[□])
1.52 (m, 2 H; H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
172.72 (s, 1 C; C¹⁴)
171.05 (s, 1 C; C¹⁶)
167.32 (s, 1 C; C²)
151.44 (s, 1 C; C⁶)
149.63 (s, 1 C; C^{ipso})
139.38 (s, 1 C; C⁴)
127.19 (s, 2 C; C^{meta})
127.15 (s, 1 C; C^{para})
123.27 (s, 1 C; C⁵)
122.05 (s, 1 C; C³)
119.80 (s, 1 C, R {*para*-CF₃})
111.92 (s, 2 C; C^{orto})

61.01 (s, 1 C; C⁷)
54.88 (s, 1 C; C¹⁵)
52.47 (s, 1 C; C¹³)
52.40 (s, 1 C; C¹⁷)
52.19 (s, 1 C; C^α)
52.11 (s, 1 C; C^α)
28.55 (s, 1 C; C^β)
28.16 (s, 1 C; C^β)
23.98 (s, 1 C; C^γ)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3413, 3381, 3176, 3078, 3047, 2984, 2951, 2858, 2841, 2810, 2738,$
 $2629, 2513, 2413, 1719, 1689, 1669, 1614, 1583, 1570, 1532, 1492, 1475, 1456, 1441, 1435,$
 $1365, 1323, 1252, 1194, 1146, 1103, 1066, 1023, 972, 943, 883, 859, 841, 831, 816, 779, 764,$
 $692, 660, 652, 639, 630, 592, 552, 505, 460, 436, 406.$

5.11 Complejos **9** - [PdCl(pip)(2-{R-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)]

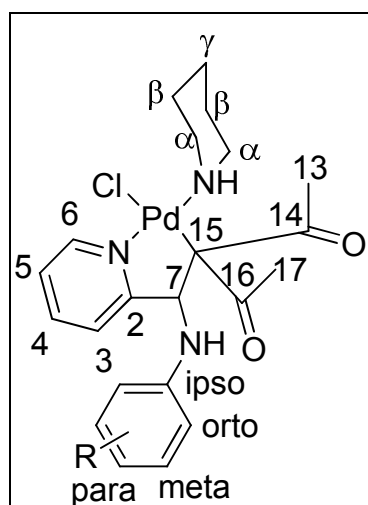


Ilustración 155: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **9**.

5.11.1 [PdCl(pip)(2-{4-CH₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**9a**)

Se preparaba una disolución de 150 mg (0.40 mmol) del complejo **2a** en 50 mL de etanol y le añadieron 201 mg (2.00 mmol) de 2,4-pentanodiona. La reacción fue enfriada a -18°C.

Después de una hora se añadió 1 mL de piperidina. Después de dos días se formaba un precipitado. Se concentra la disolución a vacío y se lavó por filtración a través de una placa. El primer lavado se llevó a cabo con éter. El segundo lavado se hizo con acetona. La fracción soluble en acetona se recogía y se llevaba a sequedad. El residuo sólido se deja secar durante la noche a 50°C. Se obtuvo un aceite con el cual se pudo hacer RMN.

Rendimiento: 60 mg (0.11 mmol, 27.2 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

- 8.95 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)
- 7.64 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1 H; H⁴)
- 7.23 (d, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1 H; H³)
- 7.09 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁵)
- 7.03 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{meta})
- 6.60 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{orto})
- 5.42 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; H⁷)
- 5.18 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; N-H)
- 3.52 (m, 1 H; H^α)
- 3.28 (m, 1 H; H^α)
- 3.16 (m, 1 H; H^α)
- 2.90 (m, 1 H; H^α)
- 2.82 (d, ³J(H,H) = 12.4 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
- 2.49 (s, 3 H; H¹⁷)
- 2.41 (s, 3 H; H¹²)
- 2.25 (s, 3 H; R (*para*-CH₃))
- 1.75 (m, 2 H; H^β)
- 1.68 (m, 2 H; H^β)
- 1.59 (m, 1 H; H^γ)
- 1.38 (m, 1 H; H^γ)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 207.07 (s, 1 C; C^{14})
 199.68 (s, 1 C; C^{16})
 167.85 (s, 1 C; C^2)
 150.83 (s, 1 C; C^6)
 144.40 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.10 (s, 1 C; C^4)
 130.64 (s, 2 C; C^{meta})
 127.85 (s, 1 C; C^{para})
 122.58 (s, 1 C; C^5)
 122.26 (s, 1 C; C^3)
 112.28 (s, 2 C; C^{orto})
 79.27 (s, 1 C; C^{15})
 62.33 (s, 1 C; C^7)
 52.70 (s, 1 C; C^α)
 52.62 (s, 1 C; C^α)
 31.66 (s, 1 C; C^{13})
 30.57 (s, 1 C; C^{17})
 28.48 (s, 1 C; C^β)
 27.61 (s, 1 C; C^β)
 24.01 (s, 1 C; C^γ)
 20.59 (s, 1 C, R (*para*- CH_3))

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3365, 3205, 3168, 3114, 3086, 3054, 3027, 2987, 2961, 2941, 2933, 2854, 1682, 1633, 1616, 1583, 1570, 1518, 1481, 1447, 1431, 1358, 1288, 1247, 1223, 1185, 1170, 1135, 1113, 1095, 1078, 1036, 1024, 968, 928, 877, 856, 825, 806, 777, 735, 700, 663, 646, 632, 559, 539, 526, 498, 448.$

5.11.2 [PdCl(pip)(2-{2-*i*Pr-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**9d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **9a** (página 210). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.37 mmol) del complejo **2d**,
- 187 mg (1.87 mmol) de 2,4-pentanodiona,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 54 mg (0.09 mmol, 25.0 % molar).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 8.96 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 1 H; H^6)
 7.64 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^4)
 7.20 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H; H^3)
 7.18 (m, 1 H; H^{arom})
 7.09 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 1 H; H^5)
 6.80 (m, 2 H; H^{arom})
 6.71 (m, 1 H; H^{arom})
 5.54 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^7)
 5.46 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H; N-H)
 3.47 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; R (*orto*-*i*Pr))
 3.25-3.10 (m, 3 H; H^α)
 2.86-2.77 (m, 2 H; H^α , Piperidina-N-H)

2.44 (s, 3 H; H¹⁷)
2.42 (s, 3 H; H¹³)
1.74-1.62 (m, 4 H; H^β)
1.57 (m, 1 H; H^γ)
1.38 (m, 1 H; H^γ)
1.25 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; R (*orto*-iPr)
1.20 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; R (*orto*-iPr)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3398, 3203, 3153, 3073, 3044, 2949, 2933, 2854, 1697, 1674, 1637, 1620, 1605, 1574, 1522, 1503, 1465, 1446, 1388, 1356, 1315, 1271, 1248, 1223, 1194, 1119, 1093, 1077, 1038, 1022, 1004, 970, 939, 876, 856, 812, 770, 758, 725, 700, 650, 553, 492, 457.

5.11.3 [PdCl(pip)(2-{4-CH₃O-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**9f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **9a** (página 210). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.39 mmol) del complejo **2f**,
- 193 mg (1.93 mmol) de 2,4-pentanodiona,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 72 mg (0.13 mmol, 33.1 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.95 (d, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁶)
7.65 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.24 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H³)
7.10 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H; H⁵)
6.80 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H; H^{meta})
6.64 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H; H^{orto})
5.37 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; H⁷)
5.08 (d, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1 H; N-H)
3.75 (s, 3 H; R (*para*-OCH₃))
3.51 (m, 1 H; H^α)
3.26 (m, 1 H; H^α)
3.17 (m, 1 H; H^α)
2.95 (m, 1 H; H^α)
2.85 (d, ³J(H,H) = 13.0 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
2.46 (s, 3 H; H¹⁷)
2.41 (s, 3 H; H¹³)
1.73 (m, 2 H; H^β)
1.65 (m, 2 H; H^β)
1.55 (m, 1 H; H^γ)
1.39 (m, 1 H; H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
207.07 (s, 1 C; C¹⁴)
199.69 (s, 1 C; C¹⁶)
167.96 (s, 1 C; C²)
152.74 (s, 1 C; C^{para})

150.81 (s, 1 C; C⁶)
 140.80 (s, 1 C; C^{ipso})
 139.08 (s, 1 C; C⁴)
 122.56 (s, 1 C; C³)
 122.24 (s, 1 C; C⁵)
 115.64 (s, 2 C; C^{meta})
 113.33 (s, 2 C; C^{orto})
 79.34 (s, 1 C; C¹⁵)
 62.88 (s, 1 C; C⁷)
 55.93 (s, 1 C, R (*para*-OCH₃))
 52.70 (s, 1 C; C^α)
 52.62 (s, 1 C; C^α)
 31.65 (s, 1 C; C¹³)
 30.54 (s, 1 C; C¹⁷)
 28.48 (s, 1 C; C^β)
 27.61 (s, 1 C; C^β)
 24.01 (s, 1 C; C^γ)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3365, 3170, 3085, 3073, 2984, 2947, 2841, 1668, 1631, 1616, 1585, 1518, 1483, 1456, 1435, 1392, 1358, 1286, 1246, 1223, 1188, 1163, 1135, 1113, 1080, 1030, 970, 948, 933, 860, 825, 777, 735, 700, 664, 633, 552, 498, 436.

5.11.4 [PdCl(pip)(2-{2-CH₃O-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₅H₄N)] (**9g**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **9a** (página 210). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.39 mmol) del complejo **2g**,
- 193 mg (1.93 mmol) de 2,4-pentanodiona,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 45 mg (0.08 mmol, 20.7 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
 8.96 (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁶)
 7.64 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.15 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
 7.09 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; H⁵)
 6.88 (m, 1 H; H^{para})
 6.83 (m, 1 H; H^{orto})
 6.74 (dd, ³J(H,H) = 8.9 Hz, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H^{meta})
 6.67 (³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H^{meta})
 5.75 (d, ³J(H,H) = 10.5 Hz, 1 H; H⁷)
 5.47 (d, ³J(H,H) = 10.5 Hz, 1 H; N-H)
 3.85 (s, 3 H; R (*orto*-OCH₃))
 3.55 (m, 1 H; H^α)
 3.27 (m, 1 H; H^α)
 3.16 (m, 1 H; H^α)
 2.96 (d, ³J(H,H) = 11.3 Hz, 1 H; Piperidina-N-H)
 2.88 (m, 1 H; H^α)
 2.47 (s, 3 H; H¹⁷)
 2.43 (s, 3 H; H¹³)

1.74 (m, 2 H; H^β)
1.67 (m, 2 H; H^β)
1.59 (m, 1 H; H^γ)
1.40 (m, 1 H; H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
207.07 (s, 1 C; C¹⁴)
199.23 (s, 1 C; C¹⁶)
167.81 (s, 1 C; C²)
150.75 (s, 1 C; C⁶)
146.40 (s, 1 C; C^{ipso})
139.13 (s, 1 C; C⁴)
136.60 (s, 1 C; C^{orto})
122.58 (s, 1 C; C⁵)
122.12 (s, 1 C; C³)
121.71 (s, 1 C; C^{para})
117.71 (s, 1 C; C^{meta})
109.99 (s, 1 C; C^{orto})
108.65 (s, 1 C; C^{meta})
79.13 (s, 1 C; C¹⁵)
61.83 (s, 1 C; C⁷)
55.62 (s, 1 C, R (*orto*-CH₃))
52.69 (s, 1 C; C^α)
52.62 (s, 1 C; C^α)
31.64 (s, 1 C; C¹³)
30.54 (s, 1 C; C¹⁷)
28.48 (s, 1 C; C^β)
26.21 (s, 1 C; C^β)
24.02 (s, 1 C; C^γ)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 3319, 3140, 3102, 3068, 3035, 2994, 2972, 2925, 2856, 1670, 1645, 1611, 1602, 1568, 1518, 1480, 1444, 1377, 1349, 1311, 1291, 1270, 1238, 1215, 1162, 1146, 1112, 1075, 1057, 1026, 982, 933, 843, 808, 776, 750, 710, 686, 667, 654, 625, 599, 565, 538, 499, 451, 422.

5.11.5 [PdCl(pip)(2-{4-CF₃-C₆H₄-NH-CH[CH({C=O}CH₃)₂]}-C₃H₄N)] (**9h**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **9a** (página 210). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 150 mg (0.35 mmol) del complejo **2h**,
- 193 mg (1.75 mmol) de 2,4-pentanodiona,
- 50 mL de etanol y
- 1 mL de piperidina.

Rendimiento: 67 mg (0.11 mmol, 31.6 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.98 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)
7.68 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.45 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H; H^{meta})
7.18 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H³)
7.12 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁵)

6.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H; H^{orto})
5.61 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.6 \text{ Hz}$, 1 H; H⁷)
5.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.6 \text{ Hz}$, 1 H; N-H)
3.54 (m, 1 H; H^α)
3.34 (m, 1 H; H^α)
3.22 (m, 1 H; H^α)
2.84 (m, 2 H; H^α, Piperidina-N-H)
2.48 (s, 3 H; H¹⁷)
2.42 (s, 3 H; H¹³)
1.71 (m, 2 H; H^β)
1.65 (m, 2 H; H^β)
1.56 (m, 1 H; H^γ)
1.40 (m, 1 H; H^γ)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

206.30 (s, 1 C; C¹⁴)
199.82 (s, 1 C; C¹⁶)
166.81 (s, 1 C; C²)
151.15 (s, 1 C; C^{ipso})
149.23 (s, 1 C; C⁶)
139.38 (s, 2 C; C⁴)
121.94 (s, 1 C; C³)
122.92 (s, 1 C; C⁵)
126.83 (s, 2 C; C^{meta})
114.33 (s, 2 C; C^{orto})
78.93 (s, 1 C; C¹⁵)
61.95 (s, 1 C; C⁷)
52.80 (s, 1 C; C^α)
52.74 (s, 1 C; C^α)
31.65 (s, 1 C; C¹³)
30.49 (s, 1 C; C¹⁷)
29.23 (s, 1 C; C^β)
27.61 (s, 1 C; C^β)
24.59 (s, 1 C; C^γ)

Carbono R {CF₃} no visible, probablemente por acoplamiento con ¹⁹F.

5.12 Complejo $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$:

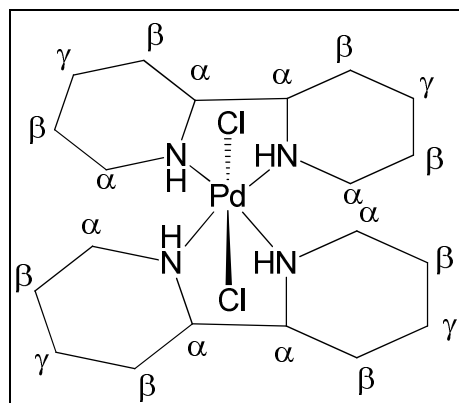


Ilustración 156: Esquema de la numeración de los protones y carbonos del complejo $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$

Este compuesto se obtuvo durante la síntesis del compuesto **9** como subproducto y durante varios experimentos entre complejos $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]_2$, piperidina, acetilacetato en etanol. El precipitado que se formó durante la síntesis se lavó por filtración a través de placa. El primer lavado se llevó a cabo con acetona. Se obtuvo una sustancia blanca. No se observó ninguna correlación entre las cantidades de producto de partida y el producto de final y tampoco con el tiempo de reacción.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 3.10 (s, 16 H; H^α)
 2.79 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 12.2$ Hz, 4 H; N-H)
 1.88 (s, 16 H; H^β)
 1.64 (s, 8 H; H^γ)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
 44.75 (s, 8 C; C^α)
 22.80 (s, 8 C; C^β)
 22.62 (s, 4 C; C^γ)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3365, 3170, 2949, 2841, 2808, 2738, 2629, 2573, 2513, 2413, 2351, 2328, 1616, 1585, 1518, 1483, 1456, 1435, 1392, 1358, 1286, 1223, 1188, 1163, 1136, 1113, 1080, 1030, 970, 949, 933, 860, 825, 777, 735, 700, 633, 552, 498, 436.$

5.13 Complejo de $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

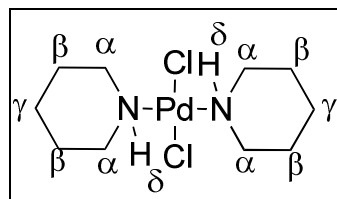


Ilustración 157: $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

Este compuesto se obtuvo durante la síntesis del compuesto **8** como subproducto. El precipitado que se formó durante la síntesis se lavó por filtración a través de placa. El primer lavado se llevó a cabo con hexano. El segundo lavado se hizo con acetona. Se obtuvo una sustancia blanca. No se observó ninguna correlación entre las cantidades de producto de partida y el producto de final y tampoco con el tiempo de reacción.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$

3.13 (m, 2 H; H^α)

3.09 (m, 2 H; H^α)

2.96 (m, 2 H; H^α)

2.90 (m, 2 H; H^α)

2.84 (m, 2 H; H^δ)

1.66 (m, 2 H; H^γ)

1.60 (m, 2 H; H^β)

1.58 (m, 2 H; H^β)

1.40-1.32 (m, 6 H; H^β , H^γ)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$

51.49 (s, 4 C; C^α)

27.62 (s, 4 C; C^β)

23.70 (s, 2 C; C^γ)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3205, 2971, 2949, 2930, 2911, 2878, 2854, 1464, 1446, 1418, 1362, 1355, 1342, 1321, 1307, 1271, 1185, 1112, 1096, 1095, 1079, 1039, 1022, 1007, 943, 887, 876, 850, 812, 650, 490.$

5.14 Compuestos 10

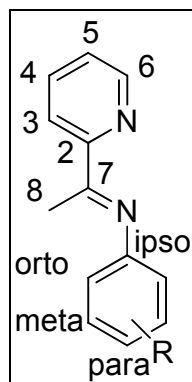


Ilustración 158: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los compuestos **10**.

5.14.1 2-[4-CH₃-C₆H₄-N=C(CH₃)]-C₅H₄N (**10a**)

En un matraz de 250 mL se preparó una disolución de 600 mg (4.96 mmol) de 2-acetilpiridina y 531 mg (4.96 mmol) de *p*-toluidina en 50 mL de tolueno añadiendo ácido *p*-toluensulfónico en cantidad catalítica. Sobre el matraz se coloca un Dean-Stark aislado térmicamente y equipado con un refrigerante de bolas. La disolución se mantuvo a reflujo durante tres horas. Posteriormente se eliminó el disolvente mediante evaporación a presión reducida. La purificación de la imina se lleva a cabo por disolución en hexano caliente, filtración en caliente y recogida del material insoluble que aparece cuando se enfría el filtrado. El producto final es un aceite.

