



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

**ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES  
DÉBILES PRESENTES EN SÓLIDO Y EN  
DISOLUCIÓN EN COMPLEJOS DE PALADIO  
Y PLATINO**

**TESIS DOCTORAL**

María Abigail Martínez Tejero

2005



Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos por Doña María Abigail Martínez Tejero para optar al grado de Doctor en Química por la Universidad de Burgos.

Burgos, noviembre de 2005



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

INFORMA:

Que habiéndose recibido en este Departamento la memoria presentada por la Licenciada María Abigail Martínez Tejero titulada “ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DÉBILES PRESENTES EN SÓLIDO Y EN DISOLUCIÓN EN COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO” dirigida por los Doctores Gabriel García Herbosa y María Asunción Muñoz Santamaría, con la que opta al grado de Doctor, y no habiéndose presentado ninguna objeción por parte de los miembros del Consejo de este Departamento, extiende por la presente el preceptivo informe favorable, a fin de que prosiga su trámite ante la comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos.

Burgos, noviembre de 2005

Fdo. Francisco Javier Arnáiz García

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



MARÍA ASUNCIÓN MUÑOZ SANTAMARÍA, Profesora Ayudante Doctor de Química Inorgánica, y GABRIEL GARCÍA HERBOSA, Profesor Titular de Química Inorgánica, del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada "ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DÉBILES PRESENTES EN SÓLIDO Y EN DISOLUCIÓN EN COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO", ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos bajo nuestra dirección, por la licenciada María Abigail Martínez Tejero y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, noviembre de 2005.

Fdo: María Asunción Muñoz Santamaría      Fdo: Gabriel García Herbosa



Deseo expresar mi agradecimiento:

al Dr. Gabriel García Herbosa, director de este trabajo por permitirme formar parte de su grupo de investigación,

a la Dra. M<sup>a</sup> Asunción Muñoz, por su apoyo, su dedicación, y sobre todo por no perder nunca la ilusión por este trabajo,

a mis compañeros del Área de Química Inorgánica, y muy especialmente a Arancha, José y Gustavo,

a los Drs. Virginia Diez y Jacinto Delgado del SCAI, por lo que nos facilitan la vida a los investigadores de la UBU,

al Dr. Saturnino Ibeas del Área de Química Física, por tener siempre abierto su laboratorio para cualquier tipo de ayuda o colaboración,

al Pr. Dixneuf y al Dr. Lapinte de la Universidad de Rennes I, por su acogida durante mi estancia en su laboratorio,

y por último, al Dr. Juan Casares del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid,

y por supuesto:

A mi hermana Eva,

A Javi y a mis amigos, y de manera muy especial a Lau y a Jose.



A mis padres.



# ÍNDICE

Prólogo	xviii
Objetivos iniciales	xix
Abreviaturas y acrónimos empleados	xx
Lista de compuestos	xxii
<b>A. Introducción</b>	<b>A 1</b>
A.1 Interacciones no covalentes	A 3
A.1.1. Enlaces de hidrógeno	A 4
A.1.1.1. Clasificación de los enlaces de hidrógeno	A 5
A.1.2. Interacciones entre anillos aromáticos	A 6
A.1.2.1. Naturaleza de las interacciones entre anillos aromáticos	A 7
A.1.2.2. Medida de las interacciones $\pi$ - $\pi$	A 10
A.1.2.3. Interacciones $\pi$ - $\pi$ en complejos metálicos	A 11
A.1.3. Interacciones CH- $\pi$	A 11
A.1.3.1. Interacciones CH- $\pi$ en complejos metálicos	A 12
A.2. Ciclopaladación de hidrazonas	A 13
A.2.1. La reacción de ciclopaladación	A 13
A.2.2. Posibilidades de ciclopaladación de hidrazonas	A 15
A.3. Complejos de paladio(II) con triazenuros como ligando	A 17
A.3.1. Los triazenuros como ligando	A 17
A.3.2. Complejos de paladio(II) con triazenuros 1,3-disustituidos	A 18
A.4. Complejos de paladio (II) con amidinatos como ligando	A 22
A.4.1. Los amidinatos 1,3-disustituidos como ligando	A 22
A.4.2. Complejos de paladio(II) con amidinatos como ligando	A 23
A.5. Complejos de paladio(II) con amidatos como ligando	A 25
A.5.1. Los amidatos secundarios como ligando	A 25
A.5.2. Complejos de Pd(II) con amidatos como ligando	A 26
<b>B. Discusión de Resultados</b>	<b>B 1</b>
B.1. Complejos mononucleares de paladio con los ligandos 2-acetilpiridinafenilhidrazonato y 2-acetilpiridinametilfenilhidrazonato	B 3
B.1.0. Preparación de los ligandos hidrazona.	B 4
B.1.1. Complejos mononucleares con los ligandos hidrazona ortometalados	B 4
B.1.1.1. Estructura de RX de [Pd(APFH)Cl] ( <b>1a</b> )	B 4
B.1.1.2. Complejo [Pd(APMeFH)Cl] ( <b>2b</b> )	B 7
B.1.1.3. Complejos con el ligando 2,6-dimetilpiridina	B 11
B.1.1.3.a. Síntesis y caracterización de ( <b>3</b> ) y ( <b>4</b> )	B 11
B.1.1.3.b. Comportamiento dinámico en disolución de ( <b>4</b> )	B 12
B.1.1.4. Complejos mononucleares con ligandos fósforo dadores	B 13
B.1.1.4.a. Síntesis y caracterización de [Pd(APFH)(PMe <sub>2</sub> Ph)][BF <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> ) y [Pd(APFH)(PMePh <sub>2</sub> )][BF <sub>4</sub> ] ( <b>8</b> )	B 13

B.1.1.4.b. Estudio de la desprotonación de los complejos <b>(5)</b> y <b>(8)</b>	B 14
B.1.1.5.b.1. Reacción de formación de <b>(6)</b>	B 14
B.1.1.5.b.2. Reacción de formación de <b>(9)</b>	B 15
B.1.1.4.c. Síntesis y caracterización de [Pd(APMeFH)(PMe <sub>2</sub> Ph)][BF <sub>4</sub> ] <b>(7)</b> y [Pd(APMeFH)(PMePh <sub>2</sub> )][BF <sub>4</sub> ] <b>(10)</b>	B 15
B.1.1.4.d. Estudio por difracción de RX de <b>(10)</b>	B 16
B.1.1.4.e. Síntesis y caracterización de <b>(11)</b>	B 20
B.1.1.5. Complejos con ligandos triazenuro monodentados	B 22
B.1.1.5.a. Síntesis y caracterización de los complejos <b>(12)</b> , <b>(13b)</b> , <b>(13c)</b> , <b>(16)</b> , <b>(17)</b> , <b>(20a)</b> , <b>(20b)</b> , <b>(20c)</b>	B 24
B.1.1.5.b. Estudio de dímeros en disolución	B 26
B.1.1.5.c. Estudio de la desprotonación de los complejos <b>(13a)</b> y <b>(17)</b>	B 27
B.1.1.5.c.1. Reacción de formación de <b>(14)</b>	B 27
B.1.1.5.c.2. Reacción de formación de <b>(18)</b>	B 28
B.1.1.5.d. Síntesis y caracterización de los complejos <b>(15)</b> , <b>(19)</b> y <b>(21)</b>	B 29
B.1.1.5.d.1. Comportamiento dinámico en disolución de <b>(15)</b> y <b>(19)</b>	B 31
B.2. Complejos binucleares de paladio con los ligandos 2-acetilpiridinafenilhidrazonato y 2-acetilpiridinametilfenilhidrazonato	B 39
B.2.1. Complejos binucleares con ligandos fósforo dadores.	B 40
B.2.1.1. Desprotonación de [Pd(APFH)] <sub>2</sub> (μ-dppm)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>(22)</b>	B 40
B.2.1.2. Síntesis y caracterización de [Pd(APMeFH)] <sub>2</sub> (μ-dppm)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>(24)</b>	B 41
B.2.1.3. Estudio de la descomposición de [Pd(APFH)] <sub>2</sub> (μ-dppm)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>(24)</b>	B 42
B.2.1.4. Síntesis y caracterización de los complejos [Pd(APFH)] <sub>2</sub> {μ-dppe}(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>(25)</b> y [Pd(APFH)] <sub>2</sub> {μ-dppe}(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>(27)</b>	B 47
B.2.1.5. Estudio de la desprotonación de <b>(25)</b>	B 48
B.2.2. Complejos binucleares con ligandos puente nitrógeno dadores	B 49
B.2.2.1. Síntesis y caracterización de complejos binucleares con dos ligandos hidrazona metalados y un ligando triazenuro puente	B 49
B.2.2.1.a. Tratamiento de <b>(29)</b> con D <sub>2</sub> O	B 52
B.2.2.1.b. Estudio de la desprotonación de <b>(29)</b>	B 53
B.2.2.2. Síntesis y caracterización de complejos binucleares con dos ligandos hidrazonaAPMeFH y un ligando triazeruro puente	B 54
B.2.2.2.a. Caracterización estructural de <b>(37)</b>	B 56
B2.2.3. Síntesis y caracterización de complejos binucleares	

con un ligando APFH y otro APMeFH y ligando puente Ar-NNN-Ar	B 60
B.2.2.3.a. Estudio de la desprotonación de <b>(32)</b>	B 61
B.2.2.4. Comportamiento dinámico en disolución de <b>(29)</b> y <b>(31)</b>	B 61
B.2.2.4.a. Comportamiento dinámico en disolución de $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(\mu\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)](\text{BF}_4)$ <b>(29)</b>	B 61
B.2.2.4.b. Comportamiento dinámico en disolución de $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)](\text{BF}_4)$ <b>(31)</b>	B 63
B.3. Estudio electroquímico de los complejos con los ligandos APFH, APFH-H y APMeFH	B 64
B.4. Complejos binucleares de paladio con azobenceno ortometalado	B 71
B.4.1. Complejos binucleares de paladio $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO-(S)-CH(CH}_3\text{)Br})\}_2]$	B 71
B.4.1.1. Síntesis y caracterización del complejo binuclear $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO-(S)-CH(CH}_3\text{)Br})\}_2]$ <b>(39)</b>	B 72
B.4.1.2. Estudio estructural del complejo <b>(39)</b>	B 74
B.4.1.3. Voltametría cíclica	B 78
B.4.2. Estudio de la estructura (de difracción de RX) del compuesto de <b>Cope</b> y <b>Siekman</b> $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NN-C}_6\text{H}_4)\text{Cl}_2]$	B 80
B.5. Complejos bi y tetranucleares de paladio con amidato o triazenuro	B 83
B.5.1. Resolución estructural de $[\{\text{Pd}_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2(\mu\text{-I})_4]$ <b>(43)</b>	B 84
B.5.2. Complejos tetranucleares con el ligando $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p$	B 87
B.5.2.1. Síntesis y caracterización de $[\{\text{Pd}_2(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p)_2(\mu\text{-Cl})_4]$ <b>(40)</b>	B 87
B.5.2.2. Sustitución de los puentes cloro por bromo <b>(41)</b> y yodo <b>(42)</b>	B 88
B.5.3. Complejos tetranucleares con el ligando $p\text{-Tol-NC(CH}_3\text{)N-Tol-}p$	B 89
B.5.3.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Pd}(p\text{-Tol-NNC(CH}_3\text{)N-Tol-}p)(\text{Br})]_n$ <b>(45)</b> y $[\text{Pd}(p\text{-Tol-NNC(CH}_3\text{)N-Tol-}p)(\text{I})]_n$ <b>(46)</b>	B 91
B.5.3.2. Estudio de la descomposición de <b>(44)</b>	B 93
B.6. Complejo mononuclear de platino con el ligando 2-acetilpiridinafenilhidrazona	B 95
B.6.1. Complejo $[\text{Pt}(\text{APF}^{\text{H}}\text{H})\text{Cl}_2]$ <b>(48)</b>	B 95
B.7. Estudio comparativo de las interacciones débiles presentes en disolución y en estado sólido	B 99
B.7.1. Interacciones C-H $\cdots$ $\pi$	B 99
B.7.2. Interacciones $\pi\text{-}\pi$	B100
B.7.2.1. Complejos con ligandos fósforo dadores	B107
B.7.2.2. Complejos con ligandos nitrógeno dadores	B109

B.7.3. Enlaces de hidrógeno	B111
B.7.3.1. Enlaces de hidrógeno Cl $\cdots$ H-A (donde A = C o N)	B113
B.7.3.2. Enlaces de hidrógeno N $\cdots$ H-N	B114
B.7.3.3. Enlaces de hidrógeno F $\cdots$ H-C	B115

<b>C. Parte Experimental</b>	<b>C 1</b>
C.0. Condiciones generales de reacción	C 3
C.1. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	C 3
C.1.1. Análisis elemental	C 3
C.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo	C 3
C.1.3 Resonancia Magnética Nuclear	C 4
C.1.4. Difracción de RX	C 4
C.1.5. Voltametría Cíclica	C 4
C.1.6. ICP-MS	C 5
C.1.7. FAB <sup>+</sup>	C 5
C.2. Preparación de productos de partida	C 6
C.3. Métodos preparativos y datos espectroscópicos, analíticos y electroquímicos de los compuestos sintetizados	C 7
C.3.1. Síntesis de <b>(1b)</b> y <b>(1c)</b>	C 7
C.3.1.1. Datos espectroscópicos de <b>(1b)</b>	C 8
C.3.1.2. Datos espectroscópicos de <b>(1c)</b>	C 8
C.3.2. Síntesis de <b>(2a)</b>	C 9
C.3.3. Síntesis de <b>(2b)</b>	C 10
C.3.4. Síntesis de <b>(3)</b>	C 11
C.3.5. Síntesis de <b>(4)</b>	C 12
C.3.6. Síntesis de <b>(5)</b> , <b>(7)</b> , <b>(8)</b> y <b>(10)</b>	C 14
C.3.6.1. Datos espectroscópicos de <b>(5)</b>	C 15
C.3.6.2. Datos espectroscópicos de <b>(7)</b>	C 15
C.3.6.3. Datos espectroscópicos de <b>(8)</b>	C 16
C.3.6.4. Datos espectroscópicos de <b>(10)</b>	C 18
C.3.7. Reacción de formación de <b>(6)</b> y <b>(9)</b>	C 19
C.3.7.1. Datos espectroscópicos de <b>(6)</b>	C 19
C.3.7.2. Datos espectroscópicos de <b>(9)</b>	C 20
C.3.8. Síntesis de <b>(11)</b>	C 21
C.3.9. Síntesis de <b>(12)</b> , <b>(13b)</b> , <b>(13c)</b> , <b>(16)</b> , <b>(17)</b> , <b>(20a)</b> , <b>(20b)</b> y <b>(20c)</b>	C 23
C.3.9.1. Datos espectroscópicos de <b>(12)</b>	C 24
C.3.9.2. Datos espectroscópicos de <b>(13b)</b>	C 24
C.3.9.3. Datos espectroscópicos de <b>(13c)</b>	C 25
C.3.9.4. Datos espectroscópicos de <b>(16)</b>	C 25
C.3.9.5. Datos espectroscópicos de <b>(17)</b>	C 26
C.3.9.6. Datos espectroscópicos de <b>(20a)</b>	C 27
C.3.9.7. Datos espectroscópicos de <b>(20b)</b>	C 27
C.3.9.8. Datos espectroscópicos de <b>(20c)</b>	C 28
C.3.10. Reacción de formación de <b>(14)</b> y <b>(18)</b>	C 29
C.3.10.1. Datos espectroscópicos de <b>(14)</b>	C 29
C.3.10.2. Datos espectroscópicos de <b>(18)</b>	C 30
C.3.11. Síntesis de <b>(15)</b> , <b>(19)</b> y <b>(21)</b>	C 30

C.3.11.1. Datos espectroscópicos de (15)	C 31
C.3.11.2. Datos espectroscópicos de (19)	C 32
C.3.11.3. Datos espectroscópicos de (21)	C 34
C.3.12. Reacción de formación de (23) y (26)	C 35
C.3.12.1. Datos espectroscópicos de (23)	C 35
C.3.12.2. Datos espectroscópicos de (26)	C 36
C.3.13. Síntesis de (24), (25) y (27)	C 36
C.3.13.1. Datos espectroscópicos de (24)	C 37
C.3.13.2. Datos espectroscópicos de (25)	C 38
C.3.13.3. Datos espectroscópicos de (27)	C 39
C.3.14. Síntesis de (28)	C 40
C.3.15. Síntesis de (29), (34a) y (34b)	C 41
C.3.15.1. Datos espectroscópicos de (29)	C 42
C.3.15.2. Datos espectroscópicos de (34a)	C 43
C.3.15.3. Datos espectroscópicos de (34b)	C 43
C.3.16. Reacción de formación de (30) y (33)	C 44
C.3.16.1. Datos espectroscópicos de (30)	C 45
C.3.16.2. Datos espectroscópicos de (33)	C 45
C.3.17. Síntesis de (31), (35) y (37)	C 46
C.3.17.1. Datos espectroscópicos de (31)	C 46
C.3.17.2. Datos espectroscópicos de (35)	C 47
C.3.17.3. Datos espectroscópicos de (37)	C 48
C.3.18. Síntesis de (32) y (36)	C 49
C.3.18.1. Datos espectroscópicos de (32)	C 50
C.3.18.2. Datos espectroscópicos de (36)	C 51
C.3.19. Reacción de formación de (38)	C 52
C.3.20. Síntesis de (39)	C 53
C.3.21. Síntesis de (40)	C 55
C.3.22. Síntesis de (41) y (42)	C 56
C.3.22.1. Datos espectroscópicos de (41)	C 56
C.3.22.2. Datos espectroscópicos de (42)	C 57
C.3.23. Síntesis de (45) y (46)	C 57
C.3.23.1. Datos espectroscópicos de (45)	C 57
C.3.23.2. Datos espectroscópicos de (46)	C 58
C.3.24. Síntesis de (48)	C 59

## D. Conclusiones

D 1

## E. Apéndice

E 1

E.1. Estructura cristalina del compuesto (1a)	E 3
E.2. Estructura cristalina del compuesto (2b)	E 7
E.3. Estructura cristalina del compuesto (10)	E 12
E.4. Estructura cristalina del compuesto (28)	E 19
E.5. Estructura cristalina del compuesto (37)	E 25
E.6. Estructura cristalina del compuesto (39)	E 31
E.7. Estructura cristalina del compuesto de Cope y Siekman	E 38
E.8. Estructura cristalina del compuesto (43)	E 42
E.9. Estructura cristalina del compuesto (47)	E 49
E.10. Estructura cristalina del compuesto (48)	E 60

## NOTA PREVIA

- En la representación de algunas de las estructuras resueltas por difracción de RX, aparece marcado el enlace Pd-Pd, y en una de ellas el enlace P-P, lo cual únicamente implica que estos metales están a una distancia por debajo de la suma de los radios de van der Waals.
- En los espectros bidimensionales NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de las especies binucleares sintetizadas en este trabajo hay que tener en cuenta la complicación añadida que supone que su peso molecular está en la región de  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} < M_w < 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (moléculas *intermedias*). Para dichas moléculas, el signo de las señales de cruce en el NOESY resulta poco predecible. Es decir, considerando como comportamiento normal el que presentan las moléculas pequeñas  $M_w < 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : los puntos de cruce NOE presentan signo opuesto a la diagonal; y los puntos de cruce asociados a intercambio químico presentan el mismo signo. Sin embargo, para la región  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} < M_w < 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pueden ocurrir varias cosas:
  - a) No se observen ni NOEs, ni intercambio; a pesar de que modificando algunos parámetros del experimento pudieran llegar a ser observados.
  - b) Que el signo de ambos tipos de señales sea el mismo (ambas el mismo o ambas diferentes al de la diagonal), con la confusión asociada a este hecho.
  - c) Que el NOE tenga igual signo que la diagonal y el intercambio signo opuesto (comportamiento invertido al considerado normal).

Para intentar superar este problema recurrimos a lo que aconseja la literatura, esto es, realizar experimentos ROESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ . Desafortunadamente, para algunos de nuestros compuestos aparecían señales falsas.<sup>1</sup>

- A la hora de exponer los resultados se ha tratado por un lado de dar uniformidad a todo el texto pero buscando siempre, a nuestro juicio, la máxima claridad posible. Por ello, la representación de los ligandos hidrazona tridentados varía ligeramente de unos casos a otros, con los pequeños cambios introducidos buscábamos la máxima claridad a la hora de explicar las diferencias existentes entre ellos, en cada caso.