Rendimiento: 342 mg (1.62 mmol, 33 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.64 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.25 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)
7.76 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.34 (dd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.16 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; H^{arom})
6.74 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; H^{arom})
2.35 (s, 6 H; H⁸, R {*para*-CH₃})

5.14.2 2-[2-CH₃-C₆H₄-N=C(CH₃)]-C₅H₄N (**10b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **10a** (página 218). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 1200 mg (9.91 mmol) de 2-acetilpiridina,
- 1062 mg (9.92 mmol) de *o*-toluidina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 818 mg (3.89 mmol, 39.1 % molar)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.67 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
8.33 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
7.79 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; H⁴)
7.37 (dd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
7.22-7.16 (m, 2 H, H^{arom})

6.99 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 1 H, H^{arom})
6.63 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H, H^{arom})
2.30 (s, 3 H; H^{δ})
2.26 (s, 3 H; R {orto- CH_3 })

5.14.3 2-[2-*i*Pr- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)$]- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (**10d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **10a** (página 218). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 600 mg (4.96 mmol) de 2-acetilpiridina,
- 670 mg (4.96 mmol) de 2-isopropilanilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 552 mg (2.32 mmol, 46.8 % molar)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
8.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^6)
8.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H; H^3)
7.80 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H; H^4)
7.37 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 4.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^5)
7.33 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^{arom})
7.22 (dd, 7.6 Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^{arom})
7.13 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H; H^{arom})
6.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H; H^{arom})
3.00 (sept, 1 H; $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, R {orto-*i*Pr-H})
2.34 (s, 3 H; H^{δ})
1.19 (d, 6 H; $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, R {orto-*i*Pr- CH_3 })

5.14.4 2-[4- $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)$]- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (**10f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **10a** (página 218). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 722 mg (5.96 mmol) de 2-acetilpiridina,
- 734 mg (5.96 mmol) de 4-metoxianilina,
- cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico y
- 50 mL de tolueno.

Rendimiento: 647 mg (2.86 mmol, 48.2 % molar)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , t.a., TMS): $\delta =$
8.64 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^6)
8.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H; H^3)
7.76 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 1 H; H^4)
7.33 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 4.7 \text{ Hz}$, 1 H; H^5)
6.92 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9 \text{ Hz}$, 2 H; H^{orto})
6.80 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9 \text{ Hz}$, 2 H; H^{meta})
3.80 (s, 3 H; R {para- OCH_3 })
2.37 (s, 3 H; H^{δ})

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3040, 3022, 3008, 2959, 2943, 1633, 1614, 1599, 1514, 1464, 1456, 1308, 1264, 1248, 1171, 1122, 1034, 1011, 818, 733, 709, 685, 638, 569, 529, 513, 430.$

5.15 Complejos **11** - [PdCl₂(2-{R-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)]

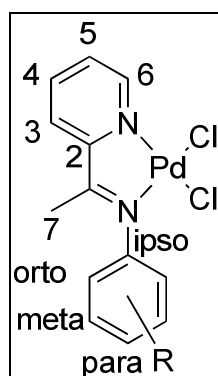


Ilustración 159: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **11**.

5.15.1 [PdCl₂(2-{4-CH₃-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)] (**11a**)

En un matraz se disolvieron 136 mg (0.48 mmol) [PdCl₂(1,5-cod)] en 50 mL de diclorometano y se le añadió lentamente 100 mg (0.473 mmol) del ligando **10a** disuelto en 50 mL de diclorometano. Se formó un precipitado. El precipitado fue recogido por filtración y lavado con éter, posteriormente secado en la estufa durante toda la noche a 50°C. Rendimiento: 46 mg (0.12 mmol, 25 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
 9.14 (d, ³J(H,H) = 4.4 Hz, 1 H; H⁶)
 8.40 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1 H; H⁴)
 8.26 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)
 7.94 (dd, ³J(H,H) = 6.5 Hz, ³J(H,H) = 4.4 Hz, 1 H; H⁵)
 7.23 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.00 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H; H^{meta})
 2.32 (s, 3 H; H⁷)
 2.27 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3102, 3062, 3030, 2942, 2912, 1615, 1589, 1567, 1506, 1480, 1457, 1442, 1434, 1373, 1331, 1301, 1267, 1219, 1174, 1129, 1107, 1053, 1034, 1022, 997, 877, 829, 781, 743, 712, 659, 648, 590, 532, 476, 430.

5.15.2 [PdCl₂(2-{2-*i*Pr-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)] (**11d**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **11a** (página 220). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.42 mmol) del ligando **10d**,
- 120 mg (0.42 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 161 mg (0.39 mmol, 92.9 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
 9.17 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
 8.42 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
 8.29 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)
 7.97 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
 7.40-7.24 (m, 3 H; H^{arom})

7.01 (m, 1 H; H^{arom})
3.57 (sept, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 1 H; R {orto-*i*Pr-H})
2.29 (s, 3 H; H⁷)
1.32 (d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 3 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})
1.03 (d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 3 H; R {orto-*i*Pr-CH₃})

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3103, 3063, 3032, 2960, 2922, 2864, 1614, 1589, 1575, 1483, 1463, 1449, 1435, 1373, 1358, 1334, 1300, 1265, 1222, 1161, 1148, 1129, 1099, 1086, 1050, 1032, 995, 952, 914, 895, 882, 862, 806, 768, 743, 733, 671, 657, 606, 574, 548, 515, 469, 432.

5.15.3 [PdCl₂(2-{4-OCH₃-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)] (**11f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **11a** (página 220). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 500 mg (2.21 mmol) del ligando **10f**,
- 622 mg (2.21 mmol) de [PdCl₂(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 685 mg (1.70 mmol, 76.9 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
9.14 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
8.40 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
8.28 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H³)
7.94 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁵)
7.07 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{orto})
6.97 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{meta})
3.79 (s, 3 H; R {para-OCH₃})
2.29 (s, 3 H; H⁷)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062, 3033, 3017, 2995, 2958, 2933, 2911, 2835, 1612, 1596, 1571, 1506, 1464, 1444, 1409, 1371, 1334, 1302, 1248, 1218, 1195, 1167, 1124, 1107, 1053, 1030, 994, 992, 951, 874, 835, 825, 814, 791, 779, 737, 658, 634, 589, 559, 536, 501.

5.16 Complejo **12** - [Pd(acac)(2-{R-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄]

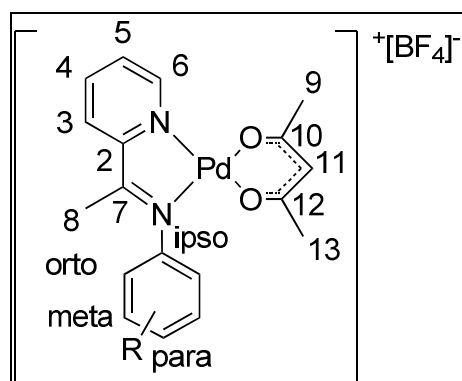


Ilustración 160: Esquema de la numeración de los protones y carbonos del complejo **12**.

5.16.1 [Pd(acac)(2-{4-OCH₃-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)][BF₄] (**12f**)

Sobre una suspensión de **11f** (125 mg, 0.31 mmol) en acetona se añadieron 188 mg (0.62 mmol) de Tl(acac) y 180 mg (0.62 mmol) de TlBF₄. La mezcla fue agitada durante 24 horas. El TlCl que precipitó fue eliminado por filtración a través de Kieselgur, la disolución fue llevada a sequedad y redisolta en diclorometano. La disolución fue filtrada una vez más a través de Kieselgur y llevada a sequedad. La sustancia fue rascada en una mezcla de éter/hexano 1:1 y secado durante toda la noche a 50°C.

Rendimiento: 152 mg (0.29 mmol, 94.37 % molar), producto tiene color verde.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =
 8.64 (d, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁶)
 8.50 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 1 H; H⁴)
 8.39 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; H³)
 8.03 (dd, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 1 H; H⁵)
 7.25 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.07 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2 H; H^{meta})
 5.70 (s, 1 H; H¹¹)
 3.81 (s, 3 H; R {*para*-OCH₃})
 2.47 (s, 3 H; H⁸)
 2.19 (s, 3 H; H⁹)
 1.80 (s, 3 H; H¹³)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3108, 3074, 3052, 3040, 3015, 2974, 2959, 2927, 2846, 1682, 1603, 1585, 1564, 1523, 1511, 1463, 1454, 1442, 1377, 1360, 1333, 1302, 1278, 1254, 1205, 1176, 1063, 1024, 943, 885, 843, 818, 789, 773, 700, 668, 648, 594, 553, 543, 522, 472, 438.

5.17 Complejos **13** - [PdCl(Me)(2-{R-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)]

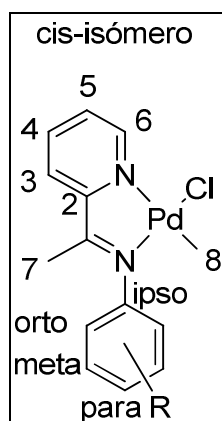


Ilustración 161: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los complejos **13**.

5.17.1 [PdCl(Me)(2-{4-CH₃-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)] (**13a**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 100 mg (0.47 mmol) del ligando **10a**,
- 125 mg (0.47 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 91 mg (0.25 mmol, 52.3 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a.): δ =

- 9.19 (d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁶)
- 8.03 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H⁴)
- 7.88 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H; H³)
- 7.68 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1 H; H⁵)
- 7.24 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H; H^{arom})
- 6.81 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H; H^{arom})
- 2.38 (s, 3 H; H⁷)
- 2.20 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
- 0.50 (s, 3 H; H⁸)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3097, 3063, 3023, 2983, 2911, 2881, 1583, 1564, 1506, 1470, 1441, 1407, 1369, 1325, 1292, 1259, 1221, 1155, 1146, 1122, 1109, 1044, 1018, 998, 875, 827, 785, 731, 715, 681, 638, 590, 569, 532, 466.

5.17.2 [PdCl(Me)(2-{4-OCH₃-C₆H₄-N=C[CH₃]}-C₅H₄N)] (**13f**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 250 mg (1.10 mmol) del ligando **10f**,
- 292 mg (1.10 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 389 mg (1.01 mmol, 91.8 % molar). Se obtuvo solamente el isómero *cis*.

Isómero *cis*:

RMN ^1H (300 MHz, DMSO, t.a.): $\delta =$

9.22 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.1$ Hz, 1 H; H^6)

8.03 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, 1 H; H^4)

7.86 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.9$ Hz, 1 H; H^3)

7.69 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.1$ Hz, 1 H; H^5)

7.12 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.6$ Hz, 2 H; H^{orto})

6.76 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.6$ Hz, 2 H; H^{meta})

3.84 (s, 3 H; R {*para*- OCH_3 })

2.27 (s, 3 H; H^7)

0.50 (s, 3 H; H^8)

IR (KBr) [isómero *cis*]: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3303, 3288, 3203, 3114, 3074, 3022, 2939, 2868, 2833, 1601, 1583, 1564, 1511, 1504, 1472, 1454, 1439, 1377, 1324, 1302, 1240, 1221, 1176, 1158, 1126, 1107, 1095, 1037, 1026, 995, 874, 827, 820, 783, 766, 737, 711, 650, 638, 592, 548, 534, 513, 487, 434.$

5.18 Compuestos 14

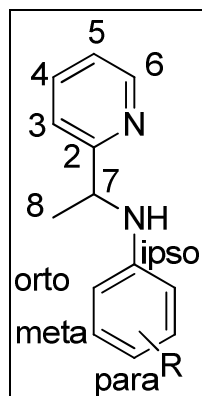


Ilustración 162: Esquema de la numeración de los protones y carbonos de los compuestos **14**.

5.18.1 2-(4-CH₃-C₆H₄-NH-CH{CH₃})-C₅H₄N (**14a**)

En un matraz se prepara una disolución de 680 mg (3.21 mmol) de **10a** disuelto en 50 mL de MeOH. El matraz se coloca en un baño de aceite cuya temperatura se ajusta a 60°C y se añaden lentamente y con agitación 183 mg (1.5 equivalente; 4.83 mmol) de NaBH₄. La disolución se mantuvo a reflujo durante una hora. Posteriormente se añadieron 50 mL de agua destilada y evaporó el MeOH con ayuda de un rotavapor. Se añadieron 20 mL de éter y se extrae el producto final en éter. Se repite la extracción 3 veces con 20 mL de éter. Las fases orgánicas reunidas se secan con MgSO₄ y el éter se eliminó por evaporación a vacío. Rendimiento: 338 mg (1.59 mmol, 49.5 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.57 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁶)
7.60 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; H⁴)
7.35 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
7.14 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁵)
6.91 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{orto})
6.47 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; H^{meta})
4.58 (q, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 1 H; H⁷)
2.19 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
1.52 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3 H; H⁸)

5.18.2 2-(2-CH₃-C₆H₄-NH-CH{CH₃})-C₅H₄N (**14b**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **14a** (página 225). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 810 mg (3.87 mmol) de **10b**,
- 220 mg (4.87 mmol) de NaBH₄,
- 50 mL de metanol,
- 50 mL de H₂O y
- 4 x 20 mL de éter

Rendimiento: 359 mg (1.69 mmol, 34.7 % molar).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =
8.55 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 1 H; H⁶)
7.60 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H⁴)

7.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H; H³)
7.15 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 4.9 \text{ Hz}$, 1 H; H⁵)
7.08-7.03 (m, 2 H; H^{arom})
6.75-6.65 (m, 1 H; H^{arom})
6.42 (m, 1 H; H^{arom})
4.67 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 1 H; H⁷)
2.18 (s, 3 H; R {*orto*-CH₃})
1.53 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H; H⁸)

RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, t.a., TMS): δ =

164.32 (s, 1 C, C²)
149.37 (s, 1 C, C⁶)
144.99 (s, 1 C, C^{ipso})
137.12 (s, 1 C, C⁴)
130.93 (s, 1 C, C^{arom})
129.83 (s, 2 C, C^{arom})
126.76 (s, 1 C, C^{arom})
122.72 (s, 1 C, C⁵)
120.58 (s, 1 C, C³)
113.80 (s, 1 C, C^{arom})
55.19 (s, 1 C, C⁷)
23.45 (s, 1 C, C⁸)

5.19 Complejo **15** – [PdCl(Me)(C₅H₄N-{2-CH(CH₃)NH-C₆H₄-R})]

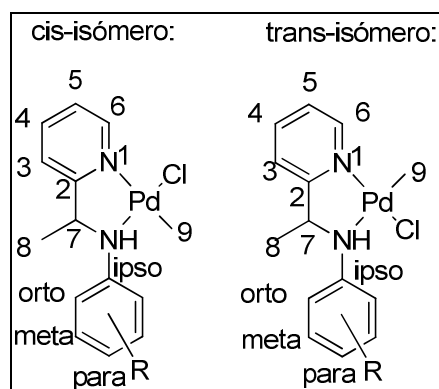


Ilustración 163: Esquema de la numeración de los protones y carbonos del complejo **15**.

5.19.1 [PdCl(Me)(C₅H₄N-{2-CH(CH₃)NH-C₆H₄-4-CH₃})] (**15a**)

La síntesis de este compuesto se realizó de modo análogo descrito para el compuesto **4a** (página 180). Los reactivos y disolventes utilizados son:

- 115 mg (0.54 mmol) del ligando **14a**,
- 144 mg (0.54 mmol) de [PdCl(Me)(1,5-cod)] y
- 100 mL de diclorometano.

Rendimiento: 102 mg (0.28 mmol, 51.1 % molar).

Otra forma de sintetizar el compuesto es la siguiente:

Se preparaba una disolución de 156 mg (0.44 mmol) del complejo **4a** en 15 mL de THF, bajo atmósfera de N₂. La mezcla fue puesta en un baño de isopropanol y hielo seco. A continuación se añaden 1.00 mL (1,60 mmol) de LiMe (1.6 M en dietiléter) con un embudo de presión compensada. Se mantiene con agitación durante 2.5 horas, tras lo cual disolución se destruyen excesos de MeLi con H₂O. A continuación se eliminan los disolventes por concentración a vacío hasta sequedad. Se extrae con acetona. La fase orgánica fue llevada a sequedad y lavada con éter y hexano. La sustancia fue rascada en una mezcla de éter/hexano 1:1 y secado durante toda la noche a 50°C.

Rendimiento: 92 mg (0.26 mmol, 58.9 % molar).

Isómero *cis*:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, t.a.): δ =
 8.82 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H; H⁶)
 7.78 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; H⁴)
 7.29 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H; H³)
 7.24 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H; H⁵)
 7.09 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{orto})
 7.06 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H^{meta})
 5.78 (d, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; N-H)
 4.57 (qd, ³J(H,H) = 6.8 Hz, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 1 H; H⁷)
 2.29 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
 1.79 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; H⁸)
 0.22 (s, 3 H; H⁹)

Isómero *trans*:

RMN ¹H (300 MHz, DMSO, t.a., TMS): δ =
 8.36 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H; H⁶)

7.94 (dd, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H; H⁴)
7.52 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H; H³)
7.37 (dd, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H,H}) = 5.7 \text{ Hz}$, 1 H; H⁵)
6.98 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H; H^{meta})
6.77 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H; H^{orto})
5.30 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 4.8 \text{ Hz}$, 1 H; N-H)
4.53 (qd, ${}^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H,H}) = 4.8 \text{ Hz}$, 1 H; H⁷)
2.23 (s, 3 H; R {*para*-CH₃})
2.03 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H; H⁸)
0.93 (s, 3 H; H⁹)

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ (los dos isómeros) = 3062, 3026, 2970, 2922, 2879, 1604, 1514, 1475, 1440, 1373, 1213, 1151, 1133, 1060, 1016, 833, 814, 759, 578.

6 Datos estructurales.

6.1 General

6.1.1 Cristalografía de rayos X

Los datos de los rayos X son obtenidos con el equipo Monocrystal BRUKER compuesto de las siguientes partes: Detector de área SMART APEX CCD, Goniómetro D8, Monocromador de grafito y generador de los rayos X Kristalloflex K760-80, del Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Burgos.

Los datos cristalográficos se recogieron a T ambiente (298 K) con un Bruker SMART CCD difractor de detección de área con una radiación de Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).¹⁵⁶ Todas las intensidades fueron integradas¹⁵⁷ de varias series de exposiciones y cada exposición tiene una cobertura de $0,3^\circ$ en ω y el total de datos es una esfera. Se han aplicado correcciones de absorción, basados en cálculos de múltiples y de simetría equivalente.¹⁵⁸

Nótese que esta numeración es diferente de la discutido en las partes 2 hasta 5. La numeración del parte 6 proviene de los archivos *.cif mientras que la de las discusiones está adaptada a la numeración de los RMN.

6.1.2 Determinación de la estructura con rayos X

La estructura se resolvió por métodos directos y refinados por mínimos cuadrados ponderados de los valores de F^2 para todos las reflexiones¹⁵⁹. A todos los átomos, excepto los de hidrógeno, se les asignó los parámetros de desplazamiento anisotrópico y se les refinó sin restricciones posicionales. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron restringidas a geometrías ideales y fijadas con parámetros de desplazamiento isotrópicos. El refinamiento se desarrolló suavemente para dar los resultados que se muestran en las tablas siguientes. Se utilizaron factores de dispersión compleja de átomo neutro (“complex neutral-atom scattering”).¹⁶⁰

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

Los datos en las tablas siguientes provienen directamente del archivo *.cif mientras que los datos usados y discutidos provienen del archivo *.lst, cual está refinado con SHELXTL.