---

<sup>1</sup> Claridge, T.D.W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Tetrahedron Organic Chemistry Series Vol. 19. Elsevier. 2004.

## **OBJETIVOS INICIALES**

El trabajo que recoge esta memoria versa sobre complejos de paladio de diferente nuclearidad con ligandos capaces de dar reacciones de ciclopaladación y con ligandos capaces de actuar como puentes a la hora de formar complejos polinucleares.

En dichos complejos la existencia de interacciones no covalentes se ha manifestado como uno de los aspectos más interesantes y que aporta un nuevo ámbito de formación al proyecto de investigación en cuyo seno se ha realizado el trabajo. Como no podía ser de otro modo, para ubicar al lector en el contexto adecuado, la introducción incluye un breve repaso a todos los conceptos químicos anteriormente mencionados.

El objetivo inicial cuando se comenzó este trabajo fue la síntesis y caracterización de nuevos complejos organometálicos de paladio y platino, con presencia de, al menos, un enlace M-N. A medida que fuimos avanzando en la síntesis y caracterización de nuevos complejos fueron surgiendo situaciones de interés para profundizar en ellas y en la formación de la doctoranda. Situaciones que planteaban desafíos y preguntas que, entonces, no tenían respuesta por falta de formación en esta materia. Esta memoria es la prueba de cómo aquellos desafíos encontraron su lugar en el marco del conocimiento actual y de la formación que la doctoranda ha adquirido a lo largo de estos años.

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS EMPLEADOS

AcO	acetato
APFH	2-acetilpiridinafenilhidrazonato
APFH-H	2-acetilpiridinafenilhidrazonato (N-H desprotonado)
APF <sup>H</sup> H	2-acetilpiridinafenilhidrazona
APMeFH	2-acetilpiridinametilfenilhidrazonato
ArNNNAr	dialquiltriazenuro o diraltriazenuro
atrac.	atracción
CHN	(análisis elemental) carbono, hidrógeno y nitrógeno
C <sub>Ph</sub> y C <sub>py</sub>	cetroides de los anillos fenilo y piridina respectivamente
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppe	bis(difenilfosfino)etano
E <sub>p</sub>	potencial de pico asociado a una transferencia electrónica irreversible
E <sup>0</sup> <sub>i</sub>	potencial estándar asociado a una transferencia electrónica reversible
FAB	fast atom bombardement
i	irreversible
ICP	plasma de acoplamiento inductivo
ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplado
IR	espectroscopía infrarroja
isom	isómero
L	ligando en general
Me	metilo
ox	oxidación
Ph	fenilo
PS	par de electrones solitario
py	piridina
γ-pic	picolina
red	reducción
repul	repulsión

RMN	resonancia magnética nuclear
RX	rayos X
SCE	“saturated calomel electrode”, electrodo de referencia de calomelanos saturado
T.A.	temperatura ambiente
TE	transferencia electrónica
tht	tetrahidrotiofeno
<i>p</i> -Tol	tolil o metilfenil
VC	voltametría cíclica

#### **EN ESPECTROS DE INFRARROJO**

d	débil
f	fuerte
m	media
mf	muy fuerte

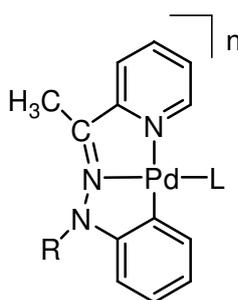
#### **EN ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

c	cuadruplete
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de dobletes de dobletes
dt	doblete de tripletes
<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	multiplete
ppm	partes por millón
s	singulete
t	triplete
td	triplete de dobletes
TMS	tetrametilsilano

Se utiliza la cursiva para señalar el átomo al que se asigna la señal.

## LISTA DE COMPUESTOS

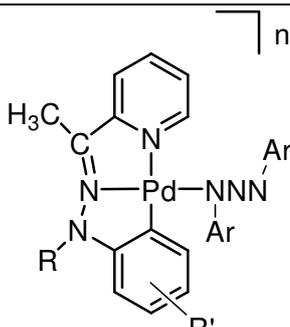
	R = H	R' = H	X = Cl	<b>(1a)*</b>
	R = H	R' = 4'-Me	X = Cl	<b>(1b)</b>
	R = H	R' = 5'-Me	X = Cl	<b>(1c)</b>
	R = Me	R' = H	X = OAc	<b>(2a)</b>
	R = Me	R' = H	X = Cl	<b>(2b)*</b>



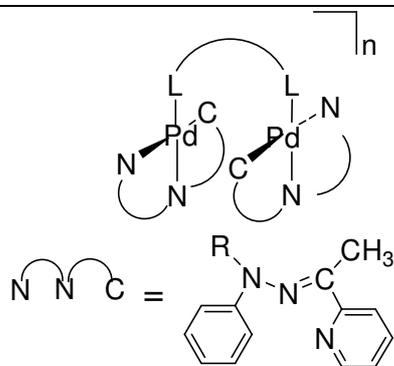
R = H	L = 2,6-dimetilpiridina	n = +1	<b>(3)</b>
R = Me	L = 2,6-dimetilpiridina	n = +1	<b>(4)</b>
R = H	L = PMe <sub>2</sub> Ph	n = +1	<b>(5)</b>
R = -H	L = PMe <sub>2</sub> Ph	n = 0	<b>(6)</b>
R = Me	L = PMe <sub>2</sub> Ph	n = +1	<b>(7)</b>
R = H	L = PMePh <sub>2</sub>	n = +1	<b>(8)</b>
R = -H	L = PMePh <sub>2</sub>	n = 0	<b>(9)</b>
R = Me	L = PMePh <sub>2</sub>	n = +1	<b>(10)</b>
*			
R = Me	L = κ <sup>1</sup> -dppm	n = +1	<b>(11)</b>

\* Caracterizados por difracción de RX de monocristal en: Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. 2001.

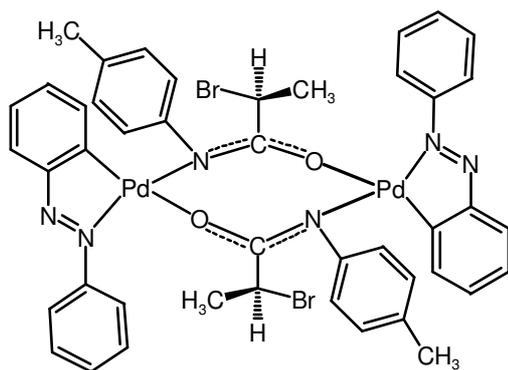
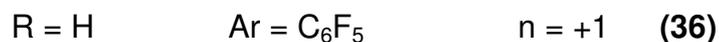
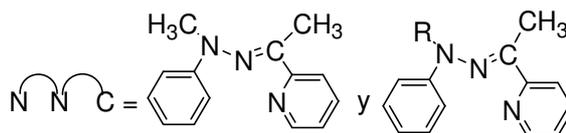
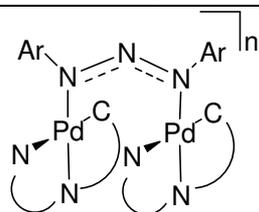
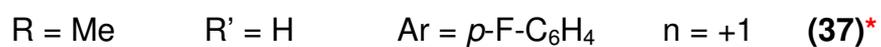
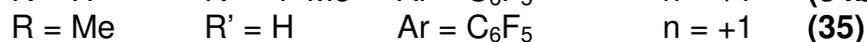
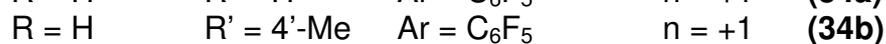
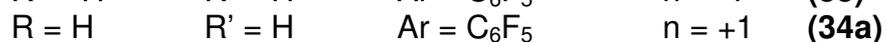
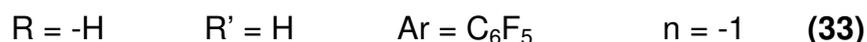
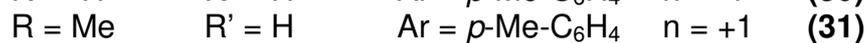
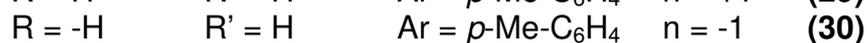
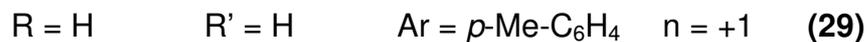
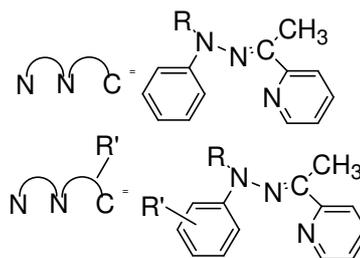
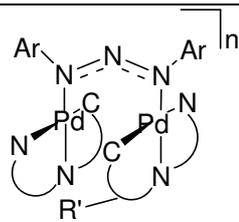
\* Caracterizados por difracción de RX de monocristal en este trabajo



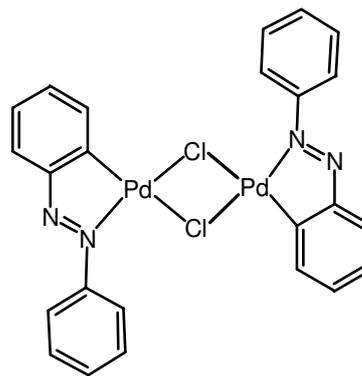
R = H	R' = H	Ar = <i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(12)
R = H	R' = H	Ar = <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(13a) *
R = H	R' = 5'-Me	Ar = <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(13b)
R = H	R' = 5'-NO <sub>2</sub>	Ar = <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(13c)
R = -H	R' = H	Ar = <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = -1	(14)
R = Me	R' = H	Ar = <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(15)
R = H	R' = H	Ar = Ph	n = 0	(16)
R = H	R' = H	Ar = <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(17)
R = -H	R' = H	Ar = <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = -1	(18)
R = Me	R' = H	Ar = <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n = 0	(19)
R = H	R' = H	Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	n = 0	(20a)
R = H	R' = 4'-Me	Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	n = 0	(20b)
R = H	R' = 5'-Me	Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	n = 0	(20c)
R = Me	R' = H	Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	n = 0	(21)



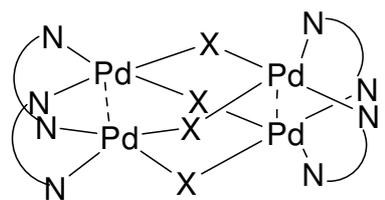
R = H	LL = dppm	n = +2	(22) *
R = -H	LL = dppm	n = 0	(23)
R = Me	LL = dppm	n = +2	(24)
R = H	LL = dppe	n = +2	(25)
R = -H	LL = dppe	n = 0	(26)
R = Me	LL = dppe	n = +2	(27)



**(39)\***



**Cope y Siekman**

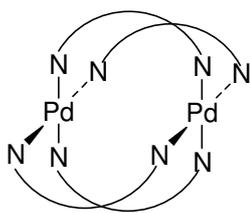
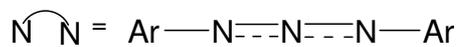


Ar = *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>      X = Cl **(40)**

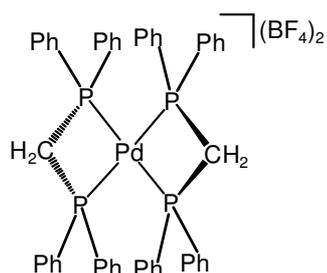
Ar = *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>      X = Br **(41)**

Ar = *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>      X = I **(42)**

Ar = *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>      X = I **(43)**\*



NN = *p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol-*p*      **(47)**\*



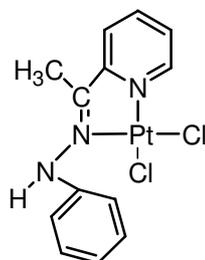
**(28)**\*

[Pd(*p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol-*p*)X]<sub>n</sub>

X = Cl **(44)**

X = Br **(45)**

X = I **(46)**



**(48)**\*

**GUÍA RÁPIDA DE CONSULTA DE LOS DATOS  
ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS**

[Pd(APF(4'-Me)HCl)]	<b>(1b)</b>	C 8
[Pd(APF(5'-Me)HCl)]	<b>(1c)</b>	C 8
[Pd(APMeFH)(OCOMe)]	<b>(2a)</b>	C 9
[Pd(APMeFH)Cl]	<b>(2b)</b>	C 10
[Pd(APFH)(2,6-dimetilpiridina)][BF <sub>4</sub> ]	<b>(3)</b>	C 11
[Pd(APMeFH)(2,6-dimetilpiridina)][BF <sub>4</sub> ]	<b>(4)</b>	C 13
[Pd(APFH)(PMe <sub>2</sub> Ph)][BF <sub>4</sub> ]	<b>(5)</b>	C 15
[Pd(APFH-H)(PMe <sub>2</sub> Ph)]	<b>(6)</b>	C 19
[Pd(APMeFH)(PMe <sub>2</sub> Ph)][BF <sub>4</sub> ]	<b>(7)</b>	C 15
[Pd(APFH)(PMePh <sub>2</sub> )][BF <sub>4</sub> ]	<b>(8)</b>	C 16
[Pd(APFH-H)(PMePh <sub>2</sub> )]	<b>(9)</b>	C 20
[Pd(APMeFH)(PMePh <sub>2</sub> )][BF <sub>4</sub> ]	<b>(10)</b>	C 18
[Pd(APFH)(κ <sup>1</sup> -dppm)][BF <sub>4</sub> ]	<b>(11)</b>	C 21
[Pd(APFH)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NNN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -MeO- <i>p</i> )]	<b>(12)</b>	C 24
[Pd(APF(5'-Me)H)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )]	<b>(13b)</b>	C 24
[Pd(APF(4'-NO <sub>2</sub> )H)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )]	<b>(13c)</b>	C 25
[Pd(APFH-H)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )]	<b>(14)</b>	C 29
[Pd(APMeFH)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )]	<b>(15)</b>	C 31
[Pd(APFH)(κ <sup>1</sup> -Ph-NNN-Ph)]	<b>(16)</b>	C 25
[Pd(APFH)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NNN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F- <i>p</i> )]	<b>(17)</b>	C 26
[Pd(APFH-H)(κ <sup>1</sup> -F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NNN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )]	<b>(18)</b>	C 30
[Pd(APMeFH)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NNN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F- <i>p</i> )]	<b>(19)</b>	C 32
[Pd(APFH)(κ <sup>1</sup> -F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NNN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )]	<b>(20a)</b>	C 27
[Pd(APF(4'-Me)H)(κ <sup>1</sup> -F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NNN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )]	<b>(20b)</b>	C 27
[Pd(APF(5'-Me)H)(κ <sup>1</sup> -F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NNN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )]	<b>(20c)</b>	C 28
[Pd(APMeFH)(κ <sup>1</sup> -F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NNN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )]	<b>(21)</b>	C 34

---

$[\{\text{Pd}(\text{APFH-H})\}_2(\mu\text{-dppm})]$	<b>(23)</b>	C 35
$[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(\mu\text{-dppe})](\text{BF}_4)_2$	<b>(24)</b>	C 37
$[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{BF}_4)_2$	<b>(25)</b>	C 38
$[\{\text{Pd}(\text{APFH-H})\}_2(\mu\text{-dppe})]$	<b>(26)</b>	C 36
$[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-dppe})](\text{BF}_4)_2$	<b>(27)</b>	C 39
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_4](\text{BF}_4)_2$	<b>(28)</b>	C 40
$[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(\mu\text{-}i{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i{p})](\text{BF}_4)$	<b>(29)</b>	C 42
$[\{\text{Pd}(\text{APFH-H})\}_2(\mu\text{-}i{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i{p})](\text{Na})$	<b>(30)</b>	C 45
$[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-}i{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i{p})](\text{BF}_4)$	<b>(31)</b>	C 46
$[\text{Pd}_2(\text{APFH})(\text{APMeFH})(\mu\text{-}i{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i{p})](\text{BF}_4)$	<b>(32)</b>	C 50
$[\{\text{Pd}(\text{APFH-H})\}_2(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{Na})$	<b>(33)</b>	C 45
$[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$	<b>(34a)</b>	C 43
$[\{\text{Pd}(\text{AP}(4'\text{-Me})\text{FH})\}_2(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$	<b>(34b)</b>	C 43
$[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$	<b>(35)</b>	C 47
$[\text{Pd}_2(\text{APFH})(\text{APMeFH})(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$	<b>(36)</b>	C 51
$[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-}i{p}\text{-FC}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}i{p})](\text{BF}_4)$	<b>(37)</b>	C 48
$[\text{Pd}_2(\text{APFH-H})(\text{APMeFH})(\mu\text{-}i{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i{p})]$	<b>(38)</b>	C 52
$[\{\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-}i{p}\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO-(S)-CH(CH}_3\text{)Br})\}_2]$	<b>(39)</b>	C 53
$[\{\text{Pd}_2(i{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}i{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$	<b>(40)</b>	C 55
$[\{\text{Pd}_2(i{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}i{p})_2\}_2(\mu\text{-Br})_4]$	<b>(41)</b>	C 56
$[\{\text{Pd}_2(i{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}i{p})_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$	<b>(42)</b>	C 57
$[\{\text{Pd}(i{p}\text{-Tol-NC(Me)N-Tol-}i{p})(\mu\text{-Br})\}_n]$	<b>(45)</b>	C 57
$[\{\text{Pd}(i{p}\text{-Tol-NC(Me)N-Tol-}i{p})(\mu\text{-I})\}_n]$	<b>(46)</b>	C 58
$[\text{Pt}(\text{AP}^{\text{H}}\text{FH})\text{Cl}]$	<b>(48)</b>	C 59



## **A. INTRODUCCIÓN**



## A.1 INTERACCIONES NO COVALENTES.

Los conceptos de auto organización (“self-organization”) y auto ensamblaje (“self-assembly”)<sup>2</sup> están basados en interacciones no-covalentes entre los fragmentos que constituyen las moléculas, tanto en estado sólido como en disolución, y han atraído una gran atención en los últimos años.<sup>3</sup> Se conoce como auto organización a la interacción entre dos moléculas para formar una estructura compleja que posee menor energía que la de las moléculas por separado debido a una disposición (“arrangement”) geométrica favorable.

Las interacciones no covalentes juegan un papel muy importante en la química supramolecular, definida por Lehn<sup>4</sup> como “La química más allá de las moléculas”. Como tales se consideran: enlaces de hidrógeno, interacciones de “stacking”, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas, transferencias de carga, así como la coordinación a metales.<sup>5</sup>

Los polímeros compuestos por enlaces covalentes y no covalentes presentan grandes diferencias respecto a los que presentan sólo enlaces covalentes. Estos polímeros poseen nuevas propiedades físicas, ópticas, electroquímicas, fotoquímicas, biológicas y catalíticas.

Estas interacciones hacen, además, posible el diseño de macroestructuras de diferentes formas, tamaños y grupos funcionales.<sup>6</sup> La química supramolecular ofrece entonces numerosas aplicaciones en campos como la química farmacéutica,<sup>7</sup> química “host-guest”,<sup>8</sup> catálisis<sup>9</sup> o electrónica molecular.<sup>10</sup>

<sup>2</sup> Philip, D.; Stoddart, J.F. *Angew. Chem.* 108, **1996**, 1242. Lindsey, J.S. *New J. Chem.* 15, **1991**, 153. Philip, D.; Stoddart, J.F. *Synlett.* **1991**, 445. Whitesides, G.M.; Mathias, J.P.; Seto, C.T. *Science.* 254, **1991**, 1312.

<sup>3</sup> Martz, J.; Graf, E.; De Cian, A.; Hosseini, M.W. *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, ed. G. Desiraju, Wiley. **2003**, 177.

<sup>4</sup> Lehn, J.M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 27, **1988**, 89 y 29, **1990**, 1304.

<sup>5</sup> Lehn, J.M.; Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNicol, D.D.; Vögtle, F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. Pergamon: Oxford, **1996**.

<sup>6</sup> Nanostructures. *Chem. Rev.* 7, **1999**, 99.

<sup>7</sup> Duncan, R.; Kopecek, J. *Adv. Polym. Sci.* 57, **1984**, 51. Peppas, N.A.; Nagai, T.; Miyajima, M. *Phar. Technol. Jpn.* 10, **1994**, 611. Bieniarz, C. *Technology Encyclopedia of Pharmaceutical*, Marcel Dekker: New York. **1999**, 55. Akiyoshi, K. *Kagaku* (Kyoto). 49, **1994**, 442.