6.2 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C₅H₄N-{2-CH=N-C₆H₄-2-CH₃})][BF₄]
(**3b**)

Un monocristal de **3b** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 60. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **3b**

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₉ BF ₄ N ₂ O ₂ Pd	
Peso molecular	488.55 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Color del cristal	amarillo	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.901706	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298 K	
Sistema cristalino	Ortorrónica	
Grupo espacial	Pbca	
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.4435 Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 15.921 Å	$\beta = 90.00^\circ$
	c = 19.421 Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	3847.6 Å ³	
Z	8	
Densidad (calculado)	1.683 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.018 mm ⁻¹	
F(000)	1944	
Tamaño del cristal	0.20 x 0.10 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	2.10° - 24.99°	
Intervalos de los índices	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -23<=l<=23	
Reflexiones recogidas	33932	
Reflexiones independientes	3385	
Reflexiones con I>2 σ	2702	
Datos / Parámetros / Restricciones	3385 / 260 / 0	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 1.071	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0645 y wR ₂ = 0.1124	
Índices R finales [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0488 y wR ₂ = 0.1070	
Densidad electrónica residual	0.789 y -0.764 eÅ ⁻³	

Tabla 61. Longitudes de enlace (Å) de complejo **3b**

Pd1-O2 1.971(3) Å	C14-C 15 1.382(8) Å	F4-B1 1.353(7) Å
Pd1-O1 1.980(4) Å	C14-C17 1.506(8) Å	C11-C10 1.381(9) Å
Pd1-N1 1.996(4) Å	F2-B1 1.359(7) Å	C11-C12 1.393(8) Å
Pd1-N2 2.022(4) Å	F1-B1 1.376(8) Å	C4-C3 1.384(8) Å
O2-C16 1.288(6) Å	C5-C4 1.363(8) Å	C12-C13 1.499(8) Å
N1-C1 1.327(7) Å	C5-C6 1.456(8) Å	F3-B1 1.389(8) Å
N1-C5 1.364(6) Å	C7-C8 1.383(7) Å	C10-C9 1.360(9) Å
O1-C14 1.272(6) Å	C7-C12 1.400(8) Å	C1-C2 1.373(8) Å
N2-C6 1.272(7) Å	C16-C 15 1.372(8) Å	C2-C3 1.381(8) Å
N2-C7 1.444(6) Å	C16-C18 1.501(7) Å	C8-C9 1.386(8) Å

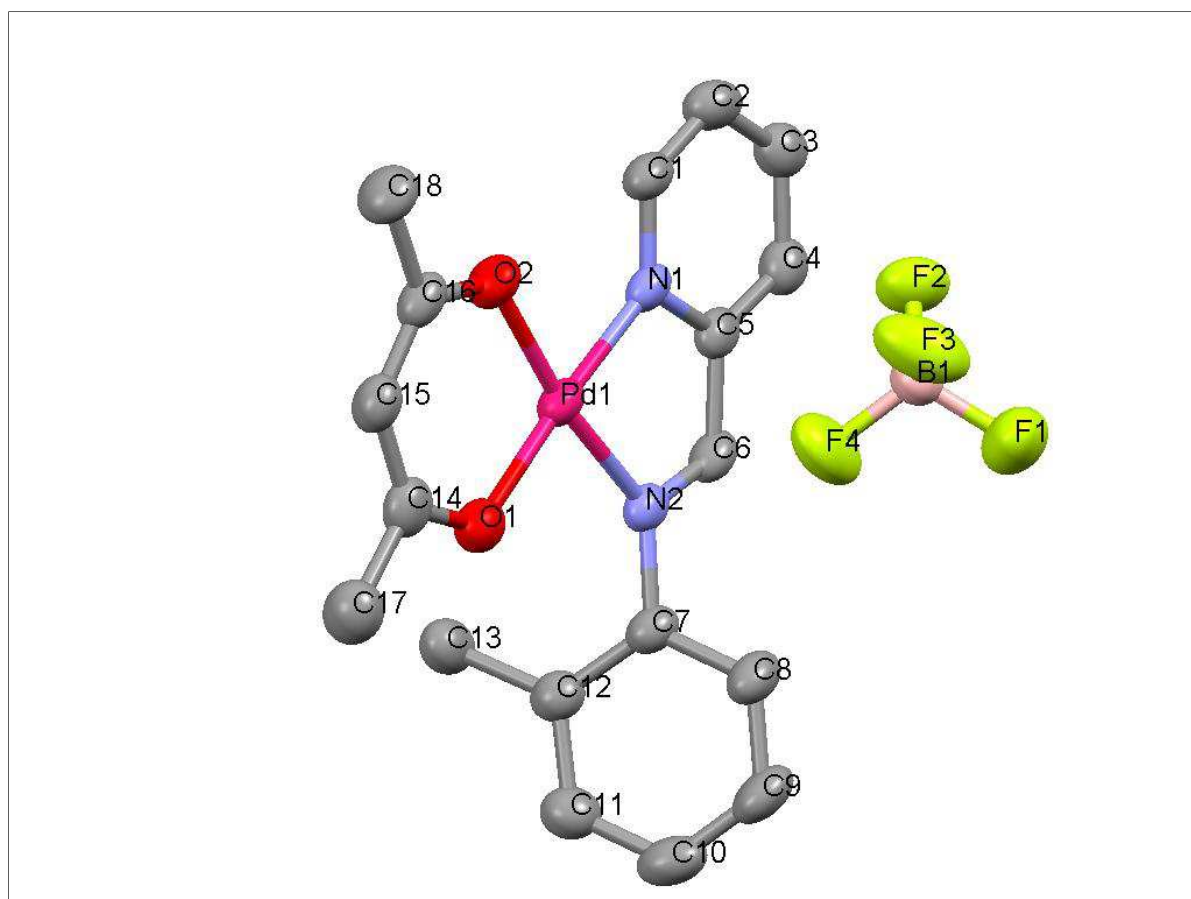


Ilustración 164: Estructura molecular del complejo de **3b**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.3 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C₅H₄NCH{NH-C₆H₄-2-CH₃}C(COCH₃)₂)] (**6b**)

Un monocristal de **6b** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 62. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **6b**

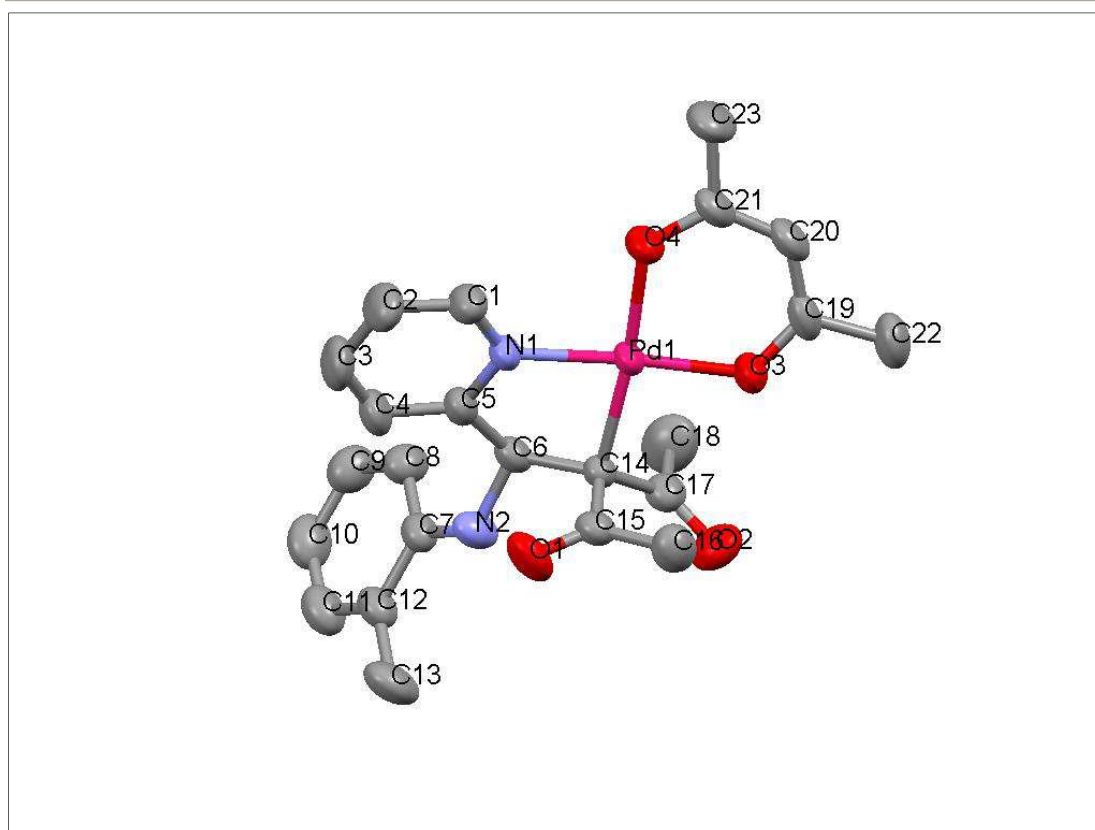
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄ Pd	
Peso molecular	500.89 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Color del cristal	amarillo	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.904042 - 1	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298 K	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	Cc	
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.7189 Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 14.9862 Å	$\beta = 103.97^\circ$
	c = 12.2067 Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	2257.9 Å ³	
Z	4	
Densidad (calculado)	1.473 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.863 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.20 mm	
Rango de colección de datos, θ	2.14° – 25.00°	
Intervalos de los índices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones recogidas	10853	
Reflexiones independientes	3964	
Reflexiones con I > 2 σ	3896	
Datos / Parámetros / Restricciones	3964 / 284 / 2	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 1.068	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0182 y wR ₂ = 0.0443	
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0178 y wR ₂ = 0.0441	
Densidad electrónica residual	0.358 y -0.158 eÅ ⁻³	

Tabla 63. Longitudes de enlace (Å) de complejo **6b**

C11-C10 1.377(5) Å	N1-C5 1.337(3) Å	C17-C18 1.505(4) Å
C11-C12 1.388(4) Å	C5-C4 1.383(3) Å	C6-N2 1.446(3) Å
Pd1-O3 1.989(2) Å	C5-C6 1.518(4) Å	C10-C9 1.368(5) Å
Pd1-N1 2.002(2) Å	C20-C21 1.378(4) Å	C12-C7 1.402(4) Å
Pd1-O4 2.0455(15) Å	C20-C19 1.380(4) Å	C12-C13 1.495(5) Å
Pd1-C14 2.070(2) Å	C22-C19 1.504(4) Å	C7-N2 1.385(3) Å
C14-C17 1.470(4) Å	C21-C23 1.507(4) Å	C7-C8 1.398(4) Å
C14-C 15 1.493(4) Å	C2-C1 1.372(4) Å	C8-C9 1.379(4) Å
C14-C6 1.541(3) Å	C2-C3 1.378(4) Å	C 15-O1 1.209(3) Å
O4-C21 1.272(3) Å	C4-C3 1.353(4) Å	C 15-C16 1.503(3) Å
N1-C1 1.336(4) Å	C17-O2 1.217(3) Å	C19-O3 1.279(3) Å

Tabla 64. Ángulos de enlace (°) de complejo **6b**

C10-C11-C12 122.2°	N1-C5-C4 119.9°	C9-C10-C11 119.0°
O3-Pd1-N1 174.69°	N1-C5-C6 113.3°	C11-C12-C7 118.7°
O3-Pd1-O4 93.33°	C4-C5-C6 126.7°	C11-C12-C13 120.7°
N1-Pd1-O4 91.90°	C21-C20-C19 128.0°	C7-C12-C13 120.6°
O3-Pd1-C14 92.62°	O4-C21-C20 125.8°	N2-C7-C8 122.4°
N1-Pd1-C14 82.14°	O4-C21-C23 114.0°	N2-C7-C12 119.1°
O4-Pd1-C14 174.02°	C20-C21-C23 120.2°	C8-C7-C12 118.5°
C17-C14-C15 114.6°	C1-C2-C3 118.0°	C9-C8-C7 121.1°
C17-C14-C6 114.6°	C3-C4-C5 119.2°	C10-C9-C8 120.5°
C15-C14-C6 112.6°	O2-C17-C14 122.7°	O1-C15-C14 121.3°
C17-C14-Pd1 108.81°	O2-C17-C18 118.5°	O1-C15-C16 119.2°
C15-C14-Pd1 101.68°	C14-C17-C18 118.8°	C14-C15-C16 119.4°
C6-C14-Pd1 102.93°	N2-C6-C5 114.8°	C7-N2-C6 124.6°
C21-O4-Pd1 122.61°	N2-C6-C14 112.18°	O3-C19-C20 126.7°
C1-N1-C5 120.9°	C5-C6-C14 108.8°	O3-C19-C22 113.7°
C1-N1-Pd1 123.1°	N1-C1-C2 121.2°	C20-C19-C22 119.6°
C5-N1-Pd1 115.79°	C4-C3-C2 120.7°	C19-O3-Pd1 123.15°

**Ilustración 165:** Estructura molecular del complejo de **6b**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.4 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C₅H₄NCH{NH-C₆H₃-2,6-(CH₃)₂}C(COCH₃)₂)] (**6c**)

Un monocristal de **6c** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 65. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **6c**

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ Pd	
Peso molecular	514.88 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Color del cristal	amarillo	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.834367	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	173 K	
Sistema cristalino	Ortorrómico	
Grupo espacial	Pbca	
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.1492 Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 18.2464 Å	$\beta = 90.00^\circ$
	c = 28.128 Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	4695.7 Å ³	
Z	8	
Densidad (calculado)	1.457 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.822 mm ⁻¹	
F(000)	2112	
Tamaño del cristal	0.10 x 0.10 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.45° - 25.00°	
Intervalos de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflexiones recogidas	43081	
Reflexiones independientes	4132	
Reflexiones con I > 2 σ	3631	
Datos / Parámetros / Restricciones	4132 / 294 / 0	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 1.341	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.1146 y wR ₂ = 0.1828	
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.1013 y wR ₂ = 0.1772	
Densidad electrónica residual	1.588 y -1.637 eÅ ⁻³	

Tabla 66. Longitudes de enlace (Å) de complejo **6c**

Pd1-O1 1.996(6) Å	N1-C5 1.351(10) Å	C1-C2 1.374(12) Å
Pd1-N1 2.001(7) Å	N1-C1 1.356(10) Å	C2-C3 1.376(13) Å
Pd1-O2 2.072(6) Å	C17-O4 1.203(12) Å	C11-C10 1.371(19) Å
Pd1-C 15 2.078(8) Å	C17-C19 1.521(15) Å	C20-C21 1.384(14) Å
O2-C22 1.246(11) Å	C4-C3 1.361(14) Å	C20-C23 1.509(15) Å
O1-C20 1.275(12) Å	C4-C5 1.363(13) Å	C22-C21 1.389(14) Å
C6-N2 1.454(11) Å	C8-C9 1.396(14) Å	C22-C24 1.525(13) Å
C6-C1 1.499(11) Å	C8-C7 1.407(14) Å	C10-C9 1.351(18) Å
C6-C 15 1.553(12) Å	C8-C14 1.499(15) Å	O3-C16 1.221(11) Å
N2-C7 1.408(11) Å	C12-C11 1.402(15) Å	C16-C18 1.495(13) Å
C 15-C17 1.491(12) Å	C12-C7 1.403(13) Å	
C 15-C16 1.503(13) Å	C12-C13 1.488(16) Å	

Tabla 67. Ángulos de enlace (°) de complejo **6c**

O1-Pd1-N1 175.5°	C5-N1-C1 120.1°	C2-C1-C6 126.7°
O1-Pd1-O2 92.6°	C5-N1-Pd1 124.0°	N1-C5-C4 121.0°
N1-Pd1-O2 91.8°	C1-N1-Pd1 115.8°	C1-C2-C3 120.0°
O1-Pd1-C 15 93.0°	O4-C17-C 15 123.1°	C4-C3-C2 119.5°
N1-Pd1-C 15 82.6°	O4-C17-C19 117.9°	C10-C11-C12 121.0°
O2-Pd1-C 15 174.4°	C 15-C17-C19 119.0°	O1-C20-C21 127.7°
C22-O2-Pd1 123.1°	C3-C4-C5 119.7°	O1-C20-C23 113.3°
C20-O1-Pd1 123.2°	C9-C8-C7 118.6°	C21-C20-C23 119.0°
N2-C6-C1 110.8°	C9-C8-C14 119.1°	O2-C22-C21 126.7°
N2-C6-C 15 116.2°	C7-C8-C14 122.2°	O2-C22-C24 115.2°
C1-C6-C 15 110.3°	C11-C12-C7 117.9°	C21-C22-C24 118.2°
C7-N2-C6 120.4°	C11-C12-C13 120.2°	C9-C10-C11 120.9°
C17-C 15-C16 117.5°	C7-C12-C13 121.9°	C20-C21-C22 126.7°
C17-C 15-C6 113.8°	C12-C7-C8 120.6°	C10-C9-C8 121.0°
C16-C 15-C6 111.4°	C12-C7-N2 121.0°	O3-C16-C18 120.6°
C17-C 15-Pd1 108.8°	C8-C7-N2 118.4°	O3-C16-C 15 120.0°
C16-C 15-Pd1 100.4°	N1-C1-C2 119.8°	C18-C16-C 15 119.3°
C6-C 15-Pd1 103.1°	N1-C1-C6 113.5°	

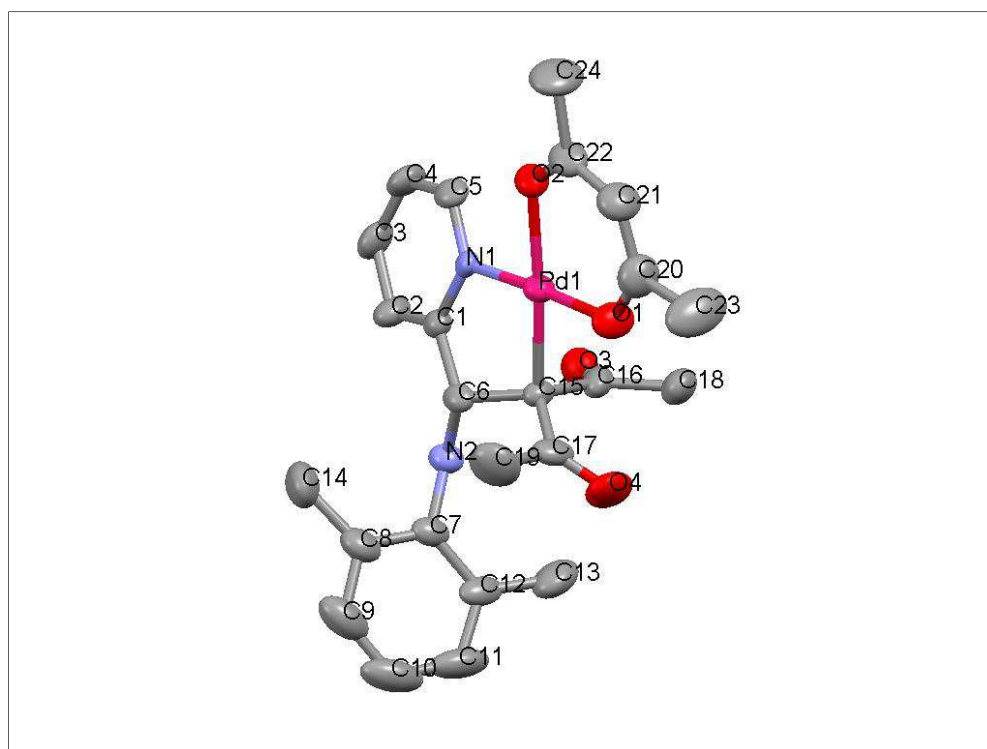


Ilustración 166: Estructura molecular del complejo de **6c**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.5 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C₅H₄NCH{NH-C₆H₄-2-*i*Pr}C(COCH₃)₂)] (**6d**)

Un monocristal de **6d** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 68. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **6d**