<sup>8</sup> Tzalis, D.; Tor, Y. *Tetrahedron Lett.* 37, **1996**, 8293.

<sup>9</sup> Huck, W.T.S.; Prins, L.J.; Fokkens, R.H.; Nibbering, N.M.; van Veggel, F.C.J.M.; Reinhoudt, D.N. *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 6240. Knapen, J.W.J.; van der Made, A.W.; Wilde, J.C.; van Leeuwen, P.W.W.N.M.; Wijken, P.; Grove, D.M.; van Koten, G. *Nature.* 372, **1994**, 659. Kokufuta, E. *Adv. Polym. Sci.* 110, **1993**, 157.

Las interacciones covalentes y no-covalentes son muy diferentes entre sí y tienen orígenes totalmente diferentes. El enlace covalente se forma cuando los orbitales parcialmente ocupados de los átomos que interactúan se solapan y un par de electrones se comparte entre estos dos átomos. Normalmente las distancias de enlace son menores de 2 Å. Sin embargo, las interacciones no-covalentes son más largas, incluso hasta 10 Å, por lo que el solapamiento de los orbitales se hace innecesario.

Las interacciones no covalentes están por tanto originadas por causas diferentes, estando asignadas a interacciones eléctricas entre subsistemas. Estas interacciones pueden darse entre dos dipolos permanentes, un dipolo permanente y un dipolo inducido o entre un dipolo inducido y un dipolo instantáneo.

Hemos de tener en cuenta que la energía de estabilización asociada a este tipo de interacciones no covalentes se encuentra entre 1-20 kcal/mol, mientras que la energía típica de un enlace covalente está en torno a 100 kcal/mol.

#### **A.1.1. ENLACES DE HIDRÓGENO.**

Una interacción  $X-H\cdots A$  es considerada como enlace de hidrógeno cuando:

- 1- Constituye un enlace local.
- 2- Cuando podemos considerar que X-H dona protones a A.

El segundo punto de la definición anterior está relacionado con las propiedades ácido-base de X-H y A. Químicamente el enlace de hidrógeno se puede considerar en principio como una incipiente reacción de transferencia de protones de X a A.

Este punto excluye a las interacciones de van der Waals, las interacciones agosticas, también llamadas "enlaces de hidrógeno inversos", y los puentes B-H-B. Sin embargo en este punto sí que podemos incluir los enlaces de hidrógeno simétricos  $X-H\cdots X$ , donde la dirección de la transferencia electrónica es inversa a la dirección de la transferencia del protón.

Además de la definición química del enlace de hidrógeno, los enlaces de hidrógeno pueden ser clasificados a partir de sus

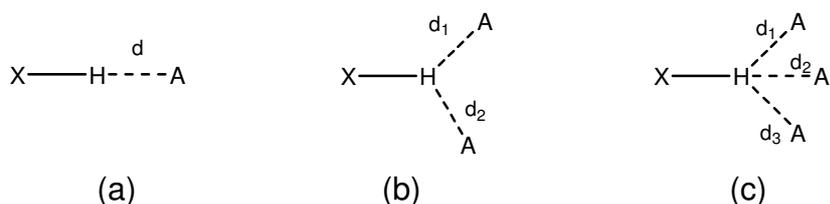
---

<sup>10</sup> Warshel, A.; Papazyan, A.; Kollman, P.A. *Science*. 269, **1995**, 102.

propiedades. Por ejemplo por las geometrías de las interacciones en la red cristalina (distancias y ángulos  $\theta$ ), los efectos que provoca en el espectro de absorción IR (desplazamiento hacia regiones menos energéticas y la intensificación de  $\nu_{HX}$ ), o ciertas distribuciones de densidad electrónica asociadas (existencia de un “punto de enlace” entre H y A, cuyos parámetros numéricos se encuentran dentro de ciertos límites).

Si intentamos definir el enlace de hidrógeno entre ciertos valores podemos llegar a errores. Por ejemplo, definir el enlace de hidrógeno como una interacción cuya distancia es menor a la suma de radios de van der Waals de H y A es demasiado restrictivo, ya que el enlace de hidrógeno puede ser detectado a mayores distancias. Si queremos acotar el enlace de hidrógeno, para interacciones del tipo X-H...A, todas las distancias H...A entre 3.0 y 3.2 Å se consideran potencialmente enlaces de hidrógeno.<sup>11</sup> En cuanto al ángulo podemos considerar ángulos  $>90^\circ$  o incluso  $>110^\circ$ . Los ángulos cercanos a  $180^\circ$  son los que más favorecen al enlace de hidrógeno, lo cual puede ser considerado como una consecuencia del punto 2 de la definición antes propuesta.<sup>12</sup>

Podemos encontrar enlaces de hidrógeno con un aceptor (a), con dos (b) e incluso con tres (c) o cuatro.



#### A.1.1.1. Clasificación de los enlaces de hidrógeno.

Jeffrey<sup>10</sup> clasificó los enlaces de hidrógeno en débil, moderado o fuerte según se muestra en la **tabla A-1**.

Esta clasificación de Jeffrey ha sido discutida por numerosos autores, ya que es muy difícil establecer los límites para la clasificación de los mismos. Desiraju y Steiner proponen una clasificación de los enlaces de hidrógeno en muy fuertes, fuertes y débiles, según sea su

<sup>11</sup> Jeffrey, G.A.; Saenger. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer, Berlin, **1991**. Jeffrey, G.A. *Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, **1997**.

<sup>12</sup> Steiner, T.; Desiraju, G.R. *Chem. Comm.* 891, **1998**.

contribución en la estructura o empaquetamiento del cristal. Así, los enlaces considerados de una fuerza moderada por Jeffrey son, para estos dos autores enlaces fuertes por ser capaces de controlar la estructura supramolecular del cristal.

**Tabla A-1.** Clasificación de los enlaces de hidrógeno según Jeffrey.

	fuerte	moderado	débil
interacción X-H...A	principalmente covalente	principalmente electrostática	electrostática
d(H...A)(Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
elongación de X-H	0.08-0.25	0.02-0.08	<0.02
X-H versus H...A	X-H ~ H...A	X-H < H...A	X-H > H...A
d(X...A)(Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
direccionalidad	alta	moderada	débil
ángulo de enlace (°) <sup>a</sup>	175-180	130-180	90-180
E de enlace (kcal·mol <sup>-1</sup> )	15-40	4-15	<4
IR (ν) desplazamiento	>25 %	5-25 %	<5%

<sup>a</sup> Datos de ángulos de enlace: Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press. **1999**.

### A.1.2. INTERACCIONES ENTRE ANILLOS AROMÁTICOS.

Las interacciones entre anillos aromáticos pueden contribuir en el auto ensamblaje de las moléculas o en procesos de reconocimiento molecular cuando se forman estructuras extensas a partir de subestructuras que poseen fragmentos aromáticos.<sup>13</sup> De esta forma, a partir de moléculas relativamente pequeñas se forman sistemas biológicos de gran tamaño.<sup>14</sup> Las interacciones no-covalentes entre grupos aromáticos juegan un papel importante en el enlace y en las conformaciones que presentan numerosas moléculas que van desde los ácidos nucleicos y proteínas hasta el benceno.<sup>15</sup> Los cálculos dan

<sup>13</sup> Amabilino, D.B.; Stoddart, J.F. *Chem. Rev.* 95, **1995**, 2725. Claesens, C.G.; Stoddart, J.F. *Phys. Org. Chem.* 10, **1997**, 254. Hirsch, K.A.; Wilson, S.R.; Moore, J.S. *Chem. Eur. J.* 3, **1997**, 765.

<sup>14</sup> Lighfoot, M.P.; Mair, F.S.; Pritchard, R.G.; Warren, J.W. *Chem. Comm.* **1999**, 1945. Nigh, G.L.; Wu, L.P.; Sugimoto, K.; Munakata, M.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2529. Brown, S.P.; Schnell, I.; Brand, J.D.; Müllen, K.; Spiess, H.W. *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 6712. Lämsä, M.; Huuskonen, J.; Rissanen, K.; Pursiainen, J. *Chem. Eur. J.* 4, **1998**, 84. Dance, I.; Scudder, M. *Chem. Eur. J.* 2, **1996**, 481. Chipot, C.; Jaffe, R.; Maigret, B.; Pearlman, D.A.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* 118, **1996**, 11217. Hunter, C.A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101. Hunter, C.A. *Angew. Chem., int. Ed. Engl.* 32, **1993**, 5525. Hunter, C.A.; Sanders, K.M. *J. Am. Chem. Soc.* 112, **1990**, 5525.

<sup>15</sup> Burley, S.K.; Petsko, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**, 7995. Hunter, C.A.; Singh, J.; Thornton, J.M. *J. Mol. Biol.* 218, **1991**, 837. Serrano, L.; Bycroft, M.; Fersht, A.R. *J. Mol. Biol.* 218, **1991**, 465. Burley, S.K.; Petsko, G.A. *Science*. 20, **1985**, 23. Guckian,

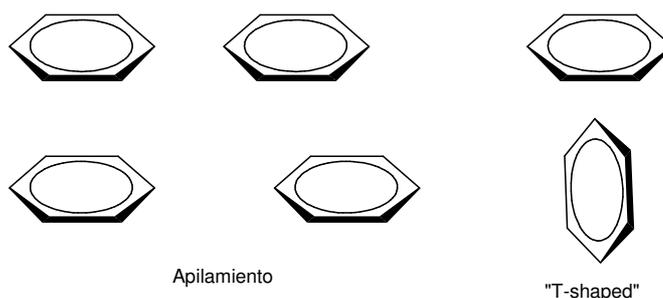
una energía alrededor de  $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para un típica interacción de apilamiento  $\pi$  entre dos grupos aromáticos.<sup>16</sup>

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

Sin embargo, recientemente podemos observar un creciente número de referencias a las interacciones entre anillos aromáticos.

#### A.1.2.1. Naturaleza de las interacciones entre anillos aromáticos.

En la disposición espacial de dos anillos aromáticos se puede distinguir entre la situación de apilamiento (o de “stacking”) y la conformación “edge-to-face”, “point-to-face” o “T-shaped”, como se muestra en la **figura A-1**.



**Figura A-1.**

La conformación en forma de T (“T-Shaped”) es una interacción del tipo  $\text{C-H}\cdots\pi$ .<sup>17</sup> Por su parte el apilamiento no tiene porqué ser un alineamiento “face-to-face” perfecto sino que pueden estar desplazados el uno respecto del otro. Normalmente se usa el término interacción  $\pi$ - $\pi$  para apilamientos de grupos aromáticos con los planos moleculares

K.M.; Schewitzer, B.A.; Sheils, C.J.; Tahmassebi, D.C.; Kool, E.T. *J. Am. Chem. Soc.* 122, **2000**, 2213. Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* 100, **2000**, 143.

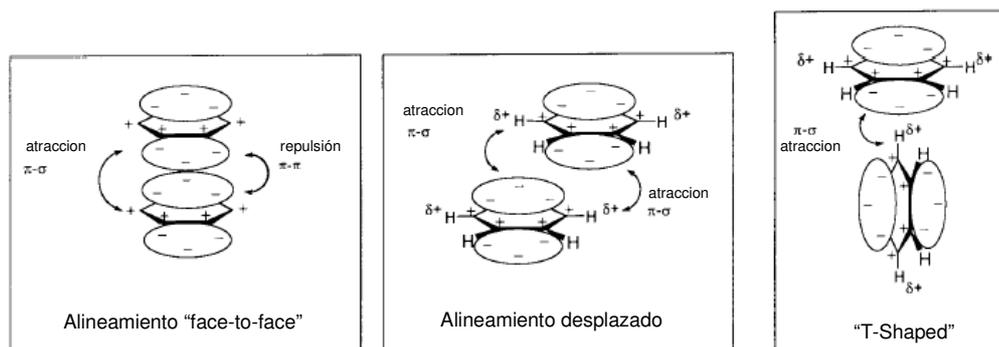
<sup>16</sup> Jogensen, W.L.; Severance, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* 118, **1990**, 4768.

<sup>17</sup> Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH/ $\pi$  interaction (Evidence, Nature and Consequences)*, Wiley-VCH, New York, **1998**. Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Honda, K.; Uzawa, J.; Nishio, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71, **1998**, 1207. Calhorada, M.J. *Chem. Comm.* **2000**, 801. Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond* (IUCr Monograph on Crystallography 9), Oxford Science Publ. **1999**.

prácticamente paralelos separados por distancias entre planos entre 3.3 Å y 3.8 Å.

Las propiedades del benceno, que sin duda parece el sistema  $\pi$  ideal, lo han convertido en objeto de estudios teóricos para explicar las interacciones entre anillos aromáticos.<sup>18</sup>

En la **figura A-2** se muestra la interacción atractiva entre los átomos de hidrógeno cargados positivamente y los electrones  $\pi$ , donde la situación más estable es la "T-shaped", responsable de la estructura cristalina del benceno.<sup>19</sup>



**Figura A-2.**

De esta forma el dímero de benceno presenta dos estructuras isoenergéticas ("T-shaped" y de apilamiento desplazado) con una energía de enlace de 2.4-2.8 kcal/mol.<sup>20</sup>

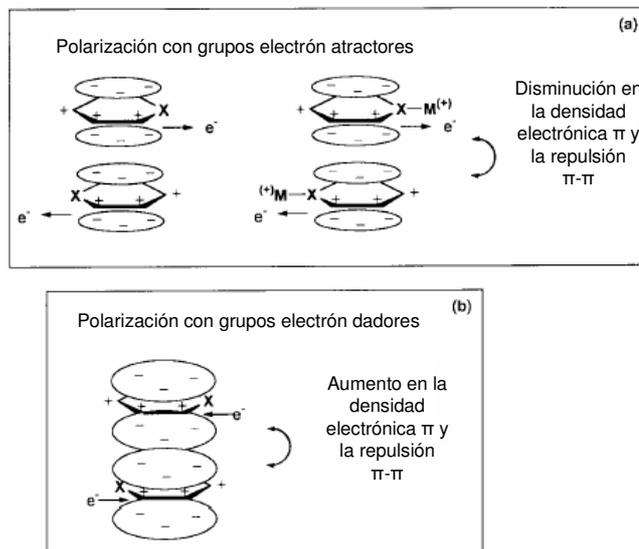
Sin embargo, para sistemas  $\pi$  extensos o polarizados con sustituyentes o heteroátomos, se producen cambios en la polarización como se muestra en la **figura A-3**. Por ejemplo, el aumento del tamaño del areno hace que sea cada vez más favorable la situación de

<sup>18</sup> Chipot, C.; Jaffe, R.; Maigret, B.; Pearman, D.A.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* 118, **1996**, 11217. Hunter, C.A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101. Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* 100, **2000**, 143. Williams, D.E. Xiao, Y. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 49, **1993**, 1. Williams, D.E. *Acta Crystallogr., Sect. C* 52, **1996**, 326. Shoda, T.; Yamahara, K.; Okazaki, K.; Williams, D.E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 313, **1994**, 321. Xiao, Y.; Williams, D.E. *Chem. Phys. Lett.*, 215, **1993**, 17. Williams, D.E. *Chem. Phys. Lett.*, 192, **1992**, 538.

<sup>19</sup> Cox, E.G.; Crickshand, D.W.; Smith, J.A.S. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 247, **1958**, 1. Williams, D.E. Xiao, Y. *Acta Crystallogr., Sect. C* 52, **1996**, 326. Shoda, T.; Yamahara, K.; Okazaki, K.; Williams, D.E. *Chem. Phys. Lett.*, 215, **1993**, 17. Williams, D.E. *Chem Phys. Lett.* 192, **1992**, 538.

<sup>20</sup> Tsuzki, S.; Honda, K.; Uchimarui, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* 124, **2002**, 104. Sinnokrot, M.; Valeev, E.F.; Sherrill, C.D. *J. Am. Chem. Soc.* 124, **2002**, 10887.

apilamiento.<sup>21</sup> Para los dímeros mixtos formados por un benceno sustituido y una piridina con una estructura de apilamiento desplazado la energía de enlace ha sido estimada por Mignon y col.<sup>22</sup> en 2.8-4.8 kcal/mol. Además, el aumento del tamaño del areno hace que sea cada vez más favorable la situación de apilamiento.<sup>23</sup>



**Figura A-3.** Cambios en la polarización de la molécula de benceno debidos al apilamiento de las mismas.

Hunter y Sanders describieron una serie de reglas basadas en un modelo de distribución de carga en un sistema  $\pi$  donde se separan el fragmento  $\sigma$  y los electrones  $\pi$ , y se asume que las interacciones  $\sigma$ - $\pi$  son resultado de atracciones  $\pi$ - $\pi$  que se convierten en repulsiones.<sup>24</sup> Dichas reglas permiten estudiar cualitativamente las interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Estas reglas comienzan para sistemas no polarizados:

- Regla 1: la repulsión  $\pi$ - $\pi$  domina en el alineamiento "face-to-face".
- Regla 2: la atracción  $\sigma$ - $\pi$  domina en la estructura "T-shaped".
- Regla 3: la atracción  $\sigma$ - $\pi$  domina en la estructura de alineamiento desplazada.

<sup>21</sup> Williams, D.E. *Acta Crystallogr., Sect. C* 52, **1996**, 326.

<sup>22</sup> Mignon, P.; Louerix, S.; Proft, F.D.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 6038.

<sup>23</sup> Goddard, R.; Haenel, M.W.; Herndon, W.C.; Krüger, C.; Zander, M. *J. Am. Chem. Soc.* 117, **1995**, 30.

<sup>24</sup> Hunter, C.A.; Sanders, K.M. *J. Am. Chem. Soc.* 112, **1990**, 5525.

Para los sistemas polarizados es necesario introducir otras tres reglas:

- Regla 4: en la interacción entre átomos muy cargados, domina la interacción entre las cargas.
- Regla 5: una interacción “face-to-face” favorable con la participación de sitios neutros o ligeramente polarizados, requiere para la polarización  $\pi$  un átomo con una deficiente densidad electrónica  $\pi$  ( $\pi$ -deficiente) en el anillo aromático.
- Regla 6: una interacción “face-to-face” favorable con la participación de sitios neutros o ligeramente polarizados, requiere para la polarización  $\sigma$  un átomo cargado positivamente en el anillo aromático.

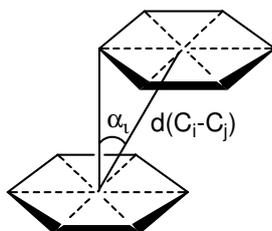
Los estudios experimentales muestran que los sustituyentes electrón atractores o los heteroátomos conducen a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  más fuertes. El apilamiento “face-to-face” se favorece cuando ambas partes son pobres en electrones, mientras que los grupos dadores de electrones desfavorecen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

Resumiendo, el orden de estabilidad de dos sistemas  $\pi$  que interaccionan es:

$\pi$ -deficiente- $\pi$ -deficiente >  $\pi$ -deficiente- $\pi$ -rico >  $\pi$ -rico- $\pi$ -rico.

#### A.1.2.2. Medida de las interacciones $\pi$ - $\pi$ .

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



Las distancias centroide-centroide entre 3.4 Å y 3.8 Å son habitualmente consideradas como interacciones  $\pi$ - $\pi$ .<sup>25</sup>

Para una distancia centroide-centroide de 3.8 Å y un ángulo de desplazamiento de 20° aproximadamente, corresponde con un

<sup>25</sup> Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.

desplazamiento horizontal de 1.30 Å, donde un átomo de hidrógeno de un anillo aromático se encuentra encima del centro del otro anillo y su átomo de hidrógeno está sobre un átomo de carbono de este segundo anillo.<sup>26</sup>

### A.1.2.3. Interacciones $\pi$ - $\pi$ en complejos metálicos.

Desde el descubrimiento en 1974 de las interacciones de apilamiento intramolecular entre, el fragmento purina de la adenosina 5'-trifosfato y el anillo aromático de la 2,2'-bipiridina en complejos,<sup>27</sup> se ha investigado mucho sobre la naturaleza de dichas interacciones entre los ligandos de complejos. Se considera que estas interacciones de apilamiento tienen naturaleza de reconocimiento molecular biológico e interacción supramolecular.<sup>28</sup>

Estas interacciones de apilamiento pueden influir en la estabilidad del complejo,<sup>29</sup> las bandas de transferencia de carga de UV,<sup>30</sup> los desplazamientos químicos en el RMN de protón<sup>31</sup> además de en la velocidad de formación y en la geometría de coordinación de los compuestos.<sup>32</sup>

### A.1.3. INTERACCIONES CH- $\pi$ .

La interacción CH- $\pi$  es un tipo débil de enlace de hidrógeno,<sup>33</sup> tratándose de una interacción entre un ácido débil y una base débil, en contra del enlace de hidrógeno típico que se considera se forma entre un ácido fuerte y una base fuerte.

Aunque débil, la interacción CH- $\pi$  juega un papel muy importante en campos de la química como la conformación molecular,<sup>34</sup>

---

<sup>26</sup> Janiak, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.

<sup>27</sup> Nauman, C.F.; Singel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, **1974**, 2750.

<sup>28</sup> Orioli, P.; Cini, R.; Donati, D.; Mangani, S. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, **1981**, 4446. Sheldrick, W.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, **1981**, 460.

<sup>29</sup> Mitchell, P.R.; Sigel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, **1978**, 1564. Sigel, H. *Pure Appl. Chem.* **61**, **1989**, 923.

<sup>30</sup> Sugimori, T.; Shibakawa, K.; Masuda, H.; Odani, A.; Yamauchi, O. *Inorg. Chem.* **32**, **1993**, 4951. Mitchell, P.R.; Sigel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, **1978**, 1564.

<sup>31</sup> Chaudhui, P.; Sigel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, **1977**, 3142. Sigel, H.; Scheller, K.H.; Scheller-Krattinger, V.; Prijs, B. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, **1986**, 4171.

<sup>32</sup> Munakata, G.R.; Margerum, D.W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 1002.

<sup>33</sup> Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

<sup>34</sup> Niki, T.; Okada, M.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, **2001**, 8939.

el auto ensamblaje,<sup>35</sup> el equilibrio conformacional,<sup>36</sup> el empaquetamiento cristalino<sup>37</sup> o en la enantioselectividad,<sup>38</sup> demostrando que esta interacción es algo más que una fuerza de dispersión.

#### A.1.3.1. Interacciones CH- $\pi$ en complejos metálicos.

Okawa y col. fueron los primeros en subrayar la importancia de las interacciones CH- $\pi$  en la formación estereoselectiva de complejos con metales de transición.<sup>39</sup>

La relevancia de estas interacciones<sup>40</sup> en la estructura de los complejos de coordinación y organometálicos ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas.<sup>41</sup>

Hay que tener en cuenta que la energía de este tipo de enlaces es menor que la de los enlaces de hidrógeno convencionales, aunque dentro de la misma magnitud. Este hecho hace que estos enlaces no puedan competir con enlaces de hidrógeno de tipo X-H $\cdots$ O/N. Sin embargo, en este tipo de interacciones cualquier parte del anillo aromático puede servir como aceptor, lo que hace que estos enlaces C-H $\cdots\pi$  puedan formarse en condiciones estéricas adversas para otro tipo de enlaces de hidrógeno.<sup>42</sup>

<sup>35</sup> Cantill, S.J.; Preece, J.A.; Stoddart, J.F.; Wang, Z-H., White, A.J.P.; Willians, D.J. *Tetrahedron*, 56, **2000**, 6675. Arduini, A.; Ciorgi, G.; Pochini, A.; Secchi, A.; Ugozzoli, F. *Tetrahedron*, 57, **2001**, 2411.

<sup>36</sup> Akazome, M.; Ueno, Y.; Ooiso, H.; Ogura, K. *J. Org. Chem.* 65, **2000**, 68. Kinbara, K.; Harada, Y.; Saigo, K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 1339.

<sup>37</sup> Makanura, M.; Okawa, H.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, **1985**, 3377.

<sup>38</sup> Suezawa, H.; Hashimoto, T.; Tsuchinaga, K.; Yoshida, T.; Sakakibara, K.; Hirota, M.; Nishio, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 1243 y ref. incluidas.

<sup>39</sup> Okawa, H.; Numata, A.; Mio, A.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, **1980**, 2248. Okawa, H.; Ueda, K.; Kida, S. *Inorg. Chem.* 21, **1982**, 1594.

<sup>40</sup> Nishio, H.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH- $\pi$  Interaction-Evidence, Nature and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**.

<sup>41</sup> Suezawa, H.; Yoshida, T.; Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Nishio, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3148.

<sup>42</sup> Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press. **1999**.

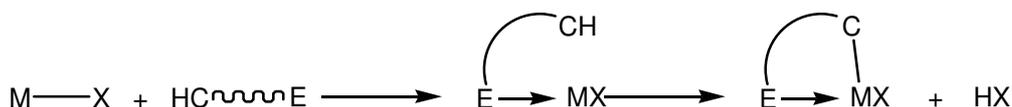
## A.2. CICLOPALADACIÓN DE HIDRAZONAS.

### A.2.1. LA REACCIÓN DE CICLOPALADACIÓN.

El término “ciclometalación” fue introducido por Trofimenko para describir aquellas reacciones en las que el ligando experimenta una metalación intramolecular para formar un anillo, el cual recibe el nombre de metalaciclo.<sup>43</sup>

Los paladaciclos se diseñan para distintas aplicaciones en la ciencia de los materiales como por ejemplo cristales líquidos<sup>44</sup> o aplicaciones en óptica o electro-óptica.<sup>45</sup>

Normalmente se acepta que el proceso de ciclometalación transcurre en dos etapas fundamentales. En la primera, el metal forma un compuesto de coordinación con un átomo dador E del ligando, en una segunda etapa el metal activa intramolecularmente el enlace C-H del ligando (ver **esquema A-1**).



Esquema A-1.

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

La tendencia del paladio a dar este tipo de procesos es tan acusada que se ha convertido en una ruta sintética para complejos de paladio.<sup>46</sup> Entre los métodos más ampliamente utilizados están aquellos que implican la reacción del sustrato orgánico con  $[Pd(OAc)_2]_3$  o con  $[PdCl_4]^{2-}$ .

<sup>43</sup> Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* 12, **1973**, 1215.

<sup>44</sup> a) Donnio, B.; Bruce, D.W. *Liquid Crystals II*. ed. D.M.P. Mingos, Springer. **1999**. b) Talarico, M.; Barbeiro, G.; Pucci, D.; Ghedini, M.; Golemme, A. *Adv. Mater.* 15, **2003**, 1374.

<sup>45</sup> Ommes, L.; Timini, B.A.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M.B.; Luckhurst, G.R.; Bruce, D.W. *Chem. Commun.* **2001**, 2248. Talarico, M.; Barbeiro, G.; Pucci, D.; Ghedini, M.; Golemme, A. *Adv. Mater.* 15, **2003**, 1374.

<sup>46</sup> *Comprehensive Organometallic Chemistry I y II. Inorganic Chemistry Encyclopedia*.

El proceso de ciclopaladación ha sido objeto de amplias revisiones<sup>47</sup> incluyendo discusiones sobre los mecanismos a través de los cuales se lleva a cabo esta reacción.<sup>48</sup>

La rapidez de la reacción de ciclopaladación hace muy difícil aislar sus intermedios. Además la activación del metal en la primera etapa, aumentando su carácter nucleofílico, hace que el ataque por parte del metal al átomo de carbono sea muy rápido.

La metalación de átomos de carbono ( $sp^2$ ) está favorecida sobre la de los carbonos ( $sp^3$ ).<sup>49</sup> Además, la formación de anillos quelato de 5 miembros se encuentra favorecida sobre la de anillos de 4 ó 6 miembros.

La deslocalización electrónica implicando al anillo supone un cierto grado de aromaticidad<sup>50</sup> que influye en las interacciones intermoleculares y por lo tanto en las propiedades físicas de los complejos.

Aunque está favorecida la formación de anillos de 5 miembros, hay ejemplos de formación de anillos de 4 miembros en presencia de sustituyentes voluminosos como *t*-butilfosfinas<sup>51</sup> o de anillos de 6

---

<sup>47</sup> Byers, P.K.; Canty, A.J.; Honeyman, R.T. *Adv. Organomet. Chem.* 34, **1992**, 1. Newkome, G.R.; Puckett, V.E.; Gupta, V.K.; Kiefer, G.E. *Chem. Rev.* 86, **1986**, 451. Ryabov, A.D. *Chem. Rev.* 90, **1990**, 403. Dunina, V.V.; Zalevskaya, O.A.; Potapov, V.M.; *Russ. Chem. Rev.* 57, **1988**, 250. Omae, I. *Chem. Rev.* 79, **1979**, 287. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* 32, **1980**, 235. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* 42, **1982**, 245. Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* 83, **1988**, 137. Omae, I. *Organometallic Intramolecular Coordination Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1986**. Deeming, A.J.; Rothwell, I.P. *Pure Appl. Chem.* 52, **1980**, 649. Skolov, V.I. *Pure Appl. Chem.* 55, **1983**, 1837. Constable, E.C. *Polyhedron*. 3, **1984**, 1037. Ryabov, A.D.; *Synthesis*. 90, **1985**, 233. Evans, D.W.; Daker, G.R.; Newkome, G.R. *Coord. Chem. Rev.* 93, **1989**, 155. Pfeffer, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 109, **1990**, 567.

<sup>48</sup> Alters, P.L.; Engel, P.F.; Hogerheide, M.P.; Copijn, M.; Spek, A.L.; van Koten, G. *Organometallics*. 12, **1993**, 1831.

<sup>49</sup> Maitlis, P.M.; Espinet, P.; Rusell, M.J.H. "Compounds with Palladium-Carbon  $\sigma$ -bonds", vol. 6, pp. 279-349 de *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford. **1982**. Cany, A.J. "Palladium-Carbon  $\sigma$ -bonded Complexes", vol. 9, pp. 225-290 de *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Elsevier, Oxford. **1995**. Albéniz, A.C.; Espinet, P. "Palladium: Inorganic and Coordination Chemistry", vol. 6, p. 3010; Suggs, J.W. "Palladium Organometallic Chemistry", vol. 6, p. 3023 de *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester. **1995**.

<sup>50</sup> Ghedini, M.; Crispini, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 75.

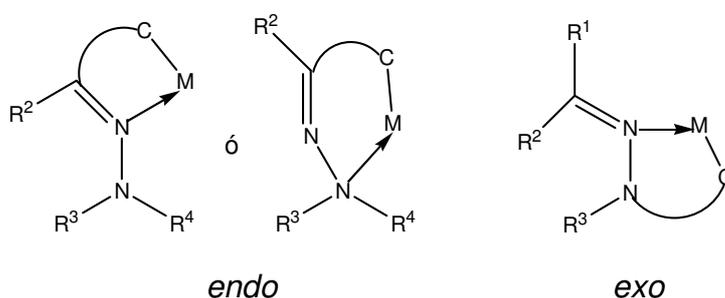
<sup>51</sup> Goel, A.B.; Coel, S.; Vanderweer, D. *Inorg. Chim. Acta*. 54, 1981, L267. Goel, R.G.; Ogini, W.O. *Organomet. Chem.* 1, **1982**, 654. Werner, H.; Kraus, H.J. *J. Organomet. Chem.* 204, **1981**, 415.

miembros tanto por ciclometalación de carbonos ( $sp^2$ )<sup>52</sup> como de carbonos ( $sp^3$ ).<sup>53</sup>

Todo lo dicho hasta ahora sobre la regioselectividad en la ciclopaladación demuestra que existen múltiples factores interaccionando de forma compleja, por lo que es difícil establecer unos principios generales para todos los sistemas.

### A.2.2 POSIBILIDADES DE CICLOPALADACIÓN DE HIDRAZONAS.

Existen para este ligando dos tipos de metalaciones: la *endo* se produce cuando el doble enlace forma parte del metalaciclo y la *exo* cuando el doble enlace está fuera del metalaciclo.



En los últimos años se han descrito varios ejemplos de ciclopaladación de hidrazonas a través de  $C(sp^3)$ .<sup>54</sup>

Natile y col han estudiado la ciclopaladación de la metilfenilhidrazona de la pinacolona.<sup>55</sup> Dependiendo de las condiciones experimentales se produce la metalación por el metilo o por el grupo *terc*-butilo, con formación en ambos casos de anillos *endo*.

La ciclopaladación *endo* de algunas hidrazonas tales como acetofenona- y benzofenona-fenilhidrazonas por reacción directa a partir de sales de paladio ha sido descrita en tres ocasiones.<sup>56</sup>

<sup>52</sup> Barker, J.; Cameron, N.D.; Kilner, M.; Mahmoud, M.M.; Wallwork, S.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3435.

<sup>53</sup> Albert, J.; Granell, J.; Sales, J.; Solans, X.; Font-Altava, M. *Organometallics*. **5**, **1986**, 2567. Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. *Polyhedron*. **8**, **1989**, 2725.

<sup>54</sup> Cárdenas, D.J.; Echavaren, A.M. *Organometallics*. **13**, **1994**, 882. Cárdenas, D.J.; Echavaren, A.M. *Organometallics*. **14**, **1995**, 4427.

<sup>55</sup> Galli, B.; Gasparrini, F.; Maresca, L.; Natile, G.; Palmieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1483.

<sup>56</sup> Cockburn, B.N.; Howe, D.V.; Keating, T.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 404. Thompson, J.M.; Heck, R.F. *J. Org. Chem.* **40**, **1975**, 1667.

Granell y col. han estudiado también la preferencia en la ciclopaladación de arilhidrazonas de arilcetonas y arilaldehídos.<sup>57</sup> En todos los casos estudiados por estos autores se ha observado que la presencia de un sustituyente no coordinante en el átomo de carbono adyacente a la posición de metalación impide la reacción de ciclometalación.<sup>58</sup> En el caso en el que los sustituyentes en el átomo de carbono de la función hidrazona son voluminosos, sólo se observa la metalación *exo* a pesar de que el anillo se encuentra fuertemente desactivado frente a un ataque electrófilo por parte del paladio, debido a la presencia de dos sustituyentes electrón-atractores.<sup>59</sup>

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

Para estos ligandos los derivados *endo* sólo se obtienen cuando el anillo fenilo de la hidrazona contiene átomos de cloro en posición *orto* o *meta*. La tendencia de estas hidrazonas a dar *exo*-derivados contrasta con los *endo*-paladaciclos obtenidos con *N*-bencilidenaminas. Esta diferencia de comportamiento se puede explicar por la planaridad de los ligandos hidrazona, lo cual favorece la interacción del enlace C-H del fenilo de la hidrazona con el paladio.<sup>60</sup>

La reacción de  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$  con 2-acetilpiridina-*p*-tolilhidrazona y acetato de sodio en metanol a temperatura ambiente durante cinco días produce el complejo metalado *exo* donde el ligando hidrazona actúa como tridentado, dicho complejo fue caracterizado mediante RMN de protón.<sup>61</sup>

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

---

Espinet, P.; García, G.; Herrero, F.J.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* 28, **1989**, 4207.

<sup>57</sup> Granell, J.; Moragás, R.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* 431, **1992**, 359. Granell, J.; Moragás, R.; Sales, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1237.

<sup>58</sup> Albert, J.; Ceder, R.M.; Gómez, M.; Granell, J.; Sales, J. *Organometallics*. 11, **1992**, 1536. Vila, J.M.; Pereira, M.T.; Gayoso, M. *Transition Met. Chem.* 11, **1986**, 342.

<sup>59</sup> Galli, B.; Gasparrini, F.; Maresca, L.; Natile, G.; Palmieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1483.

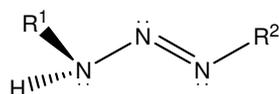
<sup>60</sup> Cárdenas, D.J.; Echavaren, A.M. *Organometallics*. 13, **1994**, 882. Cárdenas, D.J.; Echavaren, A.M. *Organometallics*. 14, **1995**, 4427.

<sup>61</sup> Nomoyama, M. *Inorg. Chim. Acta.* 28, 1978, L163. Nomoyama, M.; Sugiura, C. *Polyhedron*. 1, **1982**, 179.

### A.3. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON TRIAZENUROS COMO LIGANDO.

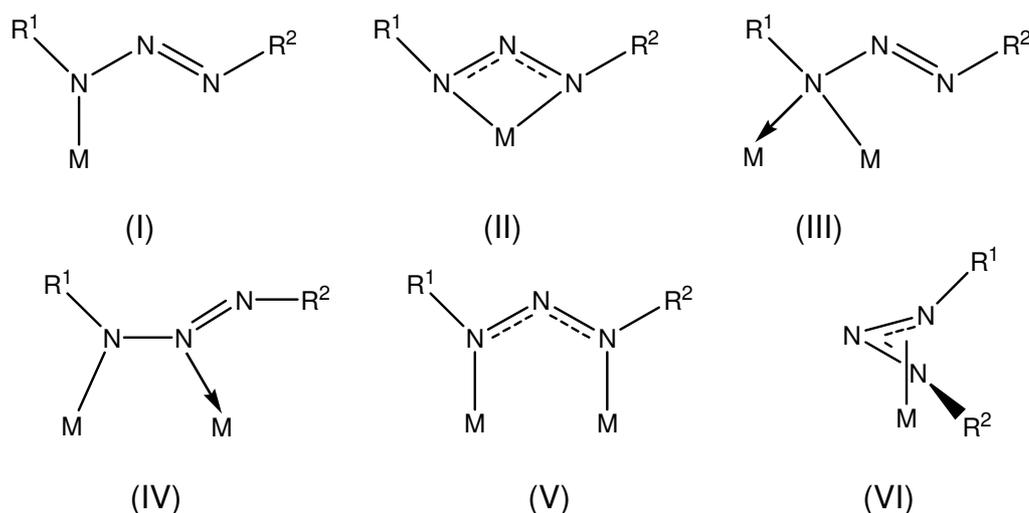
#### A.3.1 LOS TRIAZENUROS COMO LIGANDO.

Los triazenos son compuestos orgánicos que presentan tres PS como se muestra a continuación.



La existencia de estos tres PS hace posible que los triazenos puedan enlazarse a los metales de transición.

La desprotonación de un triazeno 1,3-disustituido lleva la formación de lo que se conoce como triazenuro. Un triazenuro 1,3-disustituido posee cuatro PS por los que puede enlazarse al metal. Los modos de coordinación más probables se muestran a continuación:



De estos modos de coordinación son numerosos los complejos descritos que contienen al triazenuro actuando como monodentado (I), bidentado quelato (II), o bidentado puente (V). El modo de coordinación  $\kappa^3$ -pseudotalilo (VI) no se ha verificado experimentalmente hasta el momento.

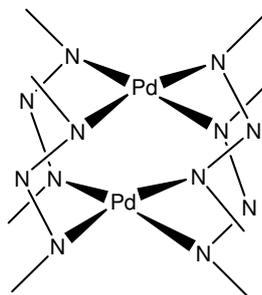
D.S. Moore y S.D. Robinson realizaron una detallada revisión sobre derivados de los metales de transición y triazeno, tetrazadienos y

pentaazadienos en la que se detallan numerosos aspectos de enlace, reactividad y propiedades de los compuestos.<sup>62</sup>

### A.3.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON TRIAZENUROS 1,3-DISUSTITUIDOS.

Dwyer en 1941 describió los primeros complejos de paladio con ligandos triazenuro. La adición de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y NaOAc a disoluciones acuosas a bajas temperaturas de diariltriazenos, producía precipitados voluminosos de “ $\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2(\text{Ar}-\text{NNNH}-\text{Ar})$ ”, los cuales rápidamente perdían triazeno para dar “ $\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2$ ” y formaban aductos “ $\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2\text{py}_2$ ” y “ $\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2\text{en}$ ”.<sup>63</sup> Los aductos del tipo “ $\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2(\text{Ar}-\text{NNNH}-\text{Ar})$ ” fueron considerados como los primeros ejemplos de paladio(II) octaédrico. Sin embargo, intentos posteriores de preparar estos aductos condujeron a los bis-aductos, los cuales fueron formulados como especies plano-cuadradas de paladio(II).<sup>64</sup>

Posteriormente, la técnica de difracción de RX demostró que los complejos “ $\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2$ ”, considerados bis-quelatos plano-cuadrados eran en realidad binucleares. La estructura que presentaban era del tipo “farol” o “rueda de paletas”, como se muestra en la siguiente figura, y que resulta análoga a la de los correspondientes complejos de níquel(II).<sup>65</sup>



Años después, se obtuvieron derivados de paladio(II) en los que el ligando triazenuro se comportaba como monodentado: *trans*- $[\text{PdCl}(\kappa^1-\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})\text{L}_2]$  y  $[\text{trans-Pd}(\kappa^1-\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})_2\text{L}_2]$  (L = fosfinas y

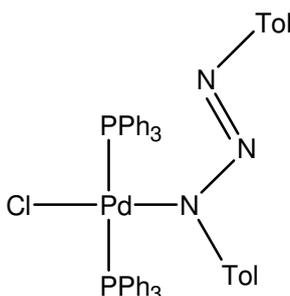
<sup>62</sup> Moore, D.S.; Fobinson, S.D. “Catenated Nitrogen Ligands Part I. Transition Metal derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetradiezenes and Pentadiezenes” *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol 30, p.1. Academic Press, Orlando, **1986**.