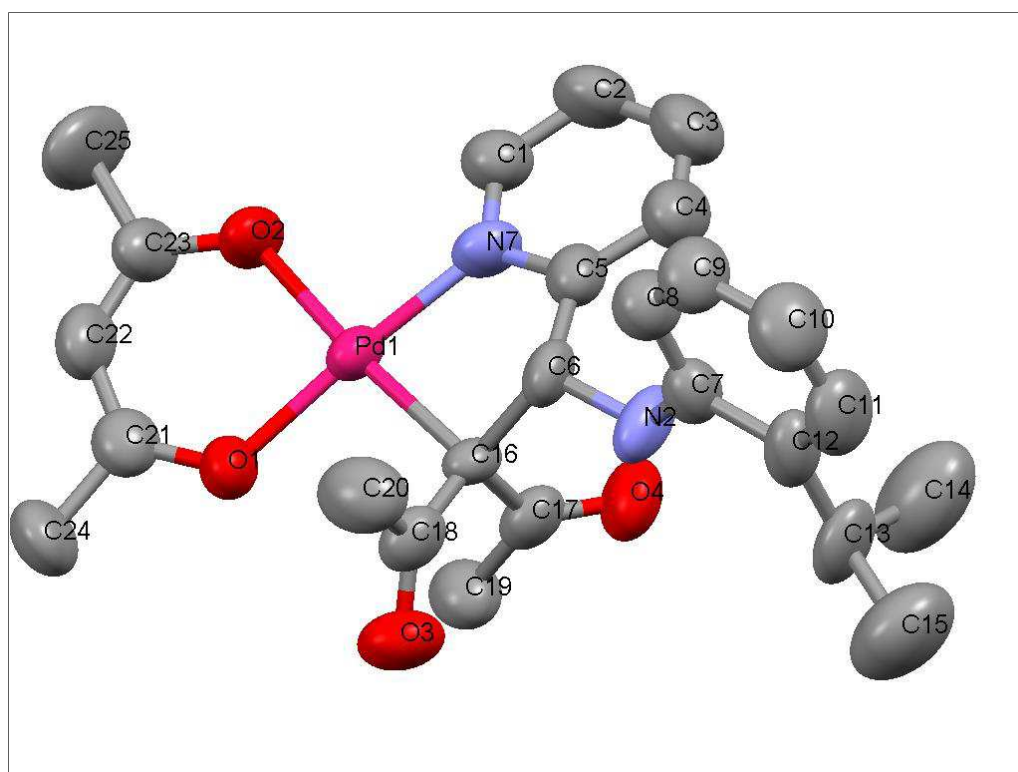
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄ Pd	
Peso molecular	528.95 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.897311 - 1	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298 K	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	Cc	
Dimensiones de la celda unidad	a = 13.7801 Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 15.5736 Å	$\beta = 105.866^\circ$
	c = 12.0716 Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	2491.9 Å ³	
Z	4	
Densidad (calculado)	1.410 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.782 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Tamaño del cristal	0.10 x 0.10 x 0.05 mm	
Rango de colección de datos, θ	2.38° - 16.25°	
Intervalos de los índices	-16<=h<=16, -18<=k<=18, -14<=l<=14	
Reflexiones recogidas	12158	
Reflexiones independientes	4402	
Reflexiones con I>2 σ	3532	
Datos / Parámetros / Restricciones	4402 / 303 / 2	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²) S =	S = 0.981	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0614 y wR ₂ = 0.0876	
Índices R finales [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0446 y wR ₂ = 0.0823	
Densidad electrónica residual	0.597 y -0.218 eÅ ⁻³	

Tabla 69. Longitudes de enlace (Å) de complejo **6d**

O4-C17 1.204(8) Å	N7-C5 1.346(8) Å	C5-C6 1.520(10) Å
O1-C21 1.272(8) Å	C7-C8 1.384(9) Å	C8-C9 1.356(9) Å
O1-Pd1 2.007(6) Å	C7-N2 1.388(8) Å	C10-C9 1.347(12) Å
C25-C23 1.492(11) Å	C7-C12 1.430(9) Å	C10-C11 1.408(12) Å
Pd1-N7 1.976(7) Å	C12-C11 1.366(9) Å	C22-C23 1.340(10) Å
Pd1-O2 2.037(4) Å	C12-C13 1.496(10) Å	C4-C3 1.329(11) Å
Pd1-C16 2.085(5) Å	C21-C22 1.383(10) Å	C20-C18 1.485(10) Å
C16-C18 1.477(11) Å	C21-C24 1.510(9) Å	O3-C18 1.222(7) Å
C16-C17 1.479(11) Å	C2-C1 1.365(11) Å	C17-C19 1.489(9) Å
C16-C6 1.551(9) Å	C2-C3 1.390(10) Å	C 15-C13 1.502(11) Å
O2-C23 1.260(8) Å	N2-C6 1.428(8) Å	C13-C14 1.444(13) Å
N7-C1 1.348(10) Å	C5-C4 1.381(9) Å	

Tabla 70. Ángulos de enlace (°) de complejo **6d**

C21-O1-Pd1 121.6°	C8-C7-C12 118.1°	O2-C23-C25 113.8°
N7-Pd1-O1 174.7°	N2-C7-C12 118.8°	C22-C23-C25 120.6°
N7-Pd1-O2 92.1°	C11-C12-C7 117.5°	C12-C11-C10 122.6°
O1-Pd1-O2 92.9°	C11-C12-C13 122.7°	C10-C9-C8 120.9°
N7-Pd1-C16 82.9°	C7-C12-C13 119.8°	C3-C4-C5 121.0°
O1-Pd1-C16 92.0°	O1-C21-C22 127.1°	O4-C17-C16 121.4°
O2-Pd1-C16 175.0°	O1-C21-C24 112.7°	O4-C17-C19 120.5°
C18-C16-C17 115.6°	C22-C21-C24 120.2°	C16-C17-C19 118.1°
C18-C16-C6 112.6°	C1-C2-C3 117.6°	O3-C18-C16 121.6°
C17-C16-C6 112.1°	C7-N2-C6 126.4°	O3-C18-C20 117.4°
C18-C16-Pd1 110.0°	N7-C5-C4 120.0°	C16-C18-C20 121.0°
C17-C16-Pd1 104.2°	N7-C5-C6 112.1°	C4-C3-C2 119.7°
C6-C16-Pd1 100.8°	C4-C5-C6 127.9°	N2-C6-C5 115.4°
C23-O2-Pd1 123.3°	C9-C8-C7 122.3°	N2-C6-C16 113.0°
C1-N7-C5 118.7°	C9-C10-C11 118.4°	C5-C6-C16 109.4°
C1-N7-Pd1 124.8°	C23-C22-C21 128.9°	C14-C13-C12 111.4°
C5-N7-Pd1 116.2°	N7-C1-C2 122.7°	C14-C13-C15 108.5°
C8-C7-N2 123.1°	O2-C23-C22 125.5°	C12-C13-C15 113.2°

**Ilustración 167:** Estructura molecular del complejo de **6d**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.6 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C₅H₄NCH{NH-C₆H₄-4-OCH₃}C(COCH₃)₂)] (**6f**)

Un monocristal de W5 fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 71. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **6f**

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₅ Pd	
Peso molecular	516.86 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.896431 - 1	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	173 K	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.5844 Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 15.992 Å	$\beta = 90.00^\circ$
	c = 16.353 Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	2244.9 Å ³	
Z	4	
Densidad (calculado)	1.529 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.863 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.10 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.78° - 25.00°	
Intervalos de los índices	-10 \leq h \leq 10, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19	
Reflexiones recogidas	21994	
Reflexiones independientes	3940	
Reflexiones con I $>$ 2 σ	3766	
Datos / Parámetros / Restricciones	3940 / 289 / 0	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 1.079	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0337 y wR ₂ = 0.0724	
Índices R finales [I $>$ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0315 y wR ₂ = 0.0715	
Densidad electrónica residual	0.652 y -0.711 eÅ ⁻³	

Tabla 72. Longitudes de enlace (Å) de complejo **6f**

Pd1-O5 2.002(3) Å	O4-C22 1.269(5) Å	C5-C4 1.374(5) Å
Pd1-N1 2.002(3) Å	C21-C22 1.385(6) Å	C2-C3 1.367(6) Å
Pd1-O4 2.053(3) Å	C21-C19 1.390(6) Å	C2-C1 1.383(6) Å
Pd1-C14 2.077(4) Å	C14-C16 1.490(6) Å	C3-C4 1.389(6) Å
O5-C19 1.281(5) Å	C14-C 15 1.498(5) Å	O1-C10 1.381(5) Å
C7-C12 1.388(5) Å	C14-C6 1.546(5) Å	O1-C13 1.402(6) Å
C7-C8 1.401(6) Å	C19-C20 1.512(6) Å	C9-C8 1.378(6) Å
C7-N2 1.414(5) Å	C6-C5 1.515(5) Å	C9-C10 1.391(6) Å
N1-C1 1.345(5) Å	C11-C12 1.380(6) Å	O2-C 15 1.226(5) Å
N1-C5 1.351(5) Å	C11-C10 1.383(6) Å	C 15-C17 1.498(6) Å
N2-C6 1.449(5) Å	C16-C18 1.512(6) Å	
O3-C16 1.227(5) Å	C23-C22 1.519(5) Å	

Tabla 73. Ángulos de enlace (°) de complejo **6f**

O5-Pd1-N1 174.57°	C 15-C14-C6 113.6°	C3-C2-C1 119.9°
O5-Pd1-O4 93.32°	C16-C14-Pd1 101.6°	C2-C3-C4 119.1°
N1-Pd1-O4 91.85°	C 15-C14-Pd1 109.7°	O4-C22-C21 127.1°
O5-Pd1-C14 93.06°	C6-C14-Pd1 102.6°	O4-C22-C23 114.7°
N1-Pd1-C14 81.84°	O5-C19-C21 127.0°	C21-C22-C23 118.2°
O4-Pd1-C14 173.23°	O5-C19-C20 114.6°	C10-O1-C13 117.8°
C19-O5-Pd1 122.9°	C21-C19-C20 118.4°	C5-C4-C3 119.2°
C12-C7-C8 116.9°	N2-C6-C5 115.5°	C8-C9-C10 120.7°
C12-C7-N2 119.0°	N2-C6-C14 112.1°	N1-C1-C2 120.7°
C8-C7-N2 124.0°	C5-C6-C14 108.7°	O1-C10-C11 124.7°
C1-N1-C5 120.0°	C12-C11-C10 119.6°	O1-C10-C9 116.3°
C1-N1-Pd1 124.6°	C11-C12-C7 122.5°	C11-C10-C9 119.1°
C5-N1-Pd1 115.3°	O3-C16-C14 120.1°	C9-C8-C7 121.1°
C7-N2-C6 122.3°	O3-C16-C18 119.2°	O2-C 15-C17 119.2°
C22-O4-Pd1 121.7°	C14-C16-C18 120.6°	O2-C 15-C14 121.7°
C22-C21-C19 126.7°	N1-C5-C4 121.1°	C17-C 15-C14 119.1°
C16-C14-C 15 114.7°	N1-C5-C6 113.6°	
C16-C14-C6 113.0°	C4-C5-C6 125.3°	

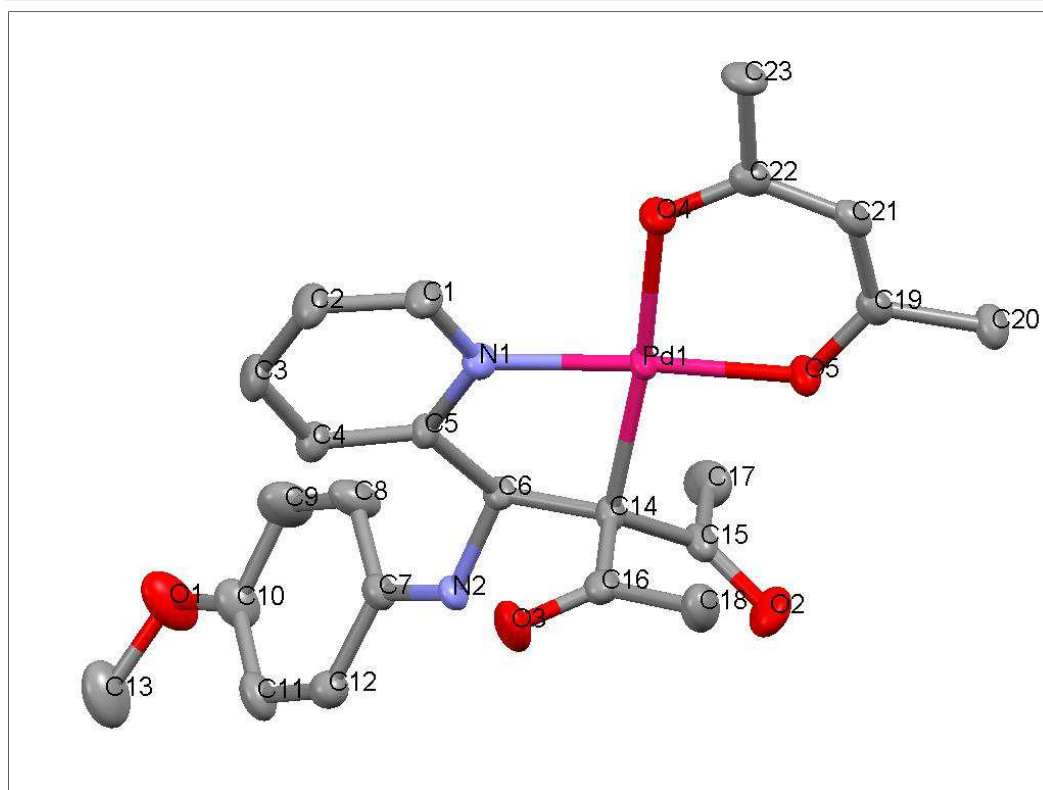


Ilustración 168: Estructura molecular del complejo de **6f**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.7 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(C₅H₄NCH{NH-C₆H₄-4-CF₃}C(COCH₃)₂)] (**6h**)

Un monocristal de **6h** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 74. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **6h**

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₃₂ F ₃ N ₂ O ₃ Pd	
Peso molecular	547.91 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.595572	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298 K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P1	
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.820 Å	$\alpha = 65.437^\circ$
	b = 12.539 Å	$\beta = 85.242^\circ$
	c = 13.702 Å	$\gamma = 78.420^\circ$
Volumen	1350.2 Å ³	
Z	2	
Densidad (calculado)	1.348 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.731 mm ⁻¹	
F(000)	562	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.63° - 25.00°	
Intervalos de los índices	-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16	
Reflexiones recogidas	8957	
Reflexiones independientes	6856	
Reflexiones con I $>$ 2 σ	3749	
Datos / Parámetros / Restricciones	6856 / 685 / 3	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 0.584	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0897 y wR ₂ = 0.1177	
Índices R finales [I $>$ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0498 y wR ₂ = 0.0961	
Densidad electrónica residual	0.516 eÅ ⁻³	

Tabla 75. Longitudes de enlace (Å) de complejo **6h**

C18-C17 1.42(4) Å	C27-C26 1.40(4) Å	O11-C17 1.26(4) Å
C46-C45 1.47(4) Å	C10-C11 1.28(4) Å	O16-C38 1.17(3) Å
C13-F1 1.29(4) Å	C10-C9 1.33(4) Å	C8-C9 1.35(3) Å
C13-F2 1.34(4) Å	C26-C25 1.33(3) Å	C8-C7 1.42(3) Å
C13-F3 1.47(3) Å	C39-C38 1.58(3) Å	C11-C12 1.47(4) Å
C13-C10 1.49(4) Å	C16-C 15 1.52(3) Å	C21-C19 1.36(4) Å
F6-C36 1.16(3) Å	C33-C32 1.44(4) Å	C21-C22 1.41(4) Å
F5-C36 1.28(4) Å	C33-C36 1.60(3) Å	C25-C24 1.20(3) Å
C20-C19 1.55(4) Å	C3-C2 1.37(3) Å	C4-C5 1.50(3) Å
C34-C33 1.43(3) Å	C3-C4 1.43(3) Å	C35-C30 1.35(4) Å
C34-C35 1.43(4) Å	C44-C42 1.39(4) Å	C42-O14 1.29(3) Å
C41-C40 1.44(4) Å	C44-C45 1.37(4) Å	C42-C43 1.44(4) Å
C27-C28 1.27(4) Å	C2-C1 1.43(3) Å	C32-C31 1.29(3) Å

C12-C7 1.30(3) Å	C6-C5 1.46(3) Å	O9-Pd1 2.001(14) Å
C31-C30 1.52(3) Å	C6-C14 1.60(2) Å	O14-Pd2 2.076(17) Å
C17-C14 1.531(18) Å	C 15-O12 1.28(2) Å	O13-Pd2 1.941(15) Å
C38-C37 1.48(3) Å	C 15-C14 1.47(3) Å	N3-Pd2 2.011(13) Å
C28-N3 1.27(3) Å	C30-N4 1.40(4) Å	N1-Pd1 2.04(2) Å
C36-F4 1.46(4) Å	C40-O15 1.16(3) Å	Pd1-O10 2.011(9) Å
C45-O13 1.34(3) Å	C40-C37 1.50(3) Å	C49-C48 1.49(8) Å
C1-N1 1.40(2) Å	C5-N1 1.23(3) Å	C52-C51 1.45(4) Å
C7-N2 1.38(2) Å	C24-N3 1.40(2) Å	O18-C48 1.21(5) Å
C29-C37 1.47(3) Å	C19-O10 1.25(3) Å	C48-C47 1.35(8) Å
C29-N4 1.51(3) Å	C14-Pd1 1.976(18) Å	C51-C50 1.19(4) Å
C29-C24 1.61(3) Å	C37-Pd2 2.142(14) Å	C51-O17 1.31(3) Å
C6-N2 1.46(2) Å	O9-C22 1.25(3) Å	C23-C22 1.65(4) Å

Tabla 76. Ángulos de enlace (°) de complejo **6h**

F1-C13-F2 103°	N1-C1-C2 115°	C 15-C14-Pd1 102.6°
F1-C13-F3 100°	C12-C7-N2 117.6°	C17-C14-Pd1 116.1°
F2-C13-F3 89°	C12-C7-C8 119.0°	C6-C14-Pd1 106.2°
F1-C13-C10 128°	N2-C7-C8 123.4°	C22-O9-Pd1 124.8°
F2-C13-C10 114°	2-C6-C5 120.4°	C28-N3-C24 112.1°
F3-C13-C10 115°	N2-C6-C14 114.2°	C5-N1-C1 127°
C11-C10-C9 123°	C5-C6-C14 106.2°	C5-N1-Pd1 114.7°
C11-C10-C13 125°	O12-C 15-C14 123.0°	C1-N1-Pd1 116.4°
C9-C10-C13 111°	O12-C 15-C16 112.8°	C14-Pd1-O9 172.0°
C2-C3-C4 122°	C14-C 15-C16 124.1°	C14-Pd1-O10 93.3°
C3-C2-C1 121.0°	C7-N2-C6 127.3°	O9-Pd1-O10 91.8°
C9-C8-C7 121.9°	N1-C5-C4 121°	C14-Pd1-N1 82.6°
C10-C11-C12 121°	N1-C5-C6 118.6°	O9-Pd1-N1 92.1°
C19-C21-C22 131°	C4-C5-C6 118.8°	O10-Pd1-N1 175.5°
C3-C4-C5 113°	O10-C19-C21 122°	O9-C22-C21 124°
C7-C12-C11 117°	O10-C19-C20 116°	O9-C22-C23 115°
O11-C17-C18 121.1°	C21-C19-C20 122°	C21-C22-C23 121°
O11-C17-C14 118°	C 15-C14-C17 115.7°	C19-O10-Pd1 126.4°
C18-C17-C14 118.4°	C 15-C14-C6 107.8°	
C10-C9-C8 117°	C17-C14-C6 107.8°	