<sup>63</sup> Dwyer, F.P: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, **1941**, 78.

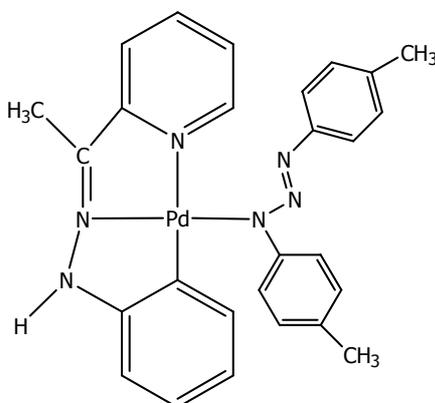
<sup>64</sup> Harris, C.M.; Hoskins, B.F.; Martin, R.L. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3728.

<sup>65</sup> Corbett, M.; Hoskins, B.F.; McLeod, N.J.; O’Day, B.P. *Aust. J. Chem.* **28**, **1975**, 2377.

arsinas). Estos complejos fueron preparados por tratamiento de los precursores *trans*-[PdX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] con Ar-NNNH-Ar/NEt<sub>3</sub><sup>66</sup> o Li(Ar-NNN-Ar).<sup>67</sup> Los últimos productos cuando (L = PPh<sub>3</sub>) se han obtenido también desde mezclas [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/Ar-NNNH-Ar en benceno caliente.<sup>68</sup> Estas especies presentan un comportamiento fluxional que será descrito más adelante. La geometría de coordinación plano-cuadrada y el modo de coordinación monodentado para el ligando triazenuro se confirmaron a partir de un estudio de difracción de RX del complejo *trans*-[PdCl(κ<sup>1</sup>-*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] que se muestra en la siguiente figura.<sup>69</sup>



Nuestro grupo de investigación ha descrito el complejo de la figura siguiente, el cual fue caracterizado por RX y para el que también se describió su comportamiento dinámico en disolución.<sup>70</sup> Además se realizó un estudio electroquímico, este complejo presentaba una reacción de transferencia electrónica electrocatalizada (mecanismo E<sub>1</sub>C<sub>1</sub>E<sub>2</sub>C<sub>2</sub>).



<sup>66</sup> Creswell, C.J.; Queirós, M.A.M.; Robinson, S.D. *Inorg. Chim. Acta.* 60, **1982**, 157.

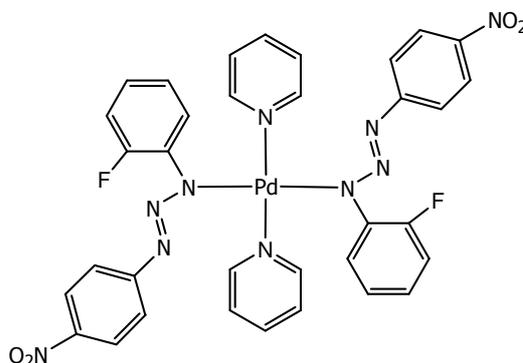
<sup>67</sup> Bombeieri, G.; Immirzi, A.; Toniolo, L. *Inorg. Chem.* 15, **1976**, 2428. Toniolo, L.; Immirzi, A.; Croatto, U. *Inorg. Chim. Acta* 19, **1976**, 209.

<sup>68</sup> Laing, K.R.; Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1205. Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1315.

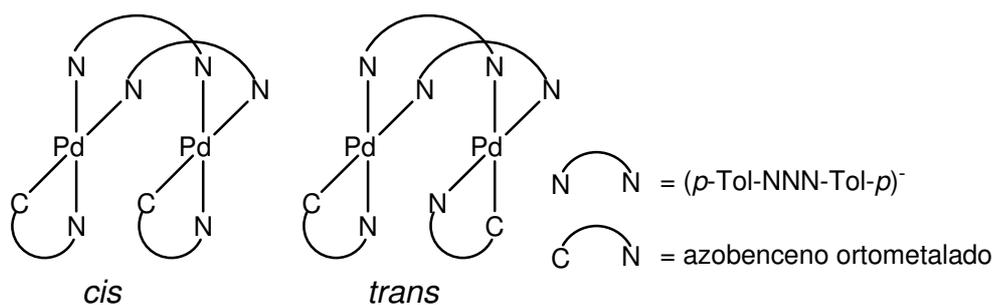
<sup>69</sup> Bombeieri, G.; Immirzi, A.; Toniolo, L. *Inorg. Chem.* 15, **1976**, 2428.

<sup>70</sup> García-Herbosa, G.; Conelly, N.G.; Muñoz, A.; Cuevas, J.V.; Orpen, A.G.; Politzer, S.D. *Organometallics.* 20, **2001**, 3223.

Recientemente Höner y col. Han descrito el primer complejo de Pd(II) con dos ligandos triazenuro asimétricos actuando como monodentados. La estructura del mismo se muestra a continuación.<sup>71</sup>



Nuestro grupo de investigación ha descrito los complejos de Pd(II) que se muestran en la figura inferior y para los cuales se observó un comportamiento electroquímico novedoso.<sup>72</sup> Este consistía en una dependencia de la comunicación electrónica con la disposición geométrica de los centros redox.



Ambos isómeros presentan el mismo número de ondas reversibles. Las dos oxidaciones y la primera reducción tienen el mismo potencial estándar para los dos isómeros. Sin embargo, la segunda reducción que parece centrada en ligandos azobenceno ortometalados,<sup>73</sup> se encuentra afectada por la geometría de las moléculas. La conexión electrónica entre los centros redox "azobenceno" se produce a través de los átomos de paladio y de los ligandos triazenuro puente.

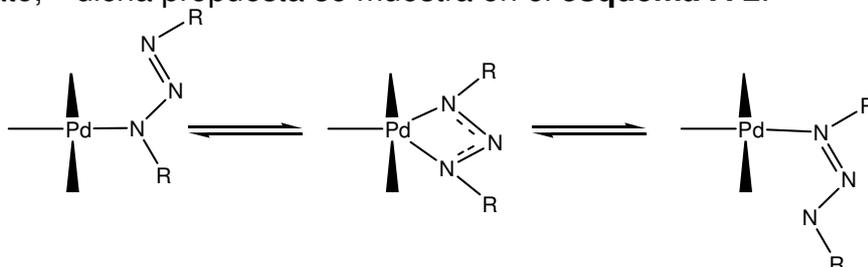
<sup>71</sup> Höner, M.; Visentin, L.C.; Dahmer, M.; Bordinho, J. *Crystal Structure Communications*. **2002**, 286.

<sup>72</sup> García-Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García-Granda, S. *Organometallics*. **13**, **2001**, 1775.

<sup>73</sup> Bag, K.; Misra, T.K.; Sinha, C. *Polyhedron*. **17**, **1998**, 4109.

El comportamiento fluxional de los complejos de paladio(II) con triazenuro monodentado fue descrito por primera vez por Robinson y Uttley.<sup>74</sup>

El estudio de RMN de protón a temperatura variable confirmó esta fluxionalidad y se propuso un mecanismo en el que participaban intermedios pentacoordinados donde el triazenuro actuará como quelato,<sup>75</sup> dicha propuesta se muestra en el **esquema A-2**.



**Esquema A-2.** Equilibrio 1,3-metalotrópico en  $\kappa^1$ -triazenuro complejos.

Los complejos  $[\text{Pd}(\text{Ar}-\text{NNN}-\text{Ar})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ ,<sup>76</sup> muestran un comportamiento fluxional similar al observado para las especies de níquel análogas. Los valores de  $\Delta S^\ddagger$  encontrados apoyan el mecanismo asociativo intramolecular. Para el caso del complejo descrito por nuestro grupo  $[\text{Pd}(2\text{-APyPH})(\mu\text{-Tol}-\text{NNN}-\text{Tol})]$ , mencionado anteriormente, presenta también este tipo de comportamiento. Sin embargo, los valores tan negativos de  $\Delta S^\ddagger$  encontrados para este compuesto, y algunos resultados obtenidos en este trabajo nos permiten decir ahora que el mecanismo probable para este compuesto no será el recogido en el **esquema A-2**.

<sup>74</sup> Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 184.

<sup>75</sup> Creswell, C.J.; Queirós, M.A.M.; Robinson, S.D. *Inorg. Chim. Acta.* **60**, **1982**, 157.

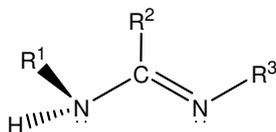
Toniolo, L.; Robinson, S.D.; Uttley, M.F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1205.

<sup>76</sup> Pfeifer, E.; Oskram, A.; Vrieze, K. *Transition Met. Chem. (Weinheim)* **2**, **1977**, 240.

## A.4. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON AMIDINATOS COMO LIGANDO.

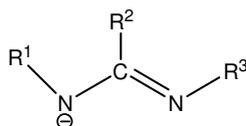
### A.4.1. LOS AMIDINATOS 1.3-DISUSTITUIDOS COMO LIGANDO.

Las amidinas son compuestos orgánicos con el siguiente grupo funcional:

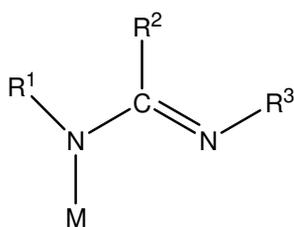


Las amidinas poseen dos PS que les permiten enlazarse a los metales de transición.

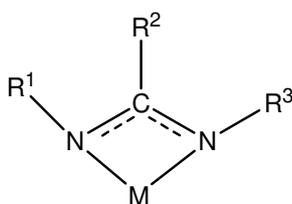
La desprotonación del nitrógeno amínico da lugar a una especie cargada negativamente que se conoce con el nombre de amidinato, cuya estructura general se muestra a continuación. En el caso particular de que  $R^2 = \text{Me}$ , reciben el nombre de acetamidinatos, en el caso de que  $R^2 = \text{H}$  se conocen como formamidinatos y cuando  $R^2 = \text{Ph}$  se conocen como benzoamidinatos.



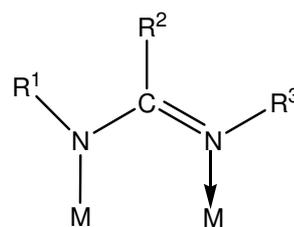
Los amidatos poseen tres PS que les permiten enlazarse a los metales de transición. Los modos de coordinación más probables se recogen a continuación.



(I)



(II)



(III)

Se han estudiado todos los modos de coordinación de estos ligandos<sup>77</sup> y son numerosos los complejos descritos que contienen al

<sup>77</sup> Vrieze, K.; van Koten, G. *Comprehensive Coordination Chemistry* (editado por G. Wilkinson), vol. 2, pp. 189-244, Pergamon Press, Oxford, **1987**.

amidinato actuando como monodentado (I),<sup>78</sup> bidentado quelato (II)<sup>79</sup> o bidentado puente (III).<sup>80</sup>

La similitud de estos ligandos con el ligando isoelectrónico triazenuro 1,3-disustituido<sup>81</sup> y otros ligandos relacionados como ditiocarboxilato, ditioposfato o diseleniofosfato<sup>82</sup> ha sido claramente ilustrada.<sup>83</sup>

Balmer y Kilner realizaron una extensa revisión sobre la química de coordinación de los ligandos amidina y amidinato en la que se estudian numerosos aspectos de enlace, estructura y reactividad y distintas propiedades de los mismos.<sup>84</sup>

Las propiedades electrónicas y estéricas de los amidinatos pueden ser variadas cambiando la naturaleza de los sustituyentes tanto de los átomos de nitrógeno como los de carbono central.

#### A.4.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) CON AMIDINATOS COMO LIGANDO.

Los modos de obtención más habituales para estos compuestos son dos:

1. Reacción de  $[R-NCR'N-R]^-$  con sales metálicas.<sup>85</sup>
2. Desprotonación de la amidina en un precursor del tipo "M(R-NCR'NH-R)".<sup>86</sup>

<sup>78</sup> Cotton, F.A.; Daniel, L.M.; Maloney, D.J.; Matonic, J.H.; Murillo, C.A. *Polyhedron*, **13**, **1994**, 815. Grove, D.M.; Van Koten, G.; Ubbels, H.J.C.; Vrieze, K.; Niemann, L.C.; Stam, C.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 717.

<sup>79</sup> Barker, J.; Kilner, M.; Gould, R.O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2687. Barker, J.; Cameron, N.; Kilner, M.; Mahoud, M.M.; Wallwork, S.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1359.

<sup>80</sup> Edelman, F.T.; Ziegles, W.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* **426**, **1992**, 261. Boyd, D.C.; Conelly, N.G.; Herbosa, G.G.; Hill, M.G.; Mann, K.R.; Meali, C.; Orpen, A.G.; Richardson, K.E.; Rieger, P.H. *Inorg. Chem.* **33**, **1994**, 960. Gómez, M.; Muller, G.; Sales, J. *Polyhedron*. **12**, **1993**, 1171.

<sup>81</sup> Brown, L.D.; Ibers, J. *J. Am. Soc.* **98**, **1976**, 1597. Pfeiffer, E.; Olie, K. *Cryst. Struct. Commun.* **4**, **1975**, 605. Cobertt, M.; Hoskins, B.F. *J. Am. Soc.* **89**, **1967**, 1530. Cobertt, M.; Hoskins, B.F. *Chem. Commun.* **1968**, 1602. Moore, D.S.; Robinson, S.D. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**.

<sup>82</sup> Inglis, T. *Inorg. Chim. Acta Rev.* **3**, **1973**, 35.

<sup>83</sup> Barker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **133**, **1994**, 219.

<sup>84</sup> Barker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **133**, **1994**, 219.

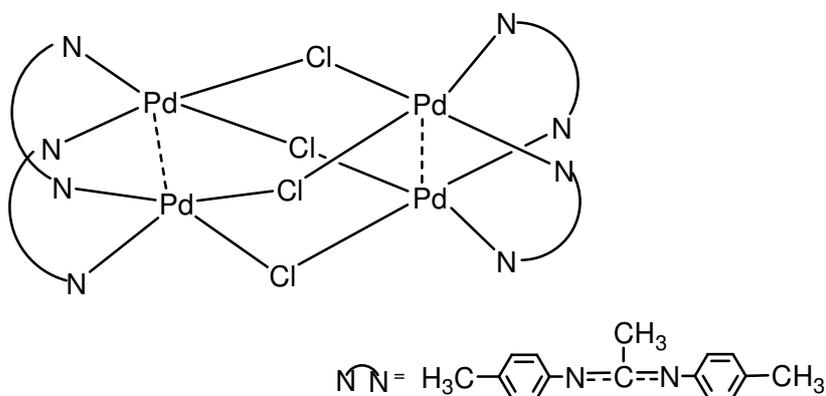
<sup>85</sup> Singhal, A.; Jain, V.K. *Can. J. Chem.* **74**, **1996**, 2018.

<sup>86</sup> Cotton, F.A.; Matonic, J.H.; Murillo, C.A. *Inorg. Chem.* **35**, **1996**, 498.

Para Pd(II) el *N,N*-difenilbenzamidinato forma complejos bis-quelato mononucleares,<sup>87</sup> binucleares con dos ligandos puente y dos bis-quelato y un complejo con cuatro ligandos puente.<sup>88</sup>

Los formamidinatos son conocidos por favorecer estructuras inusuales en los complejos.<sup>89</sup>

Además, existen acetamidinato complejos con nuclearidades diferentes a las descritas hasta el momento. Nuestro grupo abordó la síntesis del complejo tetranuclear  $[\{Pd_2(\mu\text{-Tol-NC(Me)N-Tol})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  cuya estructura, que se muestra a continuación, fue asignada a partir de los datos electroquímicos y espectroscópicos.<sup>90</sup> Dichos estudios electroquímicos hicieron evidente la existencia de diferentes caminos en la conexión electrónica entre los centros redox.



Sin embargo, durante la realización de esta Tesis se encontraron evidencias de que la estructura propuesta de que presentaba una topología tetranuclear diferente que se discutirá más adelante.

<sup>87</sup> Barker, J.; Cameron, N.; Kilner, M.; Mahoud, M.M.; Wallwork, S.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1359.

<sup>88</sup> Yao, C.L.; He, L.P.; Korp, J.D.; Bear, J.L. *Inorg. Chem.* **27**, **1988**, 4389.

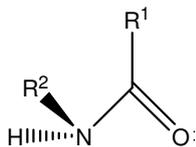
<sup>89</sup> Zhuo, Y.; Richeson, D.S. *Organometallics*. **14**, **1995**, 3558. Berno, R.; Hao, S.; Minhas, R.; Gambarota, S. *J. Am. Soc.* **116**, **1994**, 7417.

<sup>90</sup> Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. **2001**.

## A.5. COMPLEJOS DE PALADIO (II) CON AMIDATOS COMO LIGANDO.

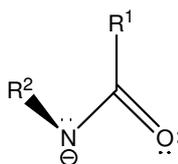
### A.5.1. LOS AMIDATOS SECUNDARIOS COMO LIGANDO.

Las amidas secundarias son compuestos orgánicos caracterizados por el grupo funcional siguiente:

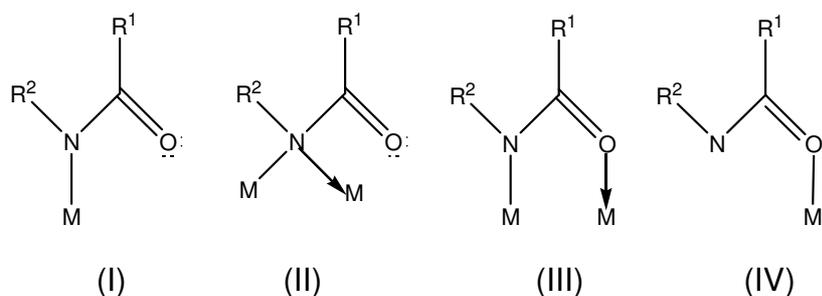


Las amidas poseen 3 PS que les permiten enlazarse a los metales de transición.

Estas amidas pueden ser desprotonadas, dando lugar a lo que se conoce como amidatos, y cuyo grupo funcional se describe a continuación.



Este ligando, es isoelectrónico con el ligando triazenuro y otros ligandos relacionados. En la figura siguiente se muestran los modos de coordinación más probables para el mismo.



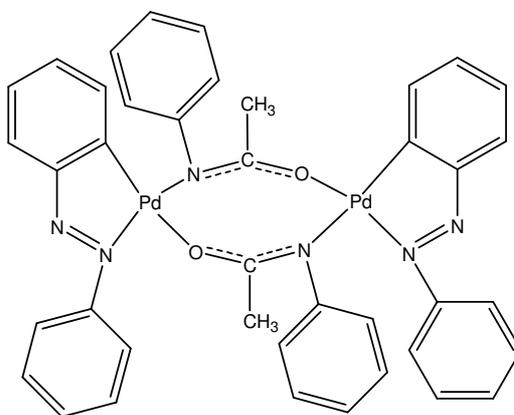
De entre estos modos de coordinación el que se encuentra en la mayoría de los casos es aquel en que el ligando actúa como puente entre dos centros metálicos (III).

En el caso particular en el que  $R^1 = \text{CH}_3$  y  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ , recibe el nombre de acetanilido. La gran cantidad de información que se puede encontrar sobre la acetanilida como molécula, y su interacción con sistemas vivos, contrasta con la pequeña cantidad de compuestos descritos para los cuales la acetanilida o su derivado desprotonado actúa como ligando, especialmente para metales del grupo del platino.

#### A.5.2. COMPLEJOS DE Pd(II) CON AMIDATOS COMO LIGANDO.

Se han descrito complejos con la fórmula general  $[\text{M}_2(\mu\text{-PhNCOMe})_4]$  de V,<sup>91</sup> Cr,<sup>2</sup> Mo,<sup>92</sup> Re<sup>93</sup> y Rh.<sup>94</sup> Sin embargo, para el caso del paladio los únicos complejos descritos son aquellos con el ligando tipo NHC(R)O, actuando como *ortometalado*<sup>95</sup> o como puente.<sup>96</sup>

El primer complejo de Pd(II) con un ligando acetanilido actuando como puente fue descrito por nuestro grupo de investigación, su estructura se muestra a continuación.<sup>97</sup>



<sup>91</sup> Edema, J.J.H.; Meetsma, A.; Vanbolhuis, F.; Gambarotta, S. *Inorg. Chem.* 30, **1991**, 2056.

<sup>92</sup> Bino, A.; Cotton, F.A.; Kaim, W. *Inorg. Chem.* 18, **1979**, 3030.

<sup>93</sup> Cotton, F.A.; Lu, J.; Ren, T. *Polyhedron.* 13, **1994**, 807. Cotton, F.A.; Lu, J.; Huand, Y. *Inorg. Chem.* 35, **1996**, 1839.

<sup>94</sup> Lifsey, R.S.; Lin, X.Q.; Chavan, M.Y.; Ahsan, M.Q.; Kadish, K.M.; Bear, J.L. *Inorg. Chem.* 26, **1987**, 830. Eagle, C.T.; Farrar, D.G.; Holder, G.N.; Pennington, W.T.; Baley, R.D. *J. Organomet. Chem.* 596, **2000**, 90.

<sup>95</sup> Horino, H.; Inoue, N. *J. Org. Chem.* 46, **1981**, 4416. Raybow, A.D.; Sakodinskaya, I.K.; Yatsimirsky, A.K. *J. Organomet. Chem.* 406, **1991**, 309. Barker, J.; Cameron, N.D.; Kilner, M.; Mahmoud, M.M.; Wallwork, S.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3435.

<sup>96</sup> Ruiz, J.; Cutillas, N.; Rodríguez, V.; Sanpedro, J.; López, G.; Chaloner, P.A.; Hitchcock, P.B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2939. Lui, X.; Renard, S.L.; Kilner, C.A.; Halcrow, M.A. *Inorg. Chem. Commun.* 6, **2003**, 598.

<sup>97</sup> Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Miguel, D.; Muñoz, A. *Inorg. Chem. Commun.* 5, **2002**, 340.

Este complejo es un dímero con simetría “face-to-face” con ambos átomos de paladio con una geometría planocuadrada. Los ligandos acetanilido actúan como puente entre los dos centros metálicos y los ligandos azobencenos actúan como quelato. Solamente se forma un isómero de los cinco posibles, aquel en el que el átomo de O se encuentra en *trans* al de C y un N en *trans* a otro N, como un ejemplo de Principio de Máxima Dureza de Pearson.<sup>98</sup>

La electroquímica de este complejo muestra cuatro ondas, una oxidación reversible y otra irreversible y dos reducciones irreversibles. Comparando estos datos con complejos de estructuras similares para el ligando relacionado triazenuro que presentan ondas reversibles sugiere que este ligando es menos robusto para mantener la estructura “face-to-face” que el triazenuro puente.

---

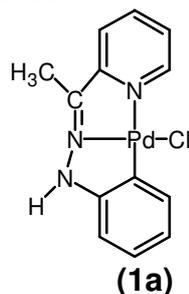
<sup>98</sup> Pearson, R.G. *J. Chem. Educ.* 76, 1999, 267.

## **B.DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



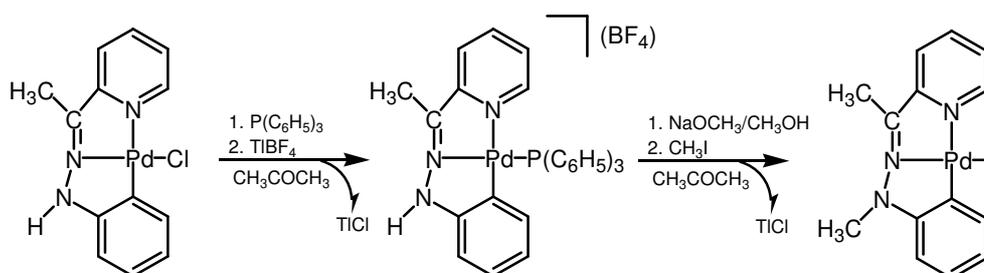
## B.1. COMPLEJOS MONONUCLEARES DE PALADIO CON LOS LIGANDOS 2-ACETILPIRIDINAFENILHIDRAZONATO Y 2-ACETILPIRIDINAMETILFENILHIDRAZONATO

En trabajos anteriores realizados por nuestro grupo de investigación<sup>1</sup> se describió que el ligando 2-acetilpiridina-fenilhidrazona daba lugar al complejo ortometalado de Pd(II) (**1a**). Durante la realización de este trabajo se obtuvieron cristales de este complejo aptos para su estudio por difracción de RX, cuya estructura en estado sólido se discutirá más adelante.



El ligando cloro podía ser sustituido con facilidad por ligandos neutros monodentados del tipo L = PPh<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>,  $\gamma$ -pic, tht y bidentados del tipo L = dppm, 4,4'-bipi. También se pudo sustituir por ligandos aniónicos monodentados como el 1,3-bis(4-metilfenil)triazenuro.<sup>2</sup>

El ligando N-metilado 2-acetilpiridinametilfenilhidrazona no se ortometalaba en las mismas condiciones que lo hacía la 2-acetilpiridinafenilhidrazona, pero fue posible preparar el yodo-complejo análogo [Pd(APMeFH)I] siguiendo el **esquema B-1**.



**Esquema B-1.**

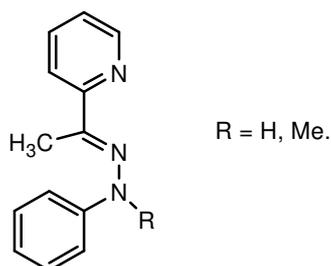
<sup>1</sup> García Herbosa, G.; Conelly, N.G.; Muñoz, A.; Orpen, A.G.; Politzer, S.D. *Organometallics*. 20, **2001**, 3223. Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. **2001**.

<sup>2</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García-Granda, S. *Organometallics*. 13, **1994**, 1775.

Pensamos entonces, en preparar nuevos derivados tanto con la 2-acetilpiridinafenilhidrazona como con la hidrazona N-metilada 2-acetilpiridinametilfenilhidrazona, a partir de ahora APFH y APMeFH respectivamente, usando para ello ligandos P-dadores y N-dadores que pudieran actuar como monodentados o como bidentados.

### B.1.0. PREPARACIÓN DE LOS LIGANDOS HIDRAZONA

La síntesis de los ligandos se llevó a cabo por condensación de 2-acetilpiridina por un lado con fenilhidrazina y por otro con 1-metilfenilhidrazina,<sup>3</sup> formándose el isómero termodinámicamente más estable, el isómero *E*<sup>4</sup> que se muestra en la figura siguiente.



### B.1.1. COMPLEJOS MONONUCLEARES CON LOS LIGANDOS HIDRAZONA ORTOMETALADOS

#### B.1.1.1. Estructura de RX de [Pd(APFH)Cl] (1a)

Este compuesto de partida (**1a**) fue descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación,<sup>5</sup> pero su estructura de RX no había sido resuelta en aquel momento.

En la **figura B-1** se muestra una perspectiva de la estructura en estado sólido de dicho complejo con numeración atómica.

Se trata, de un complejo planocuadrado de Pd(II) con un ligando APFH actuando como tridentado (NN'C) y un cloro terminal.

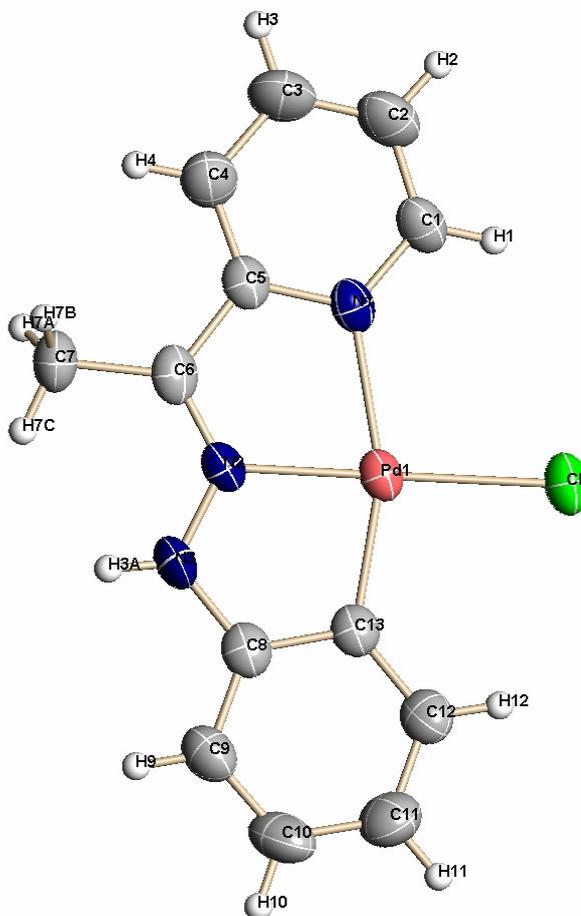
La estructura consta de un solo átomo de paladio unido a un ligando cloro, que actúa como terminal, y un ligando tridentado (NN'C)

<sup>3</sup> Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific and Technical, Essex. **1989**.

<sup>4</sup> Tennant, G. "Imines, Nitrones and Isocianides" en *Comprehensive Organic Chemistry*, vol. 2, p. 383. Pergamon, Oxford, **1979**.

<sup>5</sup> García Herbosa G., Muñoz A., Miguel D., García Granda S. *Organometallics* **13**, **1994**, 1775.

2-acetilpiridinafenilhidrazona, formando dos anillos quelato de cinco miembros.



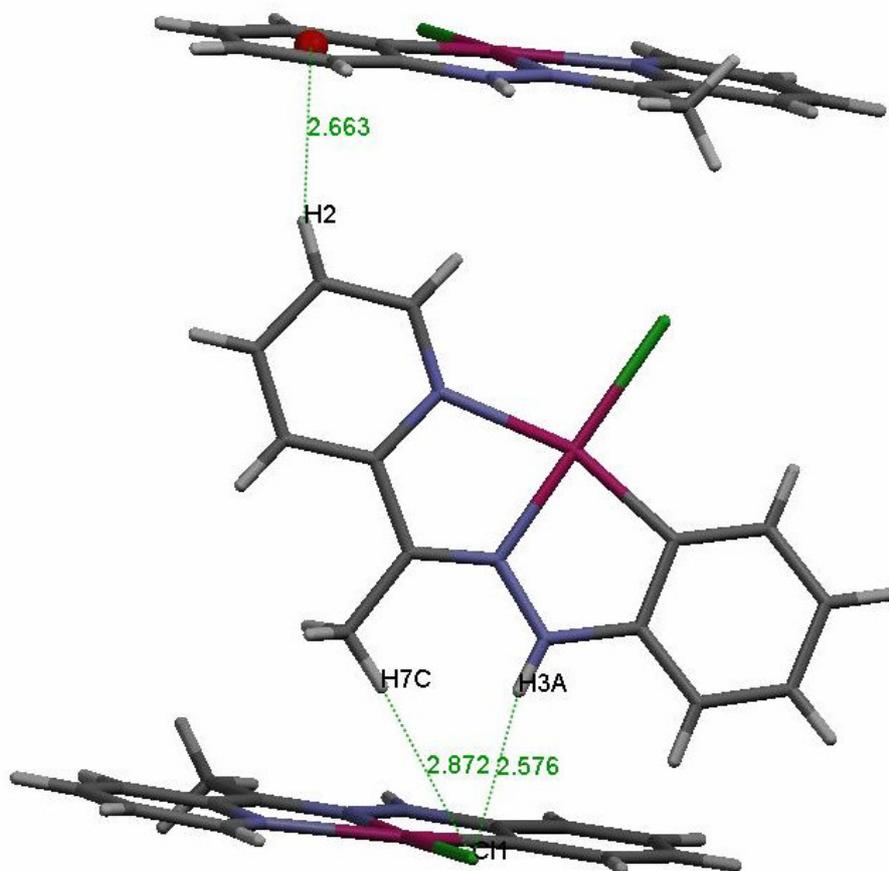
**Figura B-1.** Estructura molecular de [Pd(APFH)Cl] (**1a**)

La geometría planocuadrada se encuentra ligeramente distorsionada, ya que el ángulo N(1)-Pd(1)-C(13) es de  $161^\circ$  y no de  $180^\circ$ , con valores para los ángulos de los anillos de cinco miembros de C(13)-Pd(1)-N(2) =  $82.46^\circ$  y N(2)-Pd(1)-N(1) =  $78.86^\circ$  y una distancia de enlace  $d(\text{Pd}(1)\text{-N}(2)) = 1.975 \text{ \AA}$ .

En este caso el ángulo el ángulo N(2)-N(3)-C(8) es de  $113.47^\circ$ , mayor que para el derivado análogo [Pd(APMeFH)Cl] (**2b**) (que se discutirá en el **apartado B.1.1.2.**) pero igualmente inferior al esperado para un nitrógeno con hibridación  $sp^3$ .

En el caso de la estructura de (**1a**), una inspección detallada de las interacciones *intemoleculares* presentes en el estado sólido reflejó la

existencia de las interacciones que se recogen a continuación, y que se representan en la **figura B-2**, dando lugar al empaquetamiento que se muestra en la **figura B-3**.



**figura B-2.** Interacciones presentes en la estructura de **(1a)**

- Enlace de hidrógeno débil,<sup>6</sup> N-H $\cdots$ Cl, entre el Cl y el N-H, donde la distancia  $d(\text{Cl-N}(3)) = 3.420 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cl-H}(3A)) = 2.576 \text{ \AA}$  y un ángulo  $(\text{Cl}(1)\text{-H}(3A)\text{-N}(3)) = 168.68^\circ$ .
- Enlace de hidrógeno débil,<sup>6</sup> C-H $\cdots$ Cl, entre el Cl y el C-Me, donde la distancia  $d(\text{Cl-C}(7)) = 3.825 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cl-H}(7C)) = 2.872 \text{ \AA}$  y un ángulo  $(\text{Cl}(1)\text{-H}(7C)\text{-C}(7)) = 171.45^\circ$ .
- Interacción C-H $\cdots$   $\pi$  intermolecular<sup>7</sup> entre un hidrógeno del anillo piridina y el anillo fenilo donde  $d(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}(2)) = 2.663 \text{ \AA}$  y  $d(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-C}(2)) = 3.525 \text{ \AA}$ .

<sup>6</sup> Jeffrey, G.A. *Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, **1997**.

<sup>7</sup> Janiak, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.

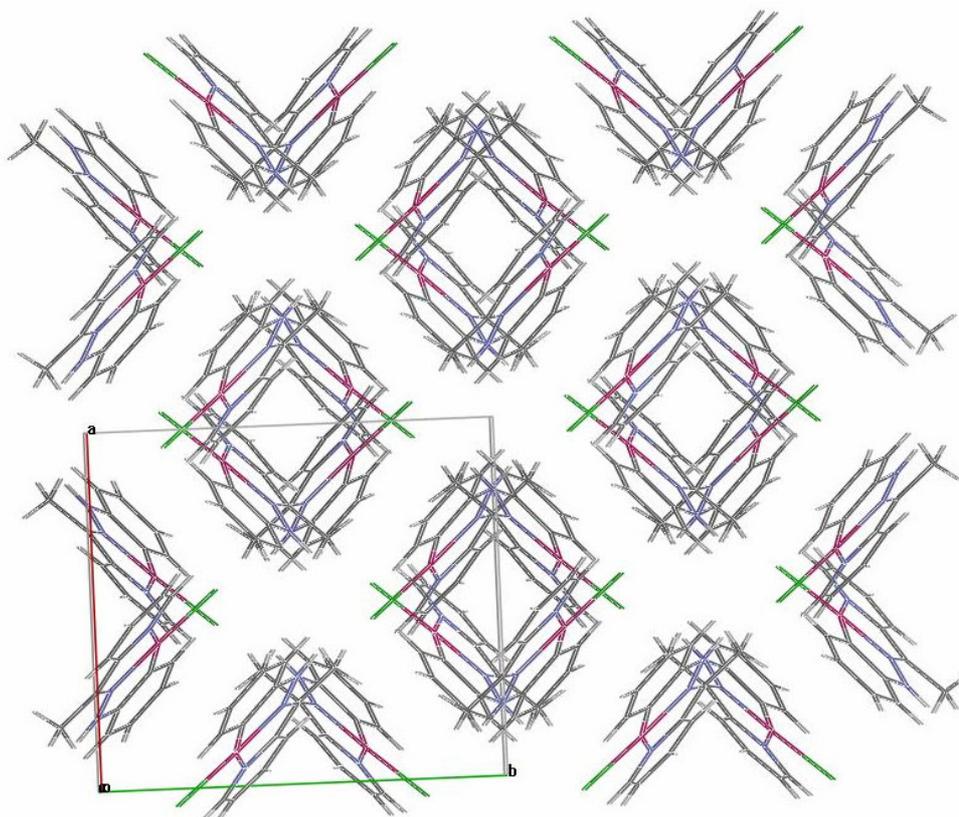


Figura B-3. Vista del empaquetamiento de (1a) a lo largo del eje c.

#### B.1.1.2. Complejo [Pd(APMeFH)Cl] (2b)

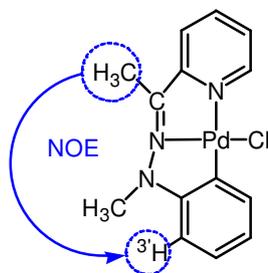
Obtuvimos cristales adecuados para su estudio por difracción de RX de un complejo análogo a (1a), en este caso el complejo sería [Pd(APMeFH)Cl] (2b). Los cristales de (2b) se obtuvieron al intentar crecer cristales del complejo binuclear  $[\{Pd(APMeFH)\}_2\{Tol-NNN-Tol\}][BF_4]$  (31), que se discutirá en el apartado B.2.2.2..

Diseñamos entonces un procedimiento para la síntesis de este nuevo derivado (2b). El tratamiento de una disolución del ligando APMeFH en ácido acético caliente con la cantidad estequiométrica de acetato de paladio y posterior recristalización desde etanol-éter conduce a un sólido marrón y el tratamiento de éste sólido con LiCl da lugar a un sólido de color naranja.<sup>8</sup> La estequiometría del complejo se correspondía con [Pd(APMeFH)Cl] (2b).

<sup>8</sup> Aiello, I.; Crispini, A.; Ghedini, M.; la Deda, M.; Barigelletti, F. *Inorg. Chim. Acta.* 308, **2000**, 121. Aiello, I.; Crispini, A.; Ghedini, M.; la Deda. *Dalton Transactions.* 9, **2004**, 1386

Este sólido fue caracterizado por análisis elemental CHN además de por espectroscopia IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

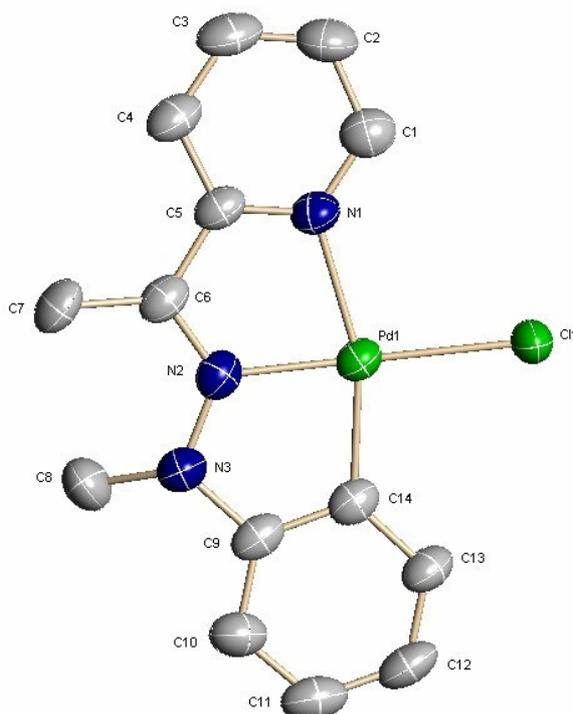
Un estudio NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del compuesto (**2b**) mostró la existencia de una señal de cruce no esperada. Se trata de una señal NOE entre el protón  $\text{H}^{3'}$  del anillo fenilo y el metilo C-Me como se muestra en la **figura B-4**.



**Figura B-4.**

Esta señal de cruce sólo estaría justificada si las moléculas se disponen en disolución formando dímeros.