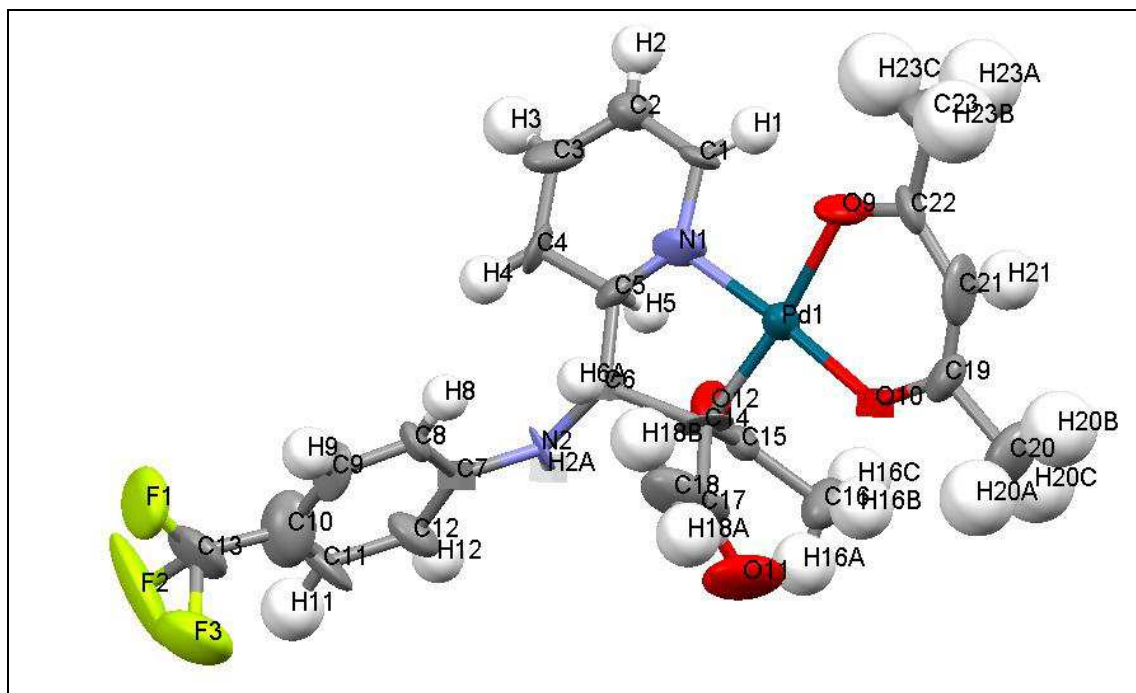


Ilustración 169: Estructura molecular del complejo de **6h**. Los elipsoides térmicos se muestran con una probabilidad del 30%.

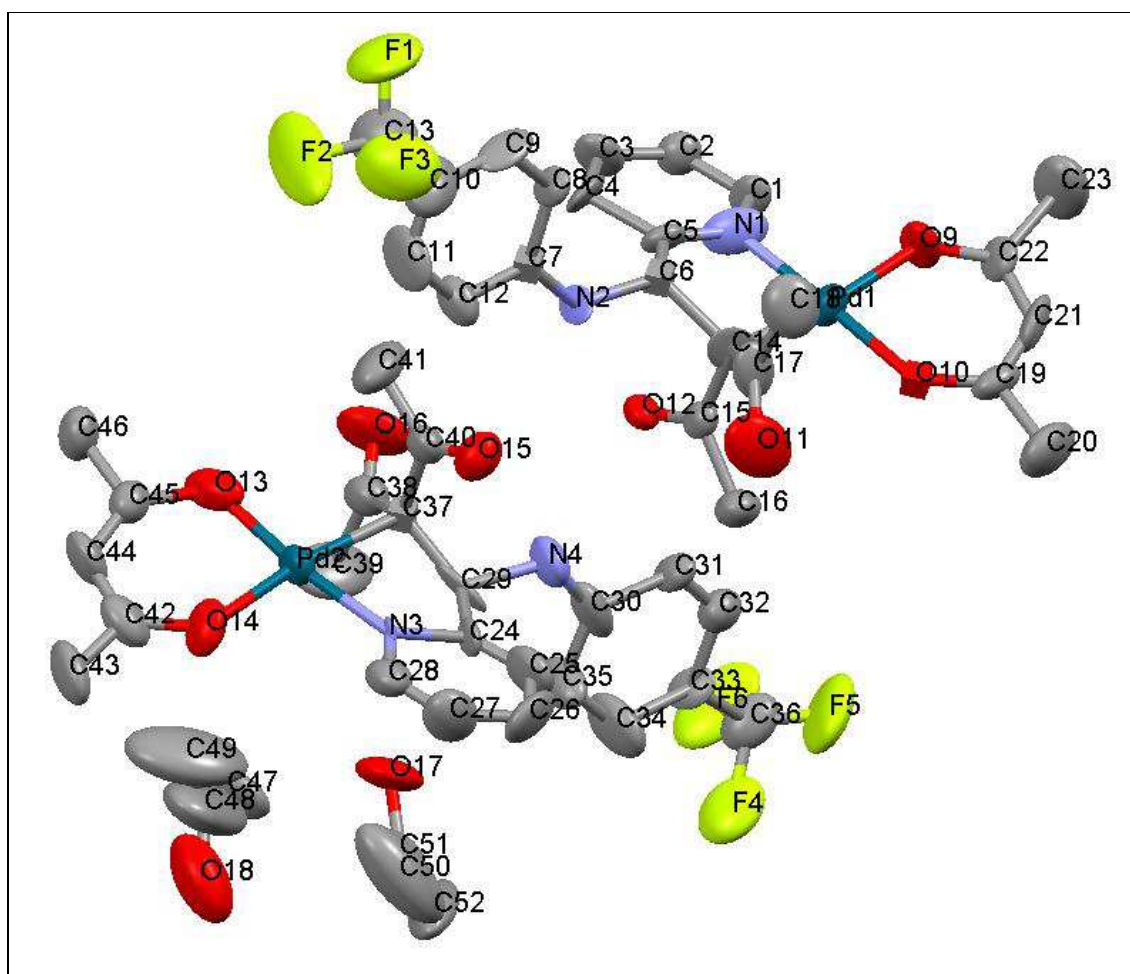


Ilustración 170: Estructura molecular del complejo de **6h** con los dos isómeros R y S. Se cristalizaron dos átomos de acetona. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se muestran con una probabilidad del 30%.

6.8 Caracterización cristalográfica de [Pd(acac)(Ph₂P-C₅H₄N-CH{NH-C₆H₄-R}C(COCH₃)₂)] (**7a**)

Un monocristal de **7a** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio. La estructura se resolvió por métodos directos con el programa SHELXS. No se ha refinado el cristal con SHELXS.

Tabla 77. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **7a**

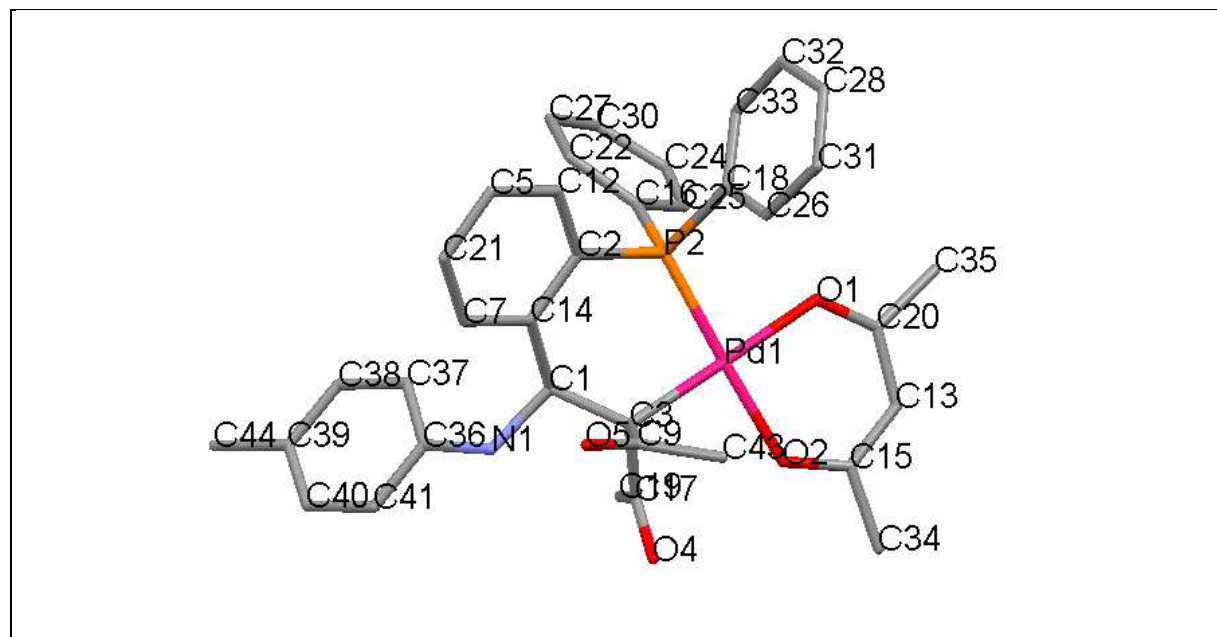
Fórmula empírica	C ₃₆ NO ₄ PPd	
Peso molecular	647.74 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Corrección de absorción	multi-scan	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	173	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	P2(1)/c	
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.767 Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	b = 24.282 Å	$\beta = 90.0^\circ$
	c = 10.534 Å	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	3265.5 Å ³	
Z	4	
Densidad (calculado)	1.317 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.653 mm ⁻¹	
F(000)	1264	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	

Tabla 78. Longitudes de enlace (Å) de complejo **7a**

Pd1-P2 2.2032 Å	C2-C14 1.4111 Å	C20-C35 1.5343 Å
Pd1-O1 2.0677 Å	C3-C9 1.5399 Å	C22-C27 1.3892 Å
Pd1-O2 2.0507 Å	C3-C17 1.5200 Å	C24-C25 1.4067 Å
Pd1-C3 2.0972 Å	C5-C12 1.3936 Å	C24-C30 1.3937 Å
P2-C2 1.8078 Å	C5-C21 1.4182 Å	C26-C31 1.4388 Å
P2-C16 1.8074 Å	C7-C14 1.3936 Å	C27-C30 1.4089 Å
P2-C18 1.8010 Å	C7-C21 1.4032 Å	C28-C31 1.3896 Å
O1-C20 1.2664 Å	C9-C43 1.5719 Å	C28-C32 1.3880 Å
O2-C 15 1.2737 Å	C13-C 15 1.3996 Å	C32-C33 1.3956 Å
O4-C17 1.2202 Å	C13-C20 1.4171 Å	C36-C37 1.3848 Å
O5-C9 1.1717 Å	C 15-C34 1.5274 Å	C36-C41 1.3943 Å
N1-C36 1.4062 Å	C16-C22 1.3989 Å	C37-C38 1.4125 Å
C1-C3 1.5500 Å	C16-C25 1.3967 Å	C38-C39 1.3663 Å
C1-N1 1.4789 Å	C17-C19 1.5365 Å	C39-C40 1.3991 Å
C1-C14 1.5386 Å	C18-C26 1.3644 Å	C39-C44 1.5532 Å
C2-C12 1.4027 Å	C18-C33 1.3826 Å	C40-C41 1.3961 Å

Tabla 79. Ángulos de enlace (°) de complejo **7a**

P2-Pd1-O1 88.41°	C9-C3-C17 108.67°	O1-C20-C35 116.74°
P2-Pd1-O2 178.23°	C12-C5-C21 118.98°	C13-C20-C35 116.36°
P2-Pd1-C3 91.00°	C1-N1-C36 120.86°	C5-C21-C7 119.67°
O1-Pd1-O2 89.87°	C14-C7-C21 121.27°	C16-C22-C27 120.96°
O1-Pd1-C3 179.15°	O5-C9-C3 122.87°	C25-C24-C30 118.85°
O2-Pd1-C3 90.73°	O5-C9-C43 120.47°	C16-C25-C24 120.87°
Pd1-P2-C2 118.16°	C3-C9-C43 116.55°	C18-C26-C31 120.93°
Pd1-P2-C16 113.31°	C2-C12-C5 121.03°	C22-C27-C30 119.18°
Pd1-P2-C18 109.66°	C 15-C13-C20 124.22°	C31-C28-C32 121.36°
C2-P2-C16 104.20°	C1-C14-C2 120.24°	C24-C30-C27 120.77°
C2-P2-C18 104.50°	C1-C14-C7 120.79°	C26-C31-C28 117.46°
C16-P2-C18 106.01°	C2-C14-C7 118.90°	C28-C32-C33 119.44°
Pd1-O1-C20 125.61°	O2-C 15-C13 127.79°	C18-C33-C32 120.51°
Pd1-O2-C 15 125.39°	O2-C 15-C34 114.07°	N1-C36-C37 123.04°
C3-C1-N1 108.42°	C13-C 15-C34 117.93°	N1-C36-C41 116.77°
C3-C1-C14 113.40°	P2-C16-C22 121.88°	C37-C36-C41 120.19°
N1-C1-C14 111.45°	P2-C16-C25 118.78°	C36-C37-C38 119.13°
P2-C2-C12 120.49°	C22-C16-C25 119.15°	C37-C38-C39 122.62°
P2-C2-C14 119.39°	O4-C17-C3 121.09°	C38-C39-C40 116.55°
C12-C2-C14 120.12°	O4-C17-C19 119.61°	C38-C39-C44 121.44°
Pd1-C3-C1 115.23°	C3-C17-C19 119.30°	C40-C39-C44 122.00°
Pd1-C3-C9 111.54°	P2-C18-C26 118.02°	C39-C40-C41 123.13°
Pd1-C3-C17 101.79°	P2-C18-C33 121.84°	C36-C41-C40 118.36°
C1-C3-C9 111.05°	C26-C18-C33 120.13°	
C1-C3-C17 107.93°	O1-C20-C13 126.90°	

**Ilustración 171:** Ilustración molecular del complejo **7a**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.9 Caracterización cristalográfica de [PdCl(pip)(NC₅H₄{NH-C₆H₄-4-OCH₃}C(COCH₃)₂)] (**8f**)

Un monocristal de **8f** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 80. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **8f**

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₉ ClN ₃ O ₃ Pd	
Peso molecular	537.34 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Corrección de absorción	multi-scan	
Corrección absorción T min y max	0.674509	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	173 K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P1	
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.6330 Å	$\alpha = 91.807^\circ$
	b = 11.6340 Å	$\beta = 91.307^\circ$
	c = 12.405 Å	$\gamma = 99.961^\circ$
Volumen	1226.0 Å ³	
Z	2	
Densidad (calculado)	1.456 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.893 mm ⁻¹	
F(000)	550	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.78° - 24.99°	
Intervalos de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones recogidas	3375	
Reflexiones independientes	2651	
Reflexiones con I > 2 σ	2498	
Datos / Parámetros / Restricciones	2651 / 605 / 3	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 1.071	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0401 y wR ₂ = 0.0951	
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0389 y wR ₂ = 0.0942	
Densidad electrónica residual	0.320 y -0.281 eÅ ⁻³	

Tabla 81. Longitudes de enlace (Å) de complejo **8f** (enantiómeros R y S)

Pd1-N2 1.908(15) Å	N2-C17 1.51(2) Å	N3-C6 1.49(2) Å
Pd1-N1 2.091(13) Å	N2-C333 1.57(2) Å	N6-C25 1.32(2) Å
Pd1-C18 2.11(2) Å	N4-C23 1.36(2) Å	N6-C24 1.46(2) Å
Pd1-Cl 1 2.346(5) Å	N4-C19 1.49(2) Å	C5-C4 1.18(3) Å
Pd2-N4 1.899(18) Å	N1-C1 1.27(2) Å	C5-C334 1.54(2) Å
Pd2-C887 2.106(18) Å	N1-C5 1.39(2) Å	C1-C2 1.39(2) Å
Pd2-N5 2.154(14) Å	O4-C37 1.39(3) Å	C6-C7 1.32(4) Å
Pd2-Cl2 2.360(5) Å	O4-C45 1.42(2) Å	C6-C11 1.33(3) Å
C18-C334 1.55(3) Å	N5-C36 1.41(3) Å	C7-C8 1.48(2) Å
C18-C66 1.56(3) Å	N5-C32 1.48(3) Å	C24-C23 1.51(2) Å
C18-C256 1.59(2) Å	C37-C887 1.33(3) Å	C24-C887 1.57(3) Å
O3-C37 1.35(2) Å	N3-C334 1.44(3) Å	C19-C20 1.34(3) Å

C11-C10 1.44(3) Å	C28-O995 1.49(2) Å	O88-C88 1.39(2) Å
C23-C22 1.48(2) Å	C22-C21 1.29(3) Å	O1-C558 1.25(3) Å
C26-C27 1.40(3) Å	C2-C3 1.35(3) Å	O2-C558 1.45(2) Å
C26-C25 1.48(2) Å	C32-C33 1.49(3) Å	O2-C55 1.49(3) Å
C25-C30 1.44(3) Å	C20-C21 1.44(3) Å	O99-C66 1.20(3) Å
C30-C29 1.26(3) Å	C36-C35 1.60(3) Å	O9-C448 1.44(5) Å
C4-C3 1.51(3) Å	C17-C16 1.60(2) Å	C558-C887 1.43(3) Å
C8-C9 1.44(3) Å	C33-C34 1.51(4) Å	C333-C222 1.39(3) Å
C9-O9 1.34(2) Å	C16-C 15 1.50(5) Å	C111-O995 1.44(3) Å
C9-C10 1.41(4) Å	C34-C35 1.58(4) Å	O991-C256 1.09(2) Å
C28-C29 1.23(3) Å	C 15-C222 1.56(4) Å	O992-C256 1.32(2) Å
C28-C27 1.45(3) Å	O88-C66 1.19(2) Å	O992-C418 1.49(3) Å

Tabla 82. Ángulos de enlace (°) de complejo **8f**

N2-Pd1-N1 175.4°	C334-N3-C6 119.5°	C 15-C16-C17 103°
N2-Pd1-C18 95.1°	C4-C5-N1 118.4°	C2-C3-C4 110.5°
N1-Pd1-C18 82.4°	C4-C5-C334 128.9°	C66-O88-C88 114.8°
N2-Pd1-Cl 1 89.5°	N1-C5-C334 111.8°	C9-O9-C448 117.0°
N1-Pd1-Cl 1 93.0°	N1-C1-C2 119.7°	O88-C66-O99 128°
C18-Pd1-Cl 1 175.4°	C7-C6-C11 123.6°	O88-C66-C18 117.4°
C334-C18-C66 120.4°	C7-C6-N3 120.1°	O99-C66-C18 114.0°
C334-C18-C256 111.8°	C11-C6-N3 116°	N3-C334-C5 109.4°
C66-C18-C256 111.3°	C6-C7-C8 117°	N3-C334-C18 108.9°
C334-C18-Pd1 102.1°	C6-C11-C10 125°	C5-C334-C18 107.7°
C66-C18-Pd1 102.0°	C5-C4-C3 126.0°	C222-C333-N2 119°
C256-C18-Pd1 107.5°	C9-C8-C7 118°	C333-C222-C 15 110.9°
C17-N2-C333 103.2°	O9-C9-C10 125.2°	C256-O992-C418 115.5°
C17-N2-Pd1 116.4°	O9-C9-C8 111.9°	O991-C256-O992 123.2°
C333-N2-Pd1 120.9°	C10-C9-C8 122.9°	O991-C256-C18 126.2°
C1-N1-C5 122.6°	C3-C2-C1 122.2°	O992-C256-C18 110.4°
C1-N1-Pd1 123.4°	N2-C17-C16 114.5°	
C5-N1-Pd1 112.7°	C9-C10-C11 112°	

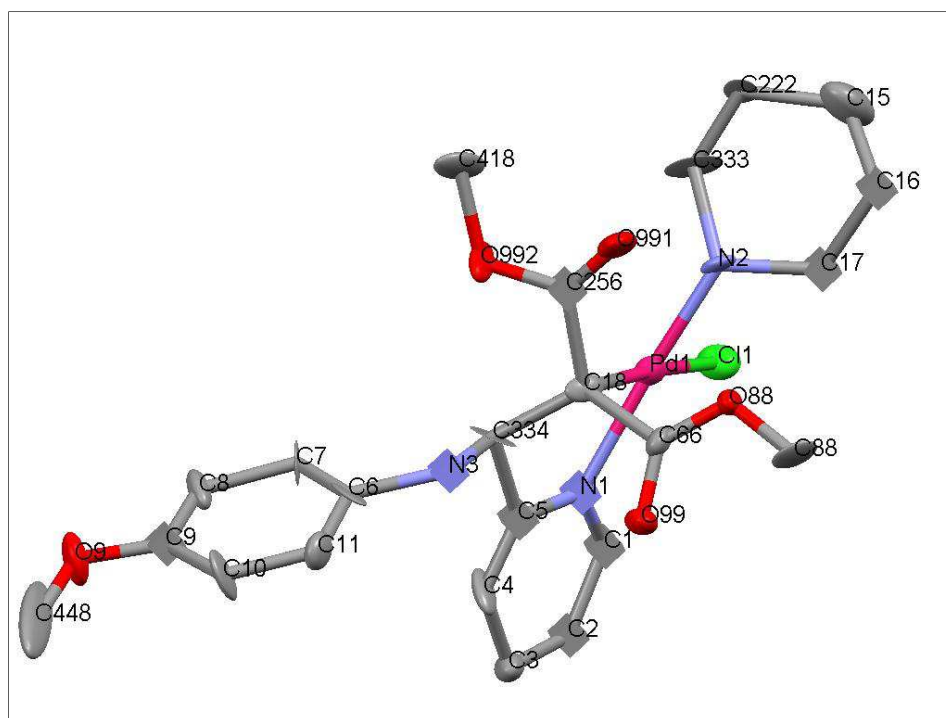


Ilustración 172: Estructura molecular del complejo de **8f**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

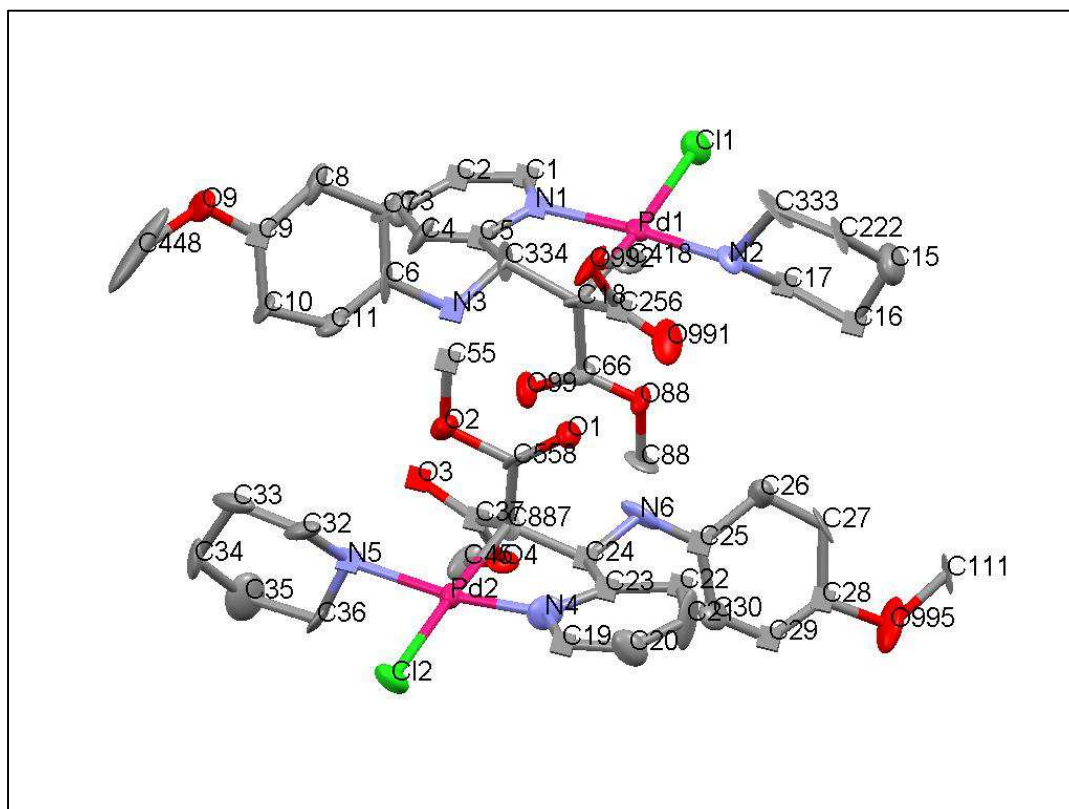


Ilustración 173: Estructura molecular del complejo de **8f** de los dos isómeros. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

6.10 Caracterización cristalográfica de [PdCl(pip)(NC₅H₄{NH-C₆H₄-2-*i*Pr}]C(COCH₃)₂] (**9d**)

Un monocristal de **9d** fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio.

Tabla 83. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo **9d**

Fórmula empírica	C ₂₅ ClN ₃ O ₂ Pd	
Peso molecular	516.13 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Color del cristal	amarillo	
Corrección de absorción	multi-scan	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.8267 Å b = 10.3795 Å c = 13.256 Å	α = 110.830° β = 95.132° γ = 95.921°
Volumen	1245.4 Å ³	
Z	2	
Densidad (calculado)	1.376 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.875 mm ⁻¹	
F(000)	500	
Tamaño del cristal	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	

Tabla 84. Longitudes de enlace (Å) de complejo **9d**

Pd1-Cl 1 2.3558 Å	C2-C7 1.5391 Å	C 15-C21 1.3835 Å
Pd1-N2 2.0235 Å	C2-C9 1.5381 Å	C18-C34 1.5148 Å
Pd1-N3 2.0583 Å	C7-C11 1.3806 Å	C19-C24 1.3906 Å
Pd1-C9 2.1171 Å	C8-C12 1.4220 Å	C20-C26 1.5339 Å
O1-C18 1.2234 Å	C8-C19 1.3960 Å	C22-C28 1.5365 Å
O2-C10 1.2290 Å	C9-C10 1.4904 Å	C23-C29 1.5469 Å
N1-C2 1.4634 Å	C9-C18 1.4872 Å	C23-C30 1.5345 Å
N1-C8 1.3922 Å	C10-C35 1.5108 Å	C24-C27 1.3734 Å
N2-C7 1.3264 Å	C11-C14 1.3790 Å	C25-C27 1.3979 Å
N2-C 15 1.3594 Å	C12-C23 1.5266 Å	C26-C31 1.5617 Å
N3-C20 1.5033 Å	C12-C25 1.3695 Å	C28-C31 1.5527 Å
N3-C22 1.4994 Å	C14-C21 1.3929 Å	

Tabla 85. Ángulos de enlace (°) de complejo **9d**

Cl 1-Pd1-N2 92.64°	C7-N2-C 15 119.37°	C2-C7-C11 124.56°
Cl 1-Pd1-N3 89.94°	Pd1-N3-C20 112.70°	N1-C8-C12 119.46°
Cl 1-Pd1-C9 172.59°	Pd1-N3-C22 111.71°	N1-C8-C19 121.77°
N2-Pd1-N3 176.25°	C20-N3-C22 111.47°	C12-C8-C19 118.72°
N2-Pd1-C9 81.58°	N1-C2-C7 112.41°	Pd1-C9-C2 101.43°
N3-Pd1-C9 96.06°	N1-C2-C9 112.49°	Pd1-C9-C10 103.51°
C2-N1-C8 121.15°	C7-C2-C9 108.51°	Pd1-C9-C18 108.52°
Pd1-N2-C7 115.93°	N2-C7-C2 112.99°	C2-C9-C10 112.37°
Pd1-N2-C 15 124.13°	N2-C7-C11 122.41°	C2-C9-C18 113.55°

C10-C9-C18 115.81°
O2-C10-C9 118.94°
O2-C10-C35 118.95°
C9-C10-C35 122.11°
C7-C11-C14 119.28°
C8-C12-C23 119.19°
C8-C12-C25 118.69°
C23-C12-C25 122.11°
C11-C14-C21 118.56°

N2-C 15-C21 120.88°
O1-C18-C9 122.19°
O1-C18-C34 117.74°
C9-C18-C34 120.07°
C8-C19-C24 120.68°
N3-C20-C26 110.00°
C14-C21-C 15 119.49°
N3-C22-C28 109.64°
C12-C23-C29 112.70°

C12-C23-C30 110.25°
C29-C23-C30 107.57°
C19-C24-C27 120.90°
C12-C25-C27 122.71°
C20-C26-C31 109.14°
C24-C27-C25 118.29°
C22-C28-C31 109.47°
C26-C31-C28 108.63°

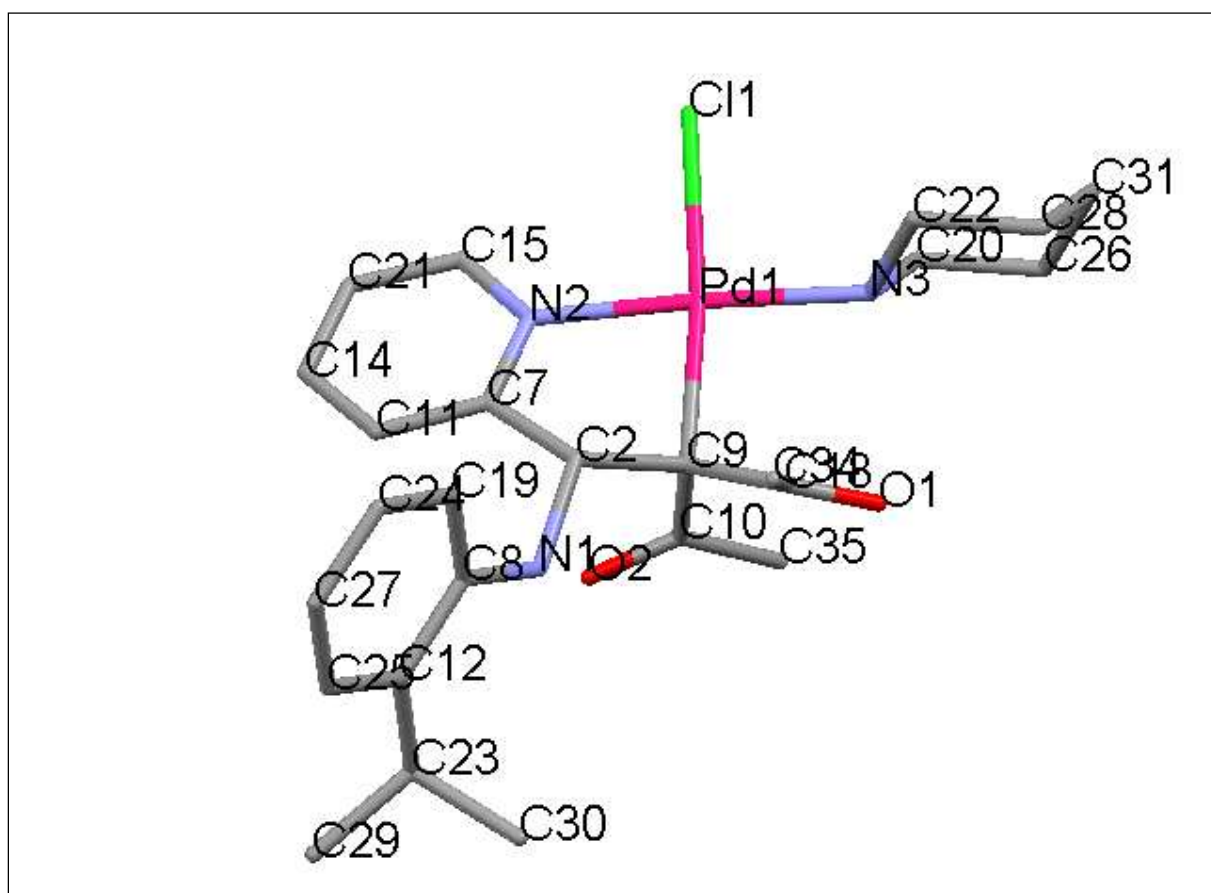


Ilustración 174: Estructura molecular del complejo **9d**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

6.11 Caracterización cristalográfica de [PdCl₂(pip)₂]

Un monocristal de [PdCl₂(pip)₂] fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio. La estructura se resolvió por métodos directos con el programa SHELXS. No se ha refinado el cristal con SHELXS.

Tabla 86. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo [PdCl₂(pip)₂]

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Pd	
Peso molecular	345.61 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Color del cristal	amarillo	
Corrección de absorción	multi-scan	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.4088 Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 6.5404 Å	$\beta = 113.64^\circ$
	c = 10.7924 Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	673.04 Å ³	
Z	2	
Densidad (calculado)	1.606 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.748 mm ⁻¹	
F(000)	348	
Tamaño del cristal	0.10 x 0.10 x 0.10 mm	
Rango de colección de datos, θ	1.78° - 24.99°	
Intervalos de los índices	-13 ≤ h ≤ 13, -8 ≤ k ≤ 8, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflexiones recogidas	7376	
Reflexiones independientes	1535	
Reflexiones con I > 2 σ	1517	
Datos / Parámetros / Restricciones	2651 / 605 / 3	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados basados en F ² de matriz completa	
Bondad de ajuste(F ²)	S = 1.287	
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0338 y wR ₂ = 0.0769	
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0332 y wR ₂ = 0.0766	
Densidad electrónica residual	0.320 y -0.281 eÅ ⁻³	

Tabla 87. Longitudes de enlace (Å) de complejo [PdCl₂(pip)₂]

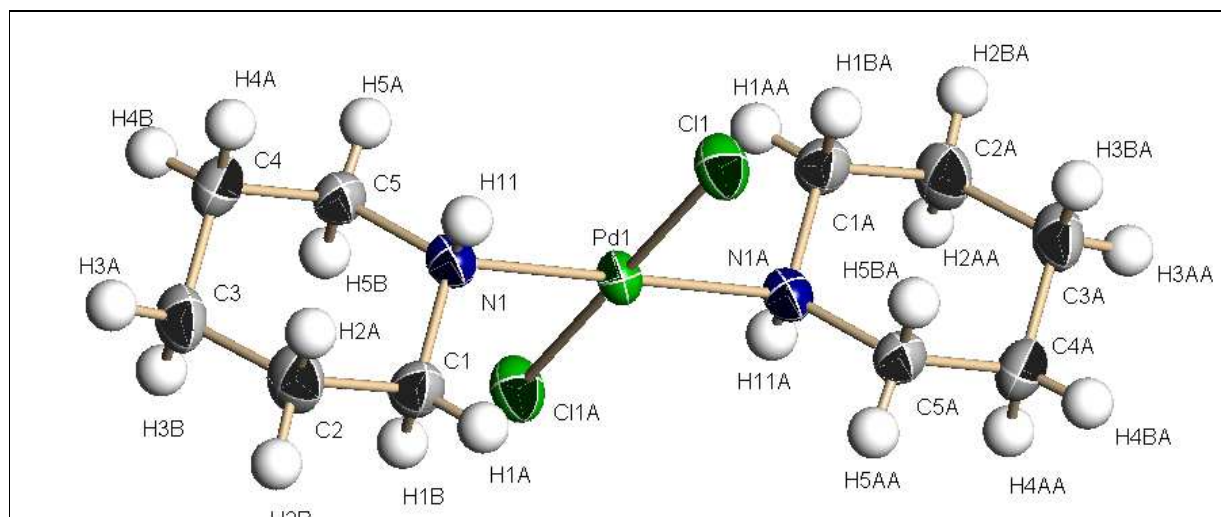
Pd1-Cl 1 2.3111 Å	N1-C1 1.4816 Å	C4-C3 1.5301 Å
Pd1-N1 2.0651 Å	N1-C5 1.4953 Å	C3-C2 1.5254 Å
Pd1-Cl 1 2.3111 Å	C1-C2 1.5272 Å	
Pd1-N1 2.0651 Å	C5-C4 1.5298 Å	

Tabla 88. Ángulos de enlace ($^{\circ}$) de complejo $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

Cl 1-Pd1-N1 86.86°	Pd1-N1-C1 110.04°	C4-C3-C2 109.52°
Cl 1-Pd1-Cl 1 180.00°	Pd1-N1-C5 113.32°	C1-C2-C3 110.96°
Cl 1-Pd1-N1 93.14°	C1-N1-C5 111.89°	
Cl 1-Pd1-N1 93.14°	N1-C1-C2 111.57°	
N1-Pd1-N1 180.00°	N1-C5-C4 111.52°	
Cl 1-Pd1-N1 86.86°	C5-C4-C3 110.37°	

Tabla 89. Ángulos de torsión ($^{\circ}$) de complejo $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$

Cl 1-Pd1-N1-C1 -109.15°	Cl 1-Pd1-N1-C5 -55.27°	Pd1-N1-C5-C4 179.15°
Cl 1-Pd1-N1-C1 70.85°	Pd1-N1-C1-C2 177.69°	C1-N1-C5-C4 55.72°
Cl 1-Pd1-N1-C5 124.73°	C5-N1-C1-C2 -55.38°	N1-C1-C2-C3 56.21°
N1-C5-C4-C3 -56.34°	C5-C4-C3-C2 56.53°	C4-C3-C2-C1 -56.52°

**Ilustración 175:** Estructura molecular del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

6.12 Caracterización cristalográfica de [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂]

Un monocristal de [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂] fue envuelto en grasa de alto vacío y montado en una fibra de vidrio. La estructura se resolvió por métodos directos con el programa SHELXS. No se ha refinado el cristal con SHELXS.

Tabla 90. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂].