Se realizó un estudio de la estructura en estado sólido resuelta por difracción de RX de una muestra cristalina de (**2b**), y que se muestra en la **figura B-5**.



**Figura B-5.** Estructura molecular de (**2b**). Los hidrógenos se han omitido por claridad.

La estructura consta de un solo átomo de paladio en una geometría planocuadrada unido a un ligando cloro, que actúa como terminal, y un ligando tridentado aniónico metalado (NN'C) 2-acetilpiridinametilfenilhidrazonato, formando dos anillos quelato de cinco miembros.

El centro metálico presenta una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada, ya que el ángulo N(1)-Pd(1)-C(14) es de  $161.51^\circ$  y no de  $180^\circ$  como cabría esperar para paladio(II). Esta desviación es debida al ligando tridentado, el cual involucra al átomo de paladio en dos anillos quelato de cinco miembros, con ángulos N(1)-Pd(1)-N(2) =  $79.05^\circ$  y N(2)-Pd(1)-C(14) =  $82.46^\circ$ . Debido a esta distorsión el enlace Pd(1)-N(2) es más corto de lo esperado, con una distancia  $d(\text{Pd}(1)\text{-N}(2)) = 1.942 \text{ \AA}$ .

Observando los ángulos podemos ver como el ángulo N(2)-N(3)-C(9) es de  $110.82^\circ$ , bastante inferior al esperado para un nitrógeno con hibridación  $sp^2$ . Este ángulo puede ser debido a los requerimientos del metilo unido a este nitrógeno para dar una interacción C-H...Cl con otra molécula.

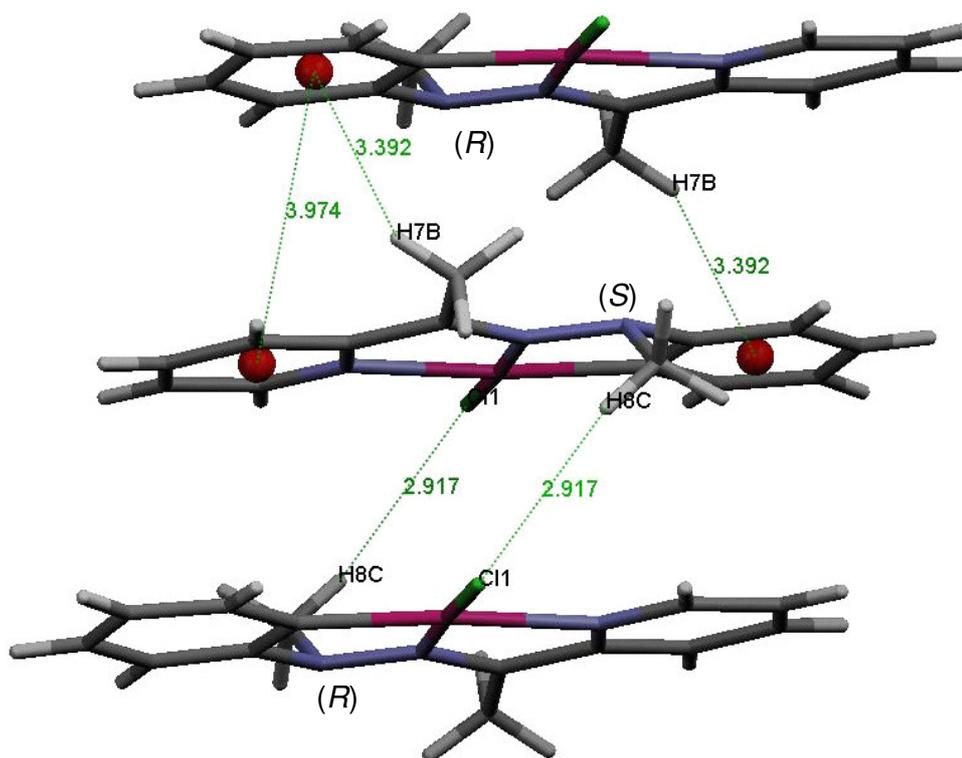
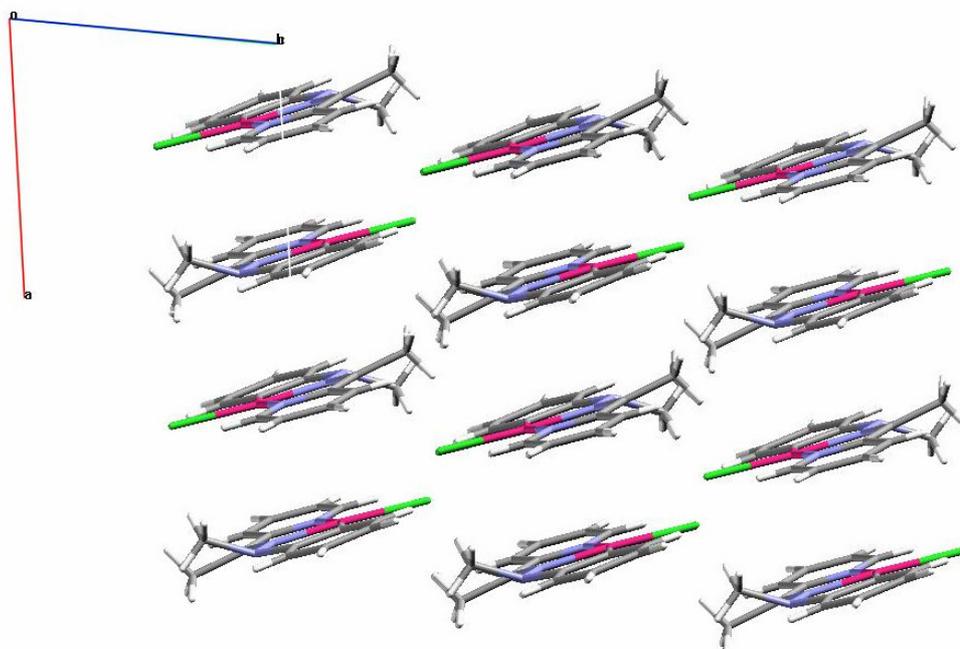


Figura B-6. Interacciones intermoleculares medidas en el complejo (2b)

Si observamos con detenimiento dicha estructura vemos que las moléculas se apilan con una disposición relativa en *trans* una respecto a la otra, como se muestra en la **figura B-6**. Esta colocación en estado sólido de las moléculas permite las siguientes interacciones *intermoleculares*:

- Interacción  $\pi$ - $\pi$  intermolecular entre el fenilo de una molécula (*R*) y la piridina de otra molécula (*S*), donde la  $d(C_{Ph}-C_{Py}) = 3.697 \text{ \AA}$  y  $\alpha = 21.88^\circ$ .
- Interacción C-H $\cdots$  $\pi$  intermolecular entre el C-Me y el anillo fenilo donde  $d(C_{Ph}-H(7B)) = 3.392 \text{ \AA}$ .
- Se pueden observar enlaces de hidrógeno entre el cloro terminal y un hidrógeno del metilo N-Me, donde las distancias y ángulos encontrados son de:  $d(Cl(1)-H(8C)) = 2.917 \text{ \AA}$ ,  $d(Cl(1)-C(8)) = 3.845 \text{ \AA}$  y  $\alpha = 162.93^\circ$ .

La existencia de estas interacciones hace que las moléculas se empaqueten en la red cristalina como se muestra en la **figura B-7**.



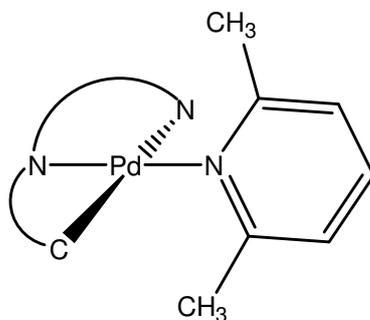
**Figura B-7.** Empaquetamiento en la red cristalina de (**2b**) según el eje **c**.

Si la estructura observada en el estado sólido se mantuviera en disolución, permitiría de esta forma justificar la señal de cruce NOE antes mencionada.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Grafino, J.; Garland, M.T.; Baggio, R. *Inorg. Chim. Acta.* 348, 2003, 263. Kojima, T.; Hayashi, K.; Matsuda, Y. *Inorg. Chem.* 43, **2004**, 6793.

### B.1.1.3. Complejos con el ligando 2,6-dimetilpiridina

Se intentó sintetizar nuevos derivados tanto con APFH como con APMeFH usando un ligando para la cuarta posición de coordinación del paladio que evitara, por impedimento estérico, la formación de dímeros en disolución por interacción  $\pi$ - $\pi$  *intermolecular*. Para ello, pensamos en el ligando nitrógeno dador 2,6-dimetilpiridina, buscando derivados del tipo:



#### B.1.1.3.a. Síntesis y caracterización de (3) y (4)

Los complejos  $[\text{Pd}(\text{APFH})(2,6\text{-dimetilpiridina})][\text{BF}_4]$  (**3**) y  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(2,6\text{-dimetilpiridina})][\text{BF}_4]$  (**4**) se sintetizan por tratamiento con  $\text{TIBF}_4$  y 2,6-dimetilpiridina de los complejos  $[\text{Pd}(\text{APFH})\text{Cl}]$  y  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})\text{I}]$  (relación 1:1:1) respectivamente.

Los nuevos complejos fueron caracterizados análisis elemental CHN, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y por espectroscopia IR.

Para ambos compuestos los datos concuerdan con la formación de complejos con un ligando APFH o APMeFH respectivamente y un ligando 2,6-dimetilpiridina por cada átomo de paladio.

La presencia del anión  $[\text{BF}_4]^-$  se comprueba mediante RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  por la existencia de singletes a  $-151.41$  ppm (N-H complejo) y  $-153.70$  ppm (N-Me complejo); y en IR por la presencia de una banda muy intensa a  $1077.98$   $\text{cm}^{-1}$  (N-H complejo) y  $1059.47$   $\text{cm}^{-1}$  (N-Me complejo).

Un rasgo muy interesante de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , que se muestran en la **figura B-8** es el desplazamiento químico al que aparecen los protones del ligando tridentado más próximos a la 2,6-dimetilpiridina,  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^{6'}$ . Estos protones aparecen a campos muy altos.

Este hecho puede explicarse por la influencia que ejercerá sobre los mismos la nube  $\pi$  del ligando 2,6-dimetilpiridina.<sup>10</sup>

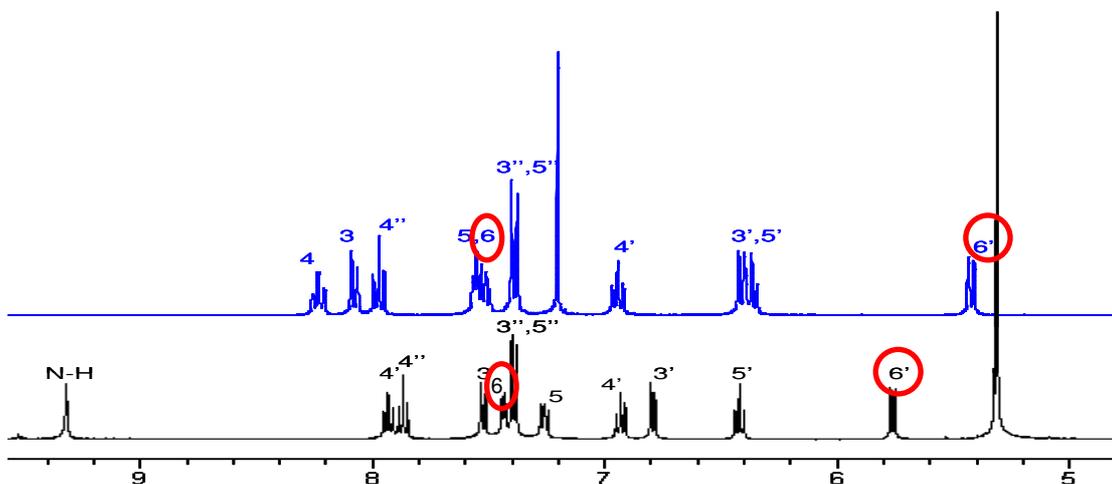


Figura B-8. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de (3) y (4).

#### B.1.1.3.b. Comportamiento dinámico en disolución de (4)

Se realizaron espectros de RMN de  $^1\text{H}$  desde  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+50\text{ }^\circ\text{C}$  y en ellos sólo se aprecian cambios para dos pares de señales que a T.A. aparecen prácticamente superpuestas. El primer par es asignable a los protones  $\text{H}^5$  y  $\text{H}^6$  y el segundo a los protones  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^5$ . Además se observa que los metilos del ligando APMeFH se desplazan a campos más bajos al disminuir la temperatura.

Las modificaciones en el espectro son lo suficiente pequeñas como para considerar que se trata de una dependencia del desplazamiento químico con la temperatura descrito por muchos autores.<sup>11</sup>

En los NOESY de los complejos (3) y (4) no aparecen puntos de cruce semejantes a los encontrados para (2b).

<sup>10</sup> Constable, E.C. *Metals and Ligand Reactivity. An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*. VCH. 1996.

<sup>11</sup> Friebolin, H. *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*. Wiley-VCH. 3ed. Edition. 1998.

### B.1.1.4. Complejos mononucleares con ligandos fósforo dadores

#### B.1.1.4.a. Síntesis y caracterización de [Pd(APFH)(PMe<sub>2</sub>Ph)][BF<sub>4</sub>] (5) [Pd(APFH)(PMePh<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>] (8)

El tratamiento de una suspensión en acetona del complejo (1a) con los ligandos P-dadores (PMe<sub>2</sub>Ph y PMePh<sub>2</sub> respectivamente) y con TIBF<sub>4</sub> (en relación molar 1:1:1) da lugar a dos sólidos de color naranja (5) y (8).

Ambos complejos fueron caracterizados por análisis elemental CHN, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, además de por espectroscopia IR. En la **tabla B-1** se muestran los datos espectroscópicos más significativos de ambos complejos.

**Tabla B-1.** Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos (5) y (8)

L		IR(cm <sup>-1</sup> )			RMN (ppm) <sup>a</sup>		
		v (N-H)	v (C=N)	v (BF <sub>4</sub> )	N-H <sup>b</sup>	P <sup>c</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>d</sup>
PMe <sub>2</sub> Ph	(5)	3285.44	1568.93	1079.61	9.3	5.53	-151.35
PMePh <sub>2</sub>	(8)	3293.2	1565.05	1071.84	10.03	23.03	-151.66

<sup>a</sup> Los espectros de RMN fueron realizados en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

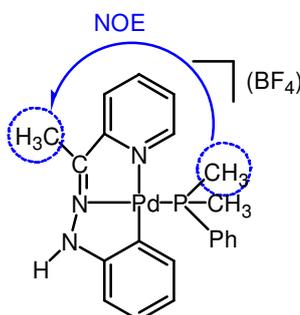
<sup>b</sup> RMN de <sup>1</sup>H: 399.941 MHz

<sup>c</sup> RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 161.899 MHz

<sup>d</sup> RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}: 376.279 MHz

Se trata, para ambos compuestos, de complejos mononucleares de Pd(II) con un ligando APFH actuando como tridentado y un ligando P-dador monodentado. La carga total del complejo es +1, teniendo como contranión al BF<sub>4</sub>.

La existencia para el complejo (5) de una señal de NOE entre el P-CH<sub>3</sub> y el C-CH<sub>3</sub>, como se muestra en la **Figura B-9**, nos hace pensar que las moléculas podrían estar asociadas en disolución formando dímeros, de forma semejante a la observada en estado sólido para (2b).



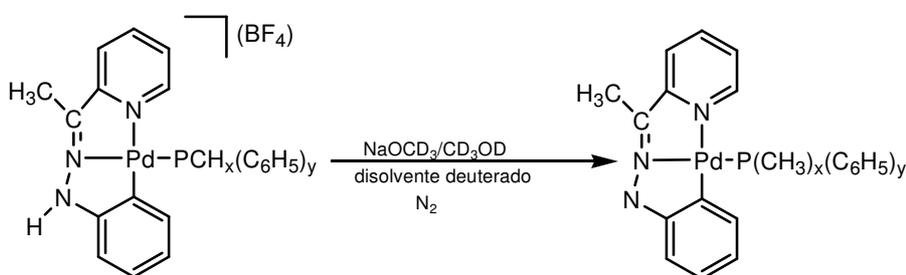
**Figura B-9.**

Sin embargo, para el complejo con  $\text{PMePh}_2$  (**8**) no se observa esta señal de corte. Una posible razón sería el gran impedimento estérico ejercido por el cuarto ligando  $\text{PMePh}_2$ , el cual impediría a las moléculas aproximarse para dar lugar a dichas interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

#### B.1.1.4.b. Estudio de la desprotonación de los complejos (**5**) y (**8**)

Nuestro grupo de investigación describió la desprotonación del N-H del ligando 2-acetilpiridinafenilhidrazonato en complejos de paladio(II) si bien no se había conseguido su caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ .<sup>12</sup>

El tratamiento de disoluciones de los complejos (**5**) y (**8**) con  $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  en atmósfera de nitrógeno muestra cambios de color que van desde del naranja hasta el azul muy oscuro. La reacción propuesta se muestra en el **esquema B-2**.



**Esquema B-2.**

Estos compuestos, de naturaleza zwitteriónica, son inestables al aire por lo cual impidió que fueran aislados en sólido para ser caracterizados por análisis elemental CHN o por espectroscopia IR. Sin embargo, sí que se llevó a cabo la caracterización en disolución a través de espectroscopia RMN.

El cambio que esperábamos en los espectros del RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  era importante pues cambia la carga total del complejo de catiónico a otro neutro.

##### B.1.1.4.b.1. Reacción de formación de (**6**)

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fueron llevados a cabo en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . El cambio más significativo para este nuevo derivado es la total desaparición de la señal asignable al (N-H) del ligando tridentado. Al

<sup>12</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García-Granda, S. *Organometallics*. 13, 1994, 1775.

comparar los desplazamientos de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado desprotonado con los del derivado (N-H), se observa cómo las señales correspondientes a los protones del ligando tridentado se desplazan a valores de  $\delta$  más bajos, campos más altos. Los protones que más sufren este efecto son aquellos asignados a  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^{4'}$ . Sin embargo, si comparamos los desplazamientos de la fosfina vemos cómo éstos se han desplazado a campos más bajos.

El desplazamiento en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , el singlete correspondiente se desplaza a valores de  $\delta$  más bajos, campos más altos.

#### **B.1.1.4.b.2. Reacción de formación de (9)**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fueron llevados a cabo en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

Para ambos disolventes se observa, al igual que en el caso anterior, una total desaparición de la señal asignable al N-H del ligando tridentado

Para las disoluciones en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  las todas las señales de RMN de  $^1\text{H}$  se desplazan a campos más bajos mientras que para las disoluciones en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  se desplazan a campos más altos, efecto que la diferente polaridad del disolvente ejercerá en especies con gran deslocalización de carga (zwitteriones azules).

Para el RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en ambos disolventes observamos como la señal se desplaza a ppm menores como en el caso del complejo con la dimetilfosfina.

#### **B.1.1.4.c. Síntesis y caracterización de $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(\text{PMe}_2\text{Ph})][\text{BF}_4]$ (7) y $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(\text{PMePh}_2)][\text{BF}_4]$ (10)**

Los complejos (7) y (10) se sintetizan de manera análoga a los derivados con el ligando APFH descritos hasta ahora, dando lugar a sólidos de color naranja.

Los nuevos derivados fueron caracterizados por análisis elemental CHN, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , además de por espectroscopia IR. En la **tabla B-2** se muestran los datos espectroscópicos más significativos de ambos complejos.

**Tabla B-2.** Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos **(7)** y **(10)**

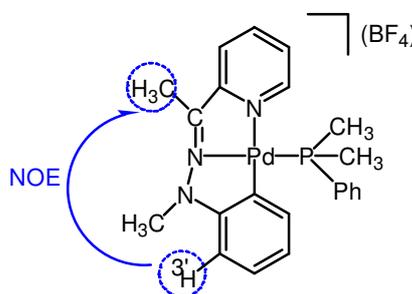
L		IR( $\text{cm}^{-1}$ )		RMN (ppm) <sup>a</sup>			
		$\nu$ (C=N)	$\nu$ (BF <sub>4</sub> )	N-CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	C-CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	P <sup>c</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>d</sup>
PMe <sub>2</sub> Ph	<b>(7)</b>	1603.88	1087.38	3.49	2.72	5.79	-153.41
PMePh <sub>2</sub>	<b>(10)</b>	1603.41	1050.36	3.52	2.75	22.94	-153.70

<sup>a</sup> Los espectros de RMN fueron realizados en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup> RMN de <sup>1</sup>H: 399.941 MHz, <sup>c</sup> RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 161.899 MHz

<sup>d</sup> RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}: 376.279 MHz

La existencia para el complejo **(7)** de una señal de NOE entre H<sup>3</sup> y el C-CH<sub>3</sub> nos hace pensar que las moléculas se encuentran asociadas en disolución formando dímeros de manera semejante a lo observado para el complejo **(5)**. Sin embargo, para el complejo [Pd(APMeFH)(PMePh<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>] **(10)** dichas señales de cruce no fueron observadas.