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₄₀ Cl ₂ N ₄ Pd	
Peso molecular	513.88 g/mol	
Descripción del cristal	prisma	
Color del cristal	amarillo	
Corrección de absorción	multi-scan	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Tipo de radiación	MoK α	
Temperatura	298	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unidad	a = 6.9695 Å	$\alpha = 103.168^\circ$
	b = 10.2470 Å	$\beta = 96.147^\circ$
	c = 10.3014 Å	$\gamma = 102.871^\circ$
Volumen	688.63 Å ³	
Z	1	
Densidad (calculado)	2.284 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	456 mm ⁻¹	
F(000)	456.0	
Tamaño del cristal	0.10 x 0.10 x 0.10 mm	

Tabla 91. Longitudes de enlace (Å) de complejo [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂]

Pd1-Cl1 2.3164 Å	N5-C25 1.6630 Å	C14-C31 1.4470 Å
Pd1-Cl2 2.2949 Å	N6-C16 1.3213 Å	C15-C32 1.7334 Å
Pd1-N1 1.9505 Å	N6-C31 1.6738 Å	C16-C19 1.5286 Å
Pd1-N4 2.1760 Å	C1-C22 1.6242 Å	C19-C20 1.5595 Å
Pd1-N5 2.3427 Å	C3-C4 1.4831 Å	C19-C19 1.7088 Å
Pd1-N6 1.7124 Å	C3-C6 1.5382 Å	C23-C24 1.5658 Å
N1-C1 1.5153 Å	C6-C22 1.4303 Å	C24-C29 1.3817 Å
N1-C4 1.5235 Å	C7-C10 1.6092 Å	C25-C30 1.5667 Å
N4-C26 1.4884 Å	C7-C26 1.4514 Å	C29-C30 1.5529 Å
N4-C32 1.3996 Å	C10-C15 1.4821 Å	C31-C32 0.9466 Å
N5-C23 1.4520 Å	C14-C20 1.6120 Å	

Tabla 92. Ángulos de enlace (°) de complejo [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂]

Cl1-Pd1-Cl2 178.82°	Cl2-Pd1-N6 91.67°	Pd1-N1C4 117.29°
Cl1-Pd1-N1 82.73°	N1Pd1-N4 167.80°	C1N1C4 103.58°
Cl1-Pd1-N4 94.68°	N1Pd1-N5 69.33°	Pd1-N4C26 103.55°
Cl1-Pd1-N5 91.89°	N1Pd1-N6 108.43°	Pd1-N4C32 115.00°
Cl1-Pd1-N6 87.18°	N4Pd1-N5 122.77°	C26-N4C32 118.01°
Cl2-Pd1-N1 97.40°	N4Pd1-N6 59.45°	Pd1-N5C23 113.34°
Cl2-Pd1-N4 84.95°	N5Pd1-N6 177.68°	Pd1-N5C25 104.63°
Cl2-Pd1-N5 89.26°	Pd1-N1C1 116.83°	C23-N5C25 104.10°

Pd1-N6C16 119.14°	C10-C15-C32 112.10°	N4C26-C7 110.34°
Pd1-N6C31 118.60°	N6C16-C19 121.45°	C24-C29-C30 112.69°
C16-N6C31 110.10°	C16-C19-C20 107.01°	C25-C30-C29 107.51°
N1C1C22 114.99°	C16-C19-C19 81.39°°	N6C31-C14 115.60°
C4C3C6 106.38°	C19-C19-C20 154.38°	N6C31-C32 110.95°
N1C4C3 115.93°	C14-C20-C19 107.57°	C14-C31-C32 110.39°
C3C6C22 112.93°	C1C22-C6 108.65°	N4C32-C15 106.19°
C10-C7C26 114.47°	N5C23-C24 108.86°	N4C32-C31 107.10°
C7C10-C15 107.29°	C23-C24-C29 110.89°	C15-C32-C31 134.59°
C20-C14-C31 107.77°	N5C25-C30 98.62°	

Tabla 93. Ángulos de torsión (°) de complejo [PdCl₂(κ²-Pip-Pip)₂]

Cl2-Pd1-N1-C4 35.35°	N1-Pd1-N6-C31 135.34°	C3-C6-C22-C1 55.17°
N5-Pd1-N1-C4 51.03°	N4-Pd1-N6-C31 43.14°	C26-C7-C10-C15 55.58°
N6-Pd1-N1-C4 129.61°	Pd1-N1-C1-C22 177.27°	C10-C7-C26-N4 54.99°
Cl1-Pd1-N4-C26 93.25°	C4-N1-C1-C22 52.13°	C7-C10-C15-C32 51.61°
Cl2-Pd1-N4-C26 87.88°	Pd1-N1-C4-C3 169.56°	C20-C14-C31-N6 51.82°
N5-Pd1-N4-C26 2.03°	C1-N1-C4-C3 60.11°	C31-C14-C20-C19 61.91°
N6-Pd1-N4-C26 177.19°	C26-N4-C32-C15 55.11°	C20-C14-C31-C32 178.77°
Cl1-Pd1-N4-C32 36.94°	Pd1-N4-C26-C7 172.02°	C10-C15-C32-C31 170.65°
Cl2-Pd1-N4-C32 141.93°	C32-N4-C26-C7 59.63°	C10-C15-C32-N4 53.61°
N5-Pd1-N4-C32 132.22°	Pd1-N4-C32-C15 177.84°	N6-C16-C19-C19 97.27°
N6-Pd1-N4-C32 47.00°	Pd1-N4-C32-C31 33.49°	N6-C16-C19-C20 57.87°
Cl1-Pd1-N5-C23 137.98°	C26-N4-C32-C31 156.23°	C16-C19-C20-C14 60.13°
Cl2-Pd1-N5-C23 41.72°	Pd1-N5-C23-C24 177.76°	C16-C19-C19-C16 180.00°
N1-Pd1-N5-C23 56.48°	C25-N5-C23-C24 69.17°	C19-C19-C20-C14 45.90°
N4-Pd1-N5-C23 125.23°	C23-N5-C25-C30 73.15°	C20-C19-C19-C16 68.36°
Cl1-Pd1-N5-C25 109.27°	Pd1-N5-C25-C30 167.66°	C20-C19-C19-C20 180.00°
Cl2-Pd1-N5-C25 71.04°	Pd1-N6-C16-C19 172.60°	C16-C19-C19-C20 68.36°
N1-Pd1-N5-C25 169.24°	Pd1-N6-C31-C32 47.53°	N5-C23-C24-C29 60.43°
N4-Pd1-N5-C25 12.47°	C16-N6-C31-C32 170.27°	C23-C24-C29-C30 54.23°
Cl1-Pd1-N6-C16 84.80°	C31-N6-C16-C19 45.43°	N5-C25-C30-C29 66.82°
Cl2-Pd1-N6-C16 94.94°	Pd1-N6-C31-C14 174.20°	C24-C29-C30-C25 63.25°
N1-Pd1-N6-C16 3.43°	C16-N6-C31-C14 43.60°	N6-C31-C32-C15 135.03°
N4-Pd1-N6-C16 178.08°	N1-C1-C22-C6 53.96°	C14-C31-C32-N4 129.94°
Cl1-Pd1-N6-C31 53.97°	C6-C3-C4-N1 63.76°	C14-C31-C32-C15 5.54°
Cl2-Pd1-N6-C31 126.29°	C4-C3-C6-C22 60.51°	N6-C31-C32-N4 0.44°

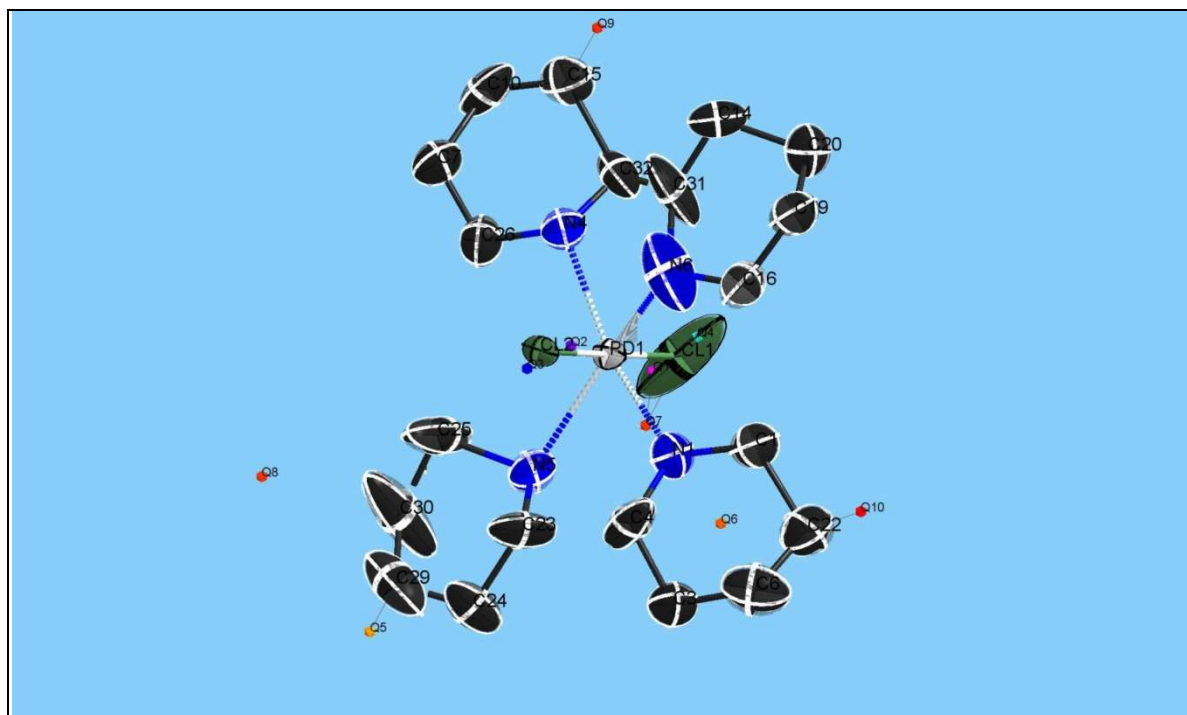


Ilustración 176: Estructura molecular del complejo $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$ Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

7 Conclusiones

En la primera parte de este trabajo se observó la reactividad de iminas coordinadas a paladio frente a ataques nucleofílicos con NaBH_4 .

La intención de usar métodos establecidos de la química orgánica para la reducción de un enlace imina daban los resultados esperados aunque la conversión no era tan alta como se hubiera deseado para los propósitos del trabajo. Los mejores resultados para los complejos **2** se han obtenido en medio básico con un exceso de NaBH_4 , a temperatura ambiente y 10 min de reacción en atmósfera oxidante. Con mayor tiempo de reacción se observa la formación de complejos binucleares con amiduro puente. Sin la presencia de base los complejos **2** se descompusieron al reaccionar con borohidruro de sodio, observándose la presencia de $\text{Pd}(0)$ y la descomposición del complejo.

Todos los experimentos en los que se estudia la reacción de los complejos $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')][\text{BF}_4]$, **3**, y NaBH_4 mostraban fundamentalmente material de partida. Mejorar la solubilidad de los complejos de paladio-imina mediante la presencia ligandos auxiliares que incrementen su solubilidad en disolventes habituales no produce tampoco efectos de interés para nuestro fines.

Los experimentos entre los complejos **4**, $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{NN}')]]$ presentan un comportamiento diferente a los complejos **2**, $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]]$. La solubilidad es mayor en disolventes orgánicos convencionales y el paladio(II) de una gran parte de la mezcla reactiva no se reduce a paladio(0). Pero en ninguno de los experimentos ha tenido lugar la reacción deseada, es a decir un ataque nucleofílico con NaBH_4 obteniéndose únicamente material de partida.

A modo de resumen, por lo que respecta a la reducción del enlace imínico con borohidruro de sodio se puede decir que los mejores resultados se obtienen en una reacción rápida con un complejo **2**, $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]]$ y la adición de $\text{NaOH}/\text{NaBH}_4$, resultando una reacción no muy limpia en la que se encuentra el complejo con el esperado ligando piridina-amina o un complejo binuclear con puentes amiduro.

En la segunda parte de este trabajo se examinaba la reactividad de iminas coordinadas a paladio frente a ataques nucleofílicos con acetona, acetilacetato y dimetilacetilacetato. Durante una reacción entre $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]]$ con TlBF_4 y $\text{Tl}(\text{acac})$ en relación molar 1:2:2 respectivamente y utilizando como disolvente acetona se observa la transformación del enlace imina a amina en un proceso que se puede describir como una “hidro-acetonilación” del enlace doble $\text{C}=\text{N}$. Con varios experimentos RMN ^1H , COSY, NOESY, NMR ^{13}C , HMQC y HMBC se pudo aclarar la estructura del complejo a pesar de no haber obtenido cristales adecuados para difracción de rayos X.

La “hidro-acetonilación” se ha observado en los complejos **5a**, **5b**, **5d**, **5f** y **5g**. Experimentos con el complejo **5h** no llevaron a los resultados observados. Como mecanismo se propone una reacción aldólica con activación C-H mediante interacción con el paladio resultando en la adición de una molécula de acetona al enlace imina convirtiendo la imina en una amina en concordancia con una reacción parecida descrita por Farrington y Jones.⁹⁴

Se ha observado un ataque nucleofílico de acetilacetato sobre el átomo de carbonílico de la imina en los complejos **2a**, **2b**, **2f**, **2h**. Este ataque muestra cierta dependencia de la naturaleza estérica del ligando y la carga iónica del complejo, siendo más fácil en los complejos catiónicos que en complejos neutros. Esta reacción puede ser tenida en cuenta para comprender la degradación del catalizador (en el que alguno de los ligandos coordinados al

metal es una imina) en procesos en los que están involucrados reactivos nucleófilos. En esta reacción, se observó la formación de un nuevo enlace C-C. Además, los complejos obtenidos muestran las dos formas de coordinación de los β -dicetonatos (O, O-acac) y (γ -acac). El mecanismo para la formación de estos complejos pasa por una migración 1,3 C-N de un protón. Aunque pueden ser propuestas otras opciones, estas opciones incluyen protones menos ácidos y pasar por las vías de mayor energía como se ha comprobado por medio de cálculos mecanocuánticos. La eliminación del metal central abriría la posibilidad de diseñar una rota catalítica para obtener estas especies.

En caso de la presencia de impedimento estérico como en los complejos **2b**, **2c**, **2d**, **2g** y **2h** no se observa esta reacción directa. Para obtener los complejos **6b**, **6c**, **6d**, **6g** y **6h** fue necesario sintetizar, previamente, los compuestos correspondientes (con un complejo catiónico de paladio al que se coordina el ligando piridina-imina y un ligando acetilacetato) **3b**, **3c**, **3d**, **3g** y **3h**. Los compuestos **3** se convirtieron en presencia de un exceso de KtBuO y acacH sin problemas en los complejos **6**. Para los complejos **4** se observa la misma reacción en caso de **4b**, **4c** y **4f** aunque los rendimientos no eran tan altos como en caso de complejos **2** y **3**. Como mecanismo se propone una reorganización de cuatro pasos consecutivos sin posibilidad de aislamiento de los intermedios. El mecanismo propuesto con la ayuda de cálculos DFT. La estructura final de estos complejos fue confirmada definitivamente mediante difracción Rayos X de monocristales.

Se han realizado experimentos con complejos P-N dadores de forma $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-PN})\text{-R}]$ con restos R = *p*-tolilo, C₆H₄-4-COOH para ver si es posible a transferir los resultados obtenidos en casos anteriores a otros complejos. Los resultados muestran que es posible sintetizar compuestos parecidos si no existe impedimento estérico. La estructura definitiva de complejos **7** fue confirmada con varios experimentos RMN ¹H, COSY, NOESY, NMR ¹³C, HMQC, HMBC y por difracción de Rayos X.

Se exploró la posibilidad de extender este resultado utilizando otras bases y otros agentes nucleofílicos. Aunque las reacciones entre los complejos **2**, **3** y hexafluoroacetilacetato o benzoilacetato no llevaron a resultados satisfactorios se encontró que utilizando piperidina como base y dimetilmalonato como agente nucleófilo se obtenían resultados parecidos a los encontrados en los complejos **6** descritos anteriormente. Los compuestos $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')]$, **2**, y $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NN}')][\text{BF}_4]$, **3**, con un exceso de piperidina y malonato de dimetilo dan una reacción similar a la comentada anteriormente, de ataque nucleofílico sobre el doble enlace C=N con posterior reorganización resultando en un compuesto organometálico, **8** (con malonato de dimetilo) o **9** (con acetilacetona). En el producto final se observa la coordinación de una molécula de piperidina. Como mecanismo se propone el mecanismo descrito anteriormente para los complejos **6**.

La reactividad observada para el dimetilmalonato, y en presencia de piperidina como base, frente a los compuestos **2** y **3** no es reproducible utilizando KtBuO como base. En esta reacción se observa la descomposición de los complejos de partida **2** y **3**.

Como productos secundarios de los experimentos con piperidina se observa la precipitación de dos compuestos de Pd-piperidina diferentes, $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$, que fueron caracterizados con ayuda de RMN y rayos X. En presencia de 2,4-pentanodiona se forma el compuesto $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-Pip-Pip})_2]$, en ausencia de 2,4-pentanodiona se forma el compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{pip})_2]$. Aunque esos complejos no forman parte del objetivo central de esta tesis se hizo una caracterización de ambos compuestos con varios experimentos RMN ¹H,

COSY, NOESY, NMR ^{13}C , HMQC, HMBC y por difracción de Rayos X de monocristal, permitiendo conocer la estructura final de ambas especies.

En la tercera parte se observaba la adición de un grupo metilo a complejo **3f**, usando como reactivo el CH_3NO_2 formando complejo **12f**. Para comparar los resultados se sintetizó el complejo **12f** mediante procedimientos tradicionales de Química Inorgánica.

En otro experimento se llevó a cabo la metilación de un imina coordinada a paladio en el complejo **4a** y utilizando MeLi como reactivo nucleofílico. Aunque sobre el papel era posible la sustitución del ligando cloruro por metilo para llegar a un dimetil paladio complejo como reacción competitiva a la que se planteaba en el trabajo, el resultado final fue el ataque nucleofílico sobre el carbono imínico de la imina coordinada.

8 Bibliografía

- ¹ Espinet P., García-Herbosa G., Herrero F. J., Jeannin Y., Philoche-Levisalles M., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4207-4211
- ² Espinet P., García-Herbosa G., Ramos J. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 2931-2933
- ³ Carbayo A., Cuevas J. V., García-Herbosa G., García-Granda S., Miguel D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *9*, 2361-2363
- ⁴ Espinet P., Alonso, M. Y., García-Herbosa G., Ramos J. M., Jeanin Y., Philochelevisalles M., *Inorganic Chemistry*, **1992**, *31*, 2501-2507.
- ⁵ Cuevas J. V., García-Herbosa G., Muñoz A., García Granda S., Miguel D., *Organometallics*, **1997**, *16*, 2220-2222
- ⁶ del Campo O., Síntesis y caracterización de complejos de paladio (II) con ligandos (2-difenilfosfanil-cenciliden)-anilina, Tesis doctoral, Universidad de Burgos, **2009**
- ⁷ Harrowfield J. M., Sargeson A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1514-1520
- ⁸ Stark G. A., Gladysz J. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *269*, 167-180
- ⁹ Stark G. A., Arif A. M., Gladysz J. A., *Organometallics*, **1994**, *13*, 4523-4530
- ¹⁰ Martin G. C., Boncella J. M., Wucherer E. J., *Organometallics*, **1991**, *10*, 2804-2811
- ¹¹ Martin G. C., Boncella J. M., *Organometallics*, **1989**, *8*, 2968-2970
- ¹² Wilson-Coutts S. M., Browne J. M. W., Marsh L. C., Polson M. I. J., Hartshorn R. M., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 1591-1596
- ¹³ Arnaiz A. M., Carbayo A., Cuevas J. V., Diez V., Garcia-Herbosa G., Gonzalez R., Martinez A., Muñoz A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4637-4644
- ¹⁴ Gómez J., García-Herbosa G., Cuevas J. V., Arnáiz A., Carbayo A., Muñoz A., Falvello L., Fanwick P. E., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45* (6), 2483-2493
- ¹⁵ Cuevas J.V., Garcia-Herbosa G., *Inorganic Chemistry Communications*, **1998**, (1), 372-374
- ¹⁶ Cuevas J. V., and Garcia-Herbosa G., *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 372-374
- ¹⁷ Gomez J., Garcia-Herbosa G., Cuevas J. V., Arnaiz A., Carbayo A., Muñoz A., Falvello L. and Fanwick P. E., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2483-2493
- ¹⁸ Diez Gómez V., Síntesis y reactividad de complejos de paladio (II) y platino(II) con ligandos amina desprotonables, Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, **2003**
- ¹⁹ Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J. and Binder M., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, *25*, 969-975
- ²⁰ <http://www.psa-peugeot-citroen.com/modules/pac/espagnol/parent.swf>, fecha de descarga 20. 10. 2009
- ²¹ Schlesinger H. I., Brown H. C., Finholt A. E., Gilbreath J. R., Hoekstra H. R., Hyde E. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*(1), 215-219
- ²² <http://www.h2data.de/>, descargado el 10/09/2012
- ²³ Eidinoff M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 2072-2073
- ²⁴ Gentile P. S., Cefola M., Celiano A. V., *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67*, 1083-1086
- ²⁵ Hill J. O., Irving R. J., *J. Chem. Soc. A-Inorg. Phys. Theor.*, **1969**, 2759-2761
- ²⁶ Bug T., Mayr, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12980-12986
- ²⁷ Gupta K. C., Suta, A. K., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1420-1450
- ²⁸ Gupta K. C., Sutar A. K., Lin C., *C. Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 1926-1946
- ²⁹ Helmchen, G., Kazmaier, U., Förster, S., *Catalytic asymmetric synthesis*, J. Wiley & Sons Inc., New York, **2010**, 497-642
- ³⁰ Bonnet L. G., Douthwaite R. E., *Organometallics*, **2003**, *22*, 4187-4189
- ³¹ Motoyama Y., Mikami Y., Kawakami H., Aoki K., Nishiyama H. *Organometallics*, **1999**, *18*, 3584-3588
- ³² Golisz S. R., Hazari N., Labinger J. A., Bercaw J. E., *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8441-8443
- ³³ Harrowfield J. M., Sargeson A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1514-1520
- ³⁴ Harrowfield J. M., Sargeson A. M., Whimp P. O., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1792-1800
- ³⁵ Olivier J.-H., Harrowfield J., Ziessel R., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11176-11188
- ³⁶ Lewis J., Long R. F., Oldham C., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6740 - 6747
- ³⁷ Fackler jun. J. P., *J. Prog. Inorg. Chem.*, **1966**, *7*, 361-425
- ³⁸ Bullen G. T., *Nature*, **1956**, *177*, 537-538
- ³⁹ Cotton F. A., Elder R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2294-2295
- ⁴⁰ Baba S., Ogura T., Kawaguchi S., *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **1971**, *7*(12), 1195-1198
- ⁴¹ Baba S., Ogura T., Kawaguchi S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, *47*, 665-668
- ⁴² Kurokawa T., Miki K., Tanaka N., Kasai N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 45-47
- ⁴³ Okeya S., Nakamura Y., Kawaguchi S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 1460-1466
- ⁴⁴ Kurosawa H., Asada N., *Tetrahedron Letters*, **1979**, 255-256.
- ⁴⁵ Golding B. T., Harrowfield J. MacB., Robertson G.B., Sargeson A. M., Whimp P. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3691-3692

- ⁴⁶ Golding B. T., Harrowfield J. MacB., Sargeson A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3003-3004.
- ⁴⁷ Navarro O., Marion, N., Scott N. M., Gonzalez J., Amoroso D., Bell A., Nolan S. P. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 9716-9722
- ⁴⁸ De Pascali S. A., Papadia P., Ciccicarese A., Pacifico C., Fanizzi F. P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *4*, 788-796
- ⁴⁹ Cheng J. K., Li Z. J., Chen Y. B., Qin Y. Y., Kang Y., Wen Y. H., Yao Y. G., *Chin. J. Struct. Chem.*, **2003**, *22*, 43-46
- ⁵⁰ Muscella A., Calabriso N., Vetrugno C., Fanizzi F. P., De Pascali S. A., Storelli C., Marsigliante S., *Biochem. Pharmacol.*, **2011**, *81*, 91-103
- ⁵¹ Muscella A., Calabriso N., Vetrugno C., Urso L., Fanizzi F. P., De Pascali S. A., Marsigliante S., *Br. J. Pharmacol.*, **2010**, *160*(6), 1362-1377
- ⁵² Crispini A., Pucci D., Aiello I., Ghedini M., *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 219-223
- ⁵³ Inoue I., Shindo M., Koga K., Kanai M., Tomioka K., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, *6*(10), 2527-2533
- ⁵⁴ Cogan D. A., Guangcheng L., Ellmann J., *Tetrahedron*, **1999**, *55*(29), 8883-8904
- ⁵⁵ Yanada R., Negoro N., Okaniwa M., Ibuka T., *Tetrahedron*, **1999**, *55*(49), 13947-13956
- ⁵⁶ Kizirian J.-C., Cabello N., Pinchard L., Caille J.-C., Alexakis A., *Tetrahedron*, **2005**, *61*(37), 8939-8946
- ⁵⁷ Collman J. P., Hegedus L. S., Norton J. R., Finke R. G., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, **1987**, Chapter 7.
- ⁵⁸ Bendahl L., Hammershoi A., Jensen D.K., Larsen S., Riisager A., Sargeson A.M., Sorensen H.O., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3054-3064
- ⁵⁹ Butler P.A., Crane C.G., Golding B.T., Hammershoi A., Hockless D.C., Petersen T.B., Sargeson A.M., Ware D.C. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 318-321
- ⁶⁰ Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414-6415
- ⁶¹ Killian C. M., Johnson L. K., Brookhart M., *Organometallics*, **1997**, *16*, 2005
- ⁶² Diez V., Cuevas J. V., Garcia Herbosa G., Aullon G., Charmant J. P. H., Carbayo A., Muñoz A. N., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 568-577
- ⁶³ Lugovkin B. P., Khim Geterotsikl. Soedin., *Sb. 1: Azotsoderzhashchie Geterotsikly*, ed. S. Hillers, Izd. Zinatne, Riga, **1967**, 224-226
- ⁶⁴ Miyano S., Abe N., Abe A., *Chem. and Pharm. Bull.*, **1970**, *18*(8), 611.
- ⁶⁵ Vollhardt P., Schore N., *Organic Chemistry, 6th Edition*, **2011**, 797
- ⁶⁶ Cloete J., Mapolie S. F., *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, *243*, 221-225
- ⁶⁷ Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinated Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 6th Edition, **2009**
- ⁶⁸ Constable E.C., *Metals and Ligand Reactivity*, **1995**, 24
- ⁶⁹ Drew D., Doyle J. R., *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 346-349
- ⁷⁰ Anderson G. K., Lin M., *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 60-63
- ⁷¹ Arnaiz A., Garcia-Herbosa G., Cuevas J. V., Lavastre O., Hillairet C., Toupet L. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 1200-1214
- ⁷² Benito J. M., de Jesus E., de la Mata F. J., Flores J. C., Gómez R. *Organometallics*, **2006**, *25*, 3045-3055
- ⁷³ Laine T. V., Klinga M., Leskela M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 959-964
- ⁷⁴ Chatt J., Vallarino L. M., Venanzij L. M., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3413-3416
- ⁷⁵ Constable E.C., *Metals and Ligand Reactivity*, **1995**, 26
- ⁷⁶ Jedlicka B., Rülke R., Weissensteiner W., Fernandés-Galan R., Jalón F., Manzano B. R., Rodríguez de la Fuente J., Veldman N., Kooijman H., Spek A. L., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 97-110
- ⁷⁷ Laine T. V., Piironen U., Lappalainen K., Klinga M., Aitola E., Leskelä M., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*(2), 112-124.
- ⁷⁸ van der Poel H., van Koten G., Vrieze K., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1145
- ⁷⁹ Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinated Compounds - Part A*, John Wiley & Sons, 6th Edition, **2009**, 213.
- ⁸⁰ Haenel M. W., Narangerel J., Richter U.-B., Rufinska A., *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1061-1066
- ⁸¹ Zeynizadeh B., Zahmatkesh K., *J. Chin. Chem. Soc.*, **2003**, *50*, 267-271
- ⁸² Satoh T., Suzuki S., Suzuki Y., Miyaji Y., Imai Z., *Tetrahed. Lett.*, **1969**, 4555-4558
- ⁸³ Werner A., *Ber.* **1901**, *34*, 258
- ⁸⁴ Nakamoto K., Udovich C., Takemoto J., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 3973-3976:
- ⁸⁵ Sánchez G., Sanmartín A., García J., López G., *Transition Met. Chem.*, **1997**, *22*, 545-548
- ⁸⁶ Gillard R. D., Silver H. G., Wood J. L., *Spectrochim. Acta*, **1964**, *20*, 63
- ⁸⁷ Clark G. R., Palenik G. J., *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*(12), 2754-2760
- ⁸⁸ Xin T., Richard G., Pörschke K.-R., *Organometallics*, **2006**, *25*, 5854-5862
- ⁸⁹ Rülke R. E., Ernsting J. M., Spek A. L., Elsevier C. J., van Leeuwen P.W.N.M., Vrieze K. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5769-5778.

- ⁹⁰ Rülke R. E., Delis J.G.P., Groot A.M., Elsevier C.J., van Leeuwen P.W.N.M., Vrieze K., Goubitz K., Schenk H., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *508*, 109-120
- ⁹¹ Meneghetti, S. P., *Organometallics.*, **1999**, *18*, 2734-2737
- ⁹² Tang Z., Yang Z.-H., Chen X.-H., Cun L.-F., Mi A.-Q., Jiang Y.-Z., Gong L.-Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9285-9289.
- ⁹³ <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/aldol-addition.shtml>, descargado el 27/01/2013
- ⁹⁴ Farrington D.J., Jones J. G., *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, (6), 575-576
- ⁹⁵ http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pka_table.pdf, descargado el 29/02/2012
- ⁹⁶ <http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm>, descargado el 29/02/2012
- ⁹⁷ Barone C.R., de Pinto S., Maresca L., Natile G., Pacifico C., Activation of ketones by electrophilic metal complexes: Synthesis of some ketonyl platinum(II) complexes and X-ray crystal structure of PtCl{CH₂C(O)CH₃} (1,10-phenanthroline) center dot 1/2Y (Y = H₂O or CH₂Cl₂), *Inorg Chim Acta*, **2012**, *383*, 13-19.
- ⁹⁸ Tkacha V. S., Suslova D.S., Kurat'evab N. V., Bykova M. V., Belovaa M.V., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2011**, *37(10)*, 752-756
- ⁹⁹ Horike M., Kai Y., Yasuoka N., Kasai N., *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *86*, 269
- ¹⁰⁰ Horike M., Kai Y., Yasuoka N., Kasai N., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *72*, 441-451
- ¹⁰¹ Reddy K. R., Tsai W.-W., Surekha K., Lee G.-H., Peng S.-M., Chen J.-T., Liu S.-T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1776-1782
- ¹⁰² Riedel E., *Anorganische Chemie*, 8. Auflage, Walter de Gruyter, **2011**, 123
- ¹⁰³ Doherty S., Knight J., Scanlab T. H., Elsegood M. R. J., Clegg, W., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *650*, 231 - 248
- ¹⁰⁴ Billson T.S., Crane J.D., Foster D., Russell C.S.L., Sinn E., Teat, Y., *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 476-478
- ¹⁰⁵ Mercury 2.4 (Build RC5), Copyright CCDC 2001-2010, de la página web: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>, descargado el 31/10/2010 08:32:12.
- ¹⁰⁶ <http://sites.google.com/site/miller00828/in/solvent-polarity-table>, descargado el 11 de diciembre de 2011, 11.58.
- ¹⁰⁷ Sprake J. M., Watson K. D., *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1*, **1976**, 5-8.
- ¹⁰⁸ Qaseer H. A., El-Qisairi A. K., Zaghal M. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 343-348
- ¹⁰⁹ Barder T. E., Buchwald S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12003-12010
- ¹¹⁰ Barloy L., Gauvin R. M., Osborn J. A., Sizun C., Graff R., Kyritsakas N., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1699-1707
- ¹¹¹ Carbayo A., Cuevas J. V., Garcia-Herbosa G., Garcia-Granda S., Miguel D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2361-2363
- ¹¹² Cross W. B., Daly C. G., Ackerman R. L., George I. R., Singh K., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 495-505
- ¹¹³ Hanley P. S., Markovic D., Hartwig J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6302-6303
- ¹¹⁴ Huang M. H., Liang L. C., *Organometallics*, **2004**, *23*, 2813-2816
- ¹¹⁵ Liang L. C., Chien P. S., Huang M. H., *Organometallics*, **2005**, *24*, 353-357
- ¹¹⁶ Pascu S. I., Anderson G. D. W., Green M. L. H., Green J. C., Rees N. H., Cowley A. R., *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3677-3692
- ¹¹⁷ Peters J. C., Harkins S. B., Brown S. D., Day M. W., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5083-5091
- ¹¹⁸ Sie M. H., Hsieh Y. H., Tsai Y. H., Wu J. R., Chen S. J., Kumar P. V., Lii J. H., Lee H. M., *Organometallics*, **2010**, *29*, 6473-6481
- ¹¹⁹ Song D. T., Morris R. H., *Organometallics*, **2004**, *23*, 4406-4413
- ¹²⁰ Storch J., Cermak J., Posta M., Sykora J., Cisarova I., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3029-3034
- ¹²¹ Storch J., Cermak J., Vojtisek P., Cisarova J., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357 (14)*, 4165-4171
- ¹²² Stradiotto M., Hesp K. D., Lundgren R., *J. Angew. Chem.Int. Ed.*, **2010**, *49*, 494-512
- ¹²³ Casares J. A., Espinet P., Salas, G. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 4843-4853
- ¹²⁴ Gossage R. A., Jenkins H. A., Jones N. D., Jones R. C., Yates B. F. *Dalton Trans.*, **2008**, 3115-3122
- ¹²⁵ Del Campo O., Carbayo A., Cuevas J.V., García-Herbosa G., Muñoz A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2254-2260
- ¹²⁶ Widenhofer R. A., Zhong H. A., Buchwald S. L., *Organometallics*, **1996**, *15*, 2745-2754
- ¹²⁷ Widenhofer R. A., Buchwald S. L., *Organometallics*, **1996**, *15*, 2755-2763
- ¹²⁸ Karami K., *J. Coord. Chem.*, **2008**, *61(16)*, 2584-2589
- ¹²⁹ Davis R., Durrant J.L.A., Rowland C.C., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, 119-133
- ¹³⁰ Tarantelli T., Furlani C., *J. Chem. Soc. A.*, **1971**, *0*, 1213-1217
- ¹³¹ Chatt J., Venanzi L.M., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2351-2356
- ¹³² Espinet P., García G., Herrero F. J., Jeannin Y., Philoche-Levisalles M., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28(23)*, 4207-4211

- ¹³³ Shaffer A. R., Schmidt J. A. R., *Organometallics*, **2009**, 28(8), 2494-2504
- ¹³⁴ Sabouncheia S. J., Karamia K., *Phosphorous, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2007**, 182 (11), 2719-2729
- ¹³⁵ SDBS = Spectral Database for Organic Compounds, <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/>, fecha de descarga: 02.12.2010.
- ¹³⁶ <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA190&sdbno=1359>, descargado 05.11.2012.
- ¹³⁷ Wiberg N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, **2007**, 1722-1743
- ¹³⁸ Gray L.R., Gulliver D.J., Levason W., Webster M., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 133
- ¹³⁹ Bardi R., Piazzesi A.M., Sindellari L., *Eur.Cryst.Meeting*, **1980**, 6, 293
- ¹⁴⁰ Stephen E., Blake A.J., Carter E., Collison D., Davies E.S., Edge R., Lewis W., Murphy D.M., Wilson C., Gould R.O., Holder A.J., McMaster J., Schroder M., *Inorg.Chem.*, **2012**, 51, 1450
- ¹⁴¹ Bartczak T.J., *Acta Crystallogr. Sect.A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Crystallogr.*, **1978**, 34, 127
- ¹⁴² Dunbar K.R., Sun J.-S., *Chem.Commun.*, **1994**, 2387
- ¹⁴³ Sun J.-S., Uzelmeier C.E., Ward D.L., Dunbar K.R., *Polyhedron*, **1998**, 17, 2049
- ¹⁴⁴ Hao L., Mu C., Wang R. *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online*, **2008**, 64, 896
- ¹⁴⁵ Wagler J., Brendler E. *Angew. Chem., Int.Ed.*, **2010**, 49, 624
- ¹⁴⁶ ShelXle - A cute graphical user interface for SHELXL, descargado fecha 01.12.2012, página web: <http://ewald.ac.chemie.uni-goettingen.de/shelx/eingabe.php>
- ¹⁴⁷ NMR-Methoden zur chiralen Erkennung, Universität Hannover, descargado fecha 13.12.2011, página web: "http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=chirale%20molek%C3%BCle%20nmr&source=web&cd=4&ved=0CdcQFjAD&url=http%3A%2F%2Fwww.akoci.uni-hannover.de%2Fak-duddeck%2Fpdf%2Fpdf-im%2FIM2_NMR-12_Chirale%2520Erkennung.pdf&ei=XfzpTvWhLYrIsgaZ6fWrBw&usg=AFQjCNF_42eFqnsCdpGMTnuWIBhCybVUG&sig2=oPSVYcIks62z-aEiJzXshQ&cad=rja"
- ¹⁴⁸ Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652
- ¹⁴⁹ Lee C. T., Yang W. T., Parr R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789
- ¹⁵⁰ Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Yengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., González C., Pople J. A., Revision C.02 ed., Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- ¹⁵¹ Hay P. J., Wadt W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299-310
- ¹⁵² Ehlers A. W., Bohme M., Dapprich S., Gobbi A., Hollwarth A., Jonas V., Kohler K. F., Stegmann R., Veldkamp A., Frenking G. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208, 111-114
- ¹⁵³ Hariharan P. C., Pople J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213-222
- ¹⁵⁴ González C., Schlegel H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154-2161
- ¹⁵⁵ Rülke R. E., Ernsting J. M., Spek A.L., Elsevier C. J., van Leeuwen P.W.N.M., Vrieze K., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5769.
- ¹⁵⁶ SMART *diffractometer control software*, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, 2000.
- ¹⁵⁷ SAINT *integration software*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 2000.
- ¹⁵⁸ Sheldrick, G. M. *SADABS*, A program for absorption correction with the Siemens SMART system, University of Göttingen; Germany, 2001.
- ¹⁵⁹ *SHELXTL program system version 6.1*; Bruker Analytical X-ray Instruments Inc. Madison, WI, 2000.
- ¹⁶⁰ *International Tables for Crystallography, Vol. C.*, Kluwer: Dordrecht, 1992