**Figura B-10.**

La causa de esta diferencia de comportamiento entre el complejo con PMe<sub>2</sub>Ph **(7)** y el que posee PMePh<sub>2</sub> **(10)** sería el mayor requerimiento estérico del segundo ligando frente al primero. Lo dicho en este párrafo es válido para el par de complejos con sendas fosfinas **(5)** y **(7)** en los que el ligando tridentado APFH.

#### B.1.1.4.d. Estudio por difracción de RX de **(10)**

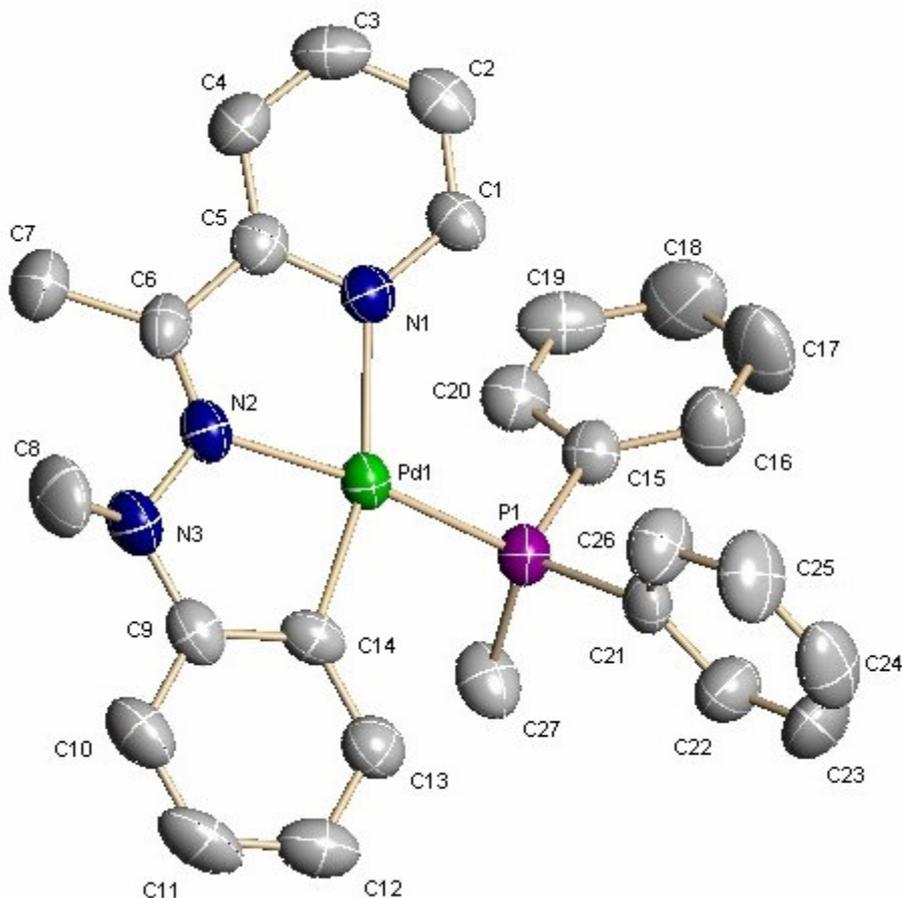
Fue posible obtener cristales aptos para su estudio por difracción de RX por evaporación lenta de una disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En la **figura B-11** se muestra una vista en perspectiva con numeración atómica.

Se trata de un complejo mononuclear de Pd(II) con un ligando 2-acetilpiridinametilfenilhidrazona metalado actuando como tridentado y un ligando PMePh<sub>2</sub>, en el que el contranión es BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Además, cristaliza con una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

La geometría planocuadrada se encuentra distorsionada respecto a lo que cabría esperar para Pd(II), ya el ángulo N(1)-Pd(1)-C(14) es de 159.28 ° y no de 180 °. Los ángulos N(1)-Pd(1)-N(2) y

C(14)-Pd(1)-N(2) son 78.14 y 81.52 ° respectivamente. Esto será debido, muy probablemente, al gran impedimento estérico ejercido por el ligando fosfina P*MePh*<sub>2</sub>.

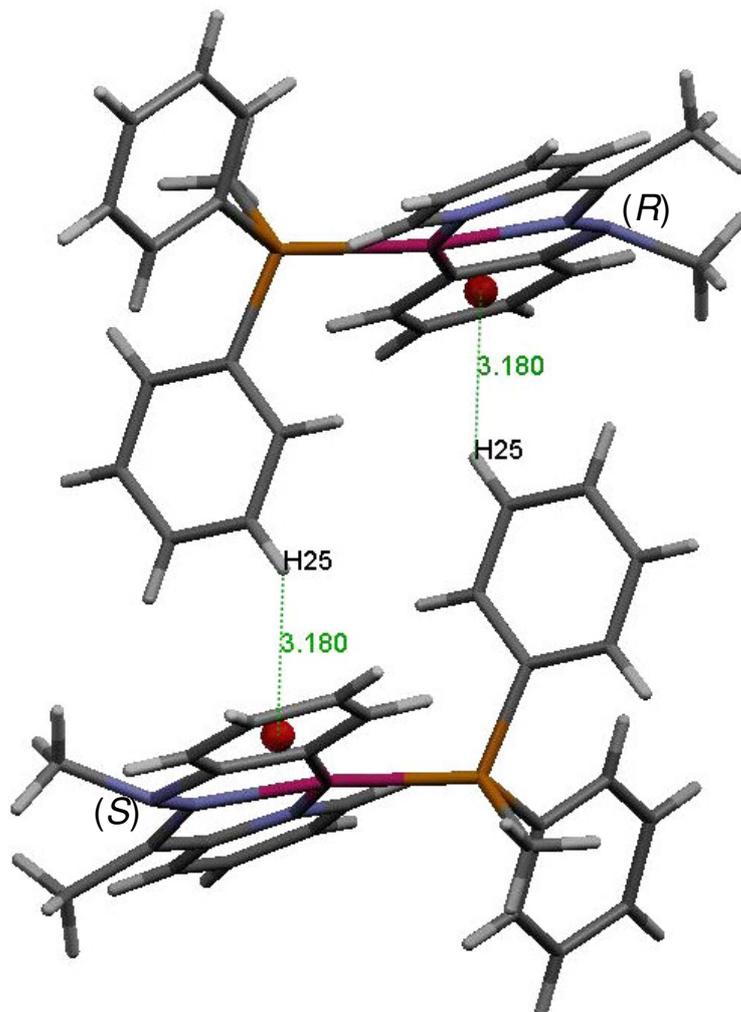
El ángulo N(2)-N(3)-C(9) es de 111.26 °, por lo que, y al igual que en la estructura de (**2b**), N(3) se encuentra con una hibridación intermedia entre sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>. El carbono del N-Me está fuera del plano de coordinación, siendo el ángulo de torsión N(2)-N(3)-C(9)-C(8) es de 138.15 °.



**Figura B-11.** Estructura molecular de (**10**). Los hidrógenos se han omitido por claridad.

Una inspección detallada de la estructura en busca de interacciones  $\pi$ - $\pi$  nos llevó a confirmar que no existían asociaciones a través de interacción intermolecular  $\pi$ - $\pi$  en sólido, al igual que en disolución. Las interacciones encontradas para esta estructura son:

a) interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  *intemoleculares* entre el hidrógeno meta del fenilo del ligando fosfina y el fenilo del ligando tridentado, donde las distancias al centroide del anillo fenilo  $C_{Ph}$  son  $d(C_{Ph}-C(25)) = 3.979 \text{ \AA}$ ,  $d(C_{Ph}-H(25)) = 3.180 \text{ \AA}$ , como puede verse en la **figura B-12**.



**Figura B-12.** Interacciones CH $\cdots$  $\pi$  presentes en el complejo (10).

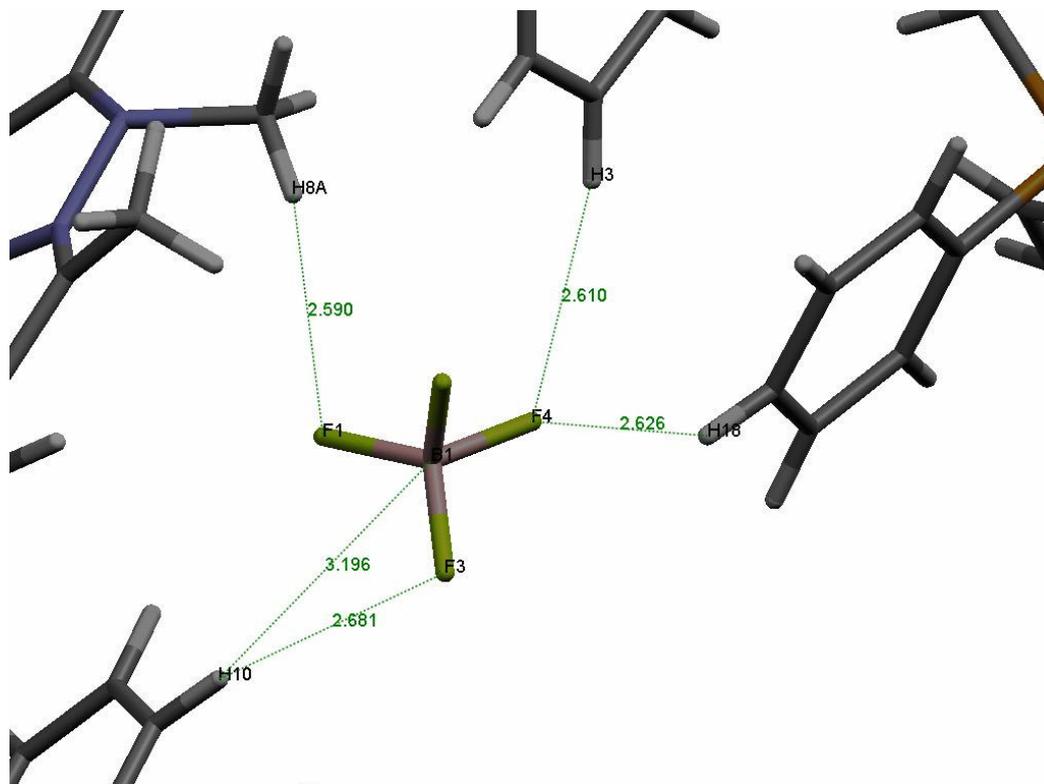
b) Además cada  $BF_4$  se encuentra unido por enlaces de hidrógeno con distintos hidrógenos, como se puede ver en la **figura B-13**, siendo las distancias y ángulos:

$$\begin{aligned} d(F(1)-C(8)) &= 3.514 \text{ \AA}. \\ d(F(1)-H(8A)) &= 2.590 \text{ \AA}. \\ \alpha &= 161.74^\circ. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(F(4)-C(3)) &= 3.508 \text{ \AA}. \\ d(F(4)-H(3)) &= 2.610 \text{ \AA}. \\ \alpha &= 138.61^\circ. \end{aligned}$$

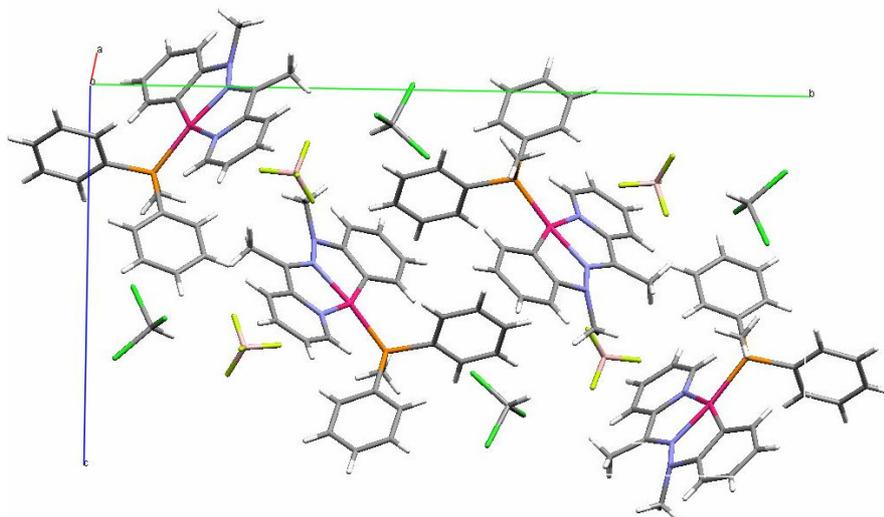
$$\begin{aligned}d(\text{F}(4)\text{-C}(18)) &= 3.420 \text{ \AA.} \\d(\text{F}(4)\text{-H}(18)) &= 2.626 \text{ \AA.} \\ \alpha &= 143.73^\circ.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}d(\text{B}(1)\text{-C}(10)) &= 4.063 \text{ \AA.} \\d(\text{B}(1)\text{-H}(10)) &= 3.196 \text{ \AA.} \\ \alpha &= 156.07^\circ.\end{aligned}$$



**Figura B-13.** Enlaces de hidrógeno F...H-C presentes en el complejo (10).

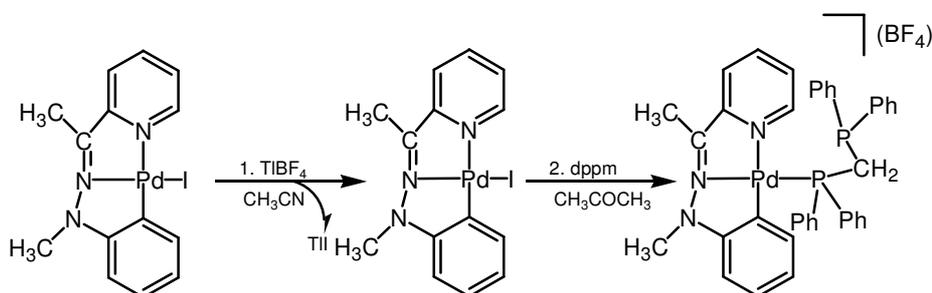
Todas estas interacciones hacen que las moléculas se empaqueten como puede verse en la **figura B-14**.



**Figura B-14.** Celda unidad del complejo (10)

### B.1.1.4.e. Síntesis y caracterización de (11)

La síntesis se llevó a cabo a través de la reacción que se describe en el **esquema B-3**.

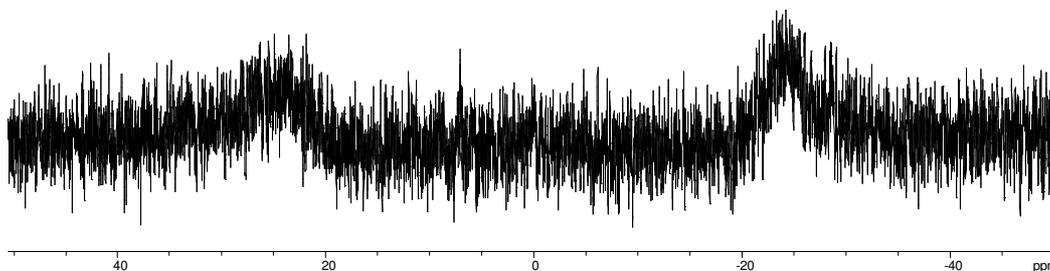


**Esquema B-3.**

El sólido naranja formado fue caracterizado por análisis elemental CHN y se correspondía con la fórmula [Pd(APMeFH)(κ<sup>1</sup>-dppm)][BF<sub>4</sub>], correspondiendo por cada Pd un ligando tridentado 2-acetilpiridinametilfenilhidrazona y un ligando dppm.

El sólido fue caracterizado también por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, además de por espectroscopia IR.

En los datos de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se mostraban la existencia de dos tipos de <sup>31</sup>P, cuyas señales en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a T.A. son muy anchas, como se muestra en la **figura B-15**, lo cual era indicativo de la existencia de un intercambio rápido entre ambos fósforos.



**Figura B-15.** RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (161.899 MHz, CDCl<sub>3</sub>) a temperatura ambiente

La existencia de señales de NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, que se muestran en la **figura B-16**, demuestra la cercanía de los fenilos del ligando P-dador con partes de la molécula que en principio suelen estar alejadas en complejos relacionados.

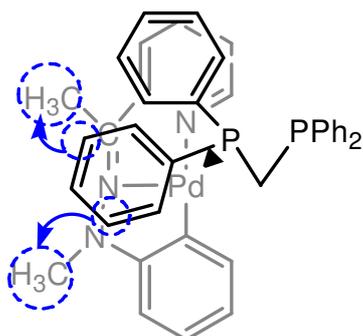
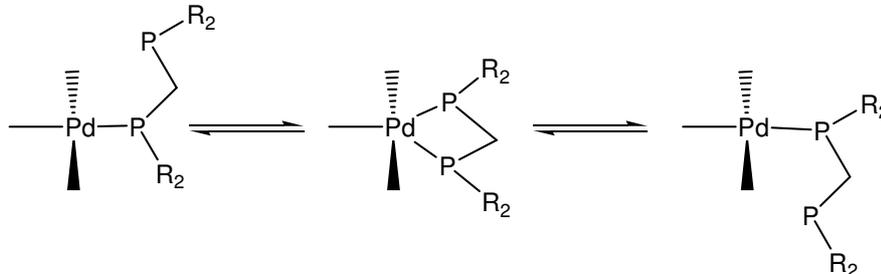


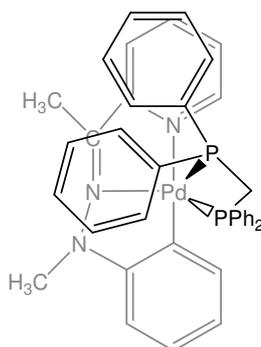
Figura B-16.

Este resultado junto con el RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  que mostraba la existencia de dos señales anchas a temperatura ambiente supone el intercambio de ambos fósforos a través de un intermedio pentacoordinado, de forma semejante a como lo hacía el complejo con ligando triazenuro  $[\text{Pd}(\text{APFH})(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)]$ ,<sup>13</sup> y que se describió en la introducción.



Esquema B-4. Equilibrio 1,3-metalotrópico propuesto para el complejo (11).

La existencia de este intermedio pentacoordinado acercaría los fenilos de la *dppm* a la parte opuesta de la molécula como se muestra en la siguiente figura:

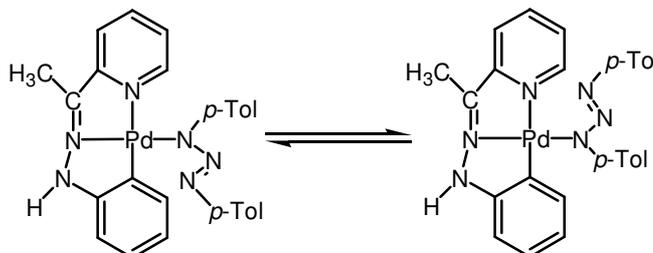


<sup>13</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García Granda, S. *Organometallics*. 13, 1994, 1775.

Desafortunadamente un estudio del proceso en disolución cursó con descomposición del complejo.

#### B.1.1.5. COMPLEJOS CON LIGANDOS TRIAZENURO MONODENTADOS

En trabajos previos realizados por nuestro grupo<sup>14</sup> se estudió el equilibrio 1,3-metalotrópico para el ligando  $\kappa^1$ -triazenuro según se muestra en el **esquema B-5**.



**Esquema B-5.**

Para el complejo [Pd(APFH)(*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)] (**13a**) se había realizado en primer lugar un estudio cualitativo de RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>). En él se observan a temperatura ambiente dos señales correspondientes a los metilos de los *p*-Tol que a medida que aumenta la temperatura se convierten en un sola señal.

Mediante el análisis de la variación de la anchura de la banda con la temperatura (LSA) y su simulación numérica con el programa DNMR6<sup>15</sup> se obtuvieron los valores de los parámetros de activación siguientes:<sup>16</sup>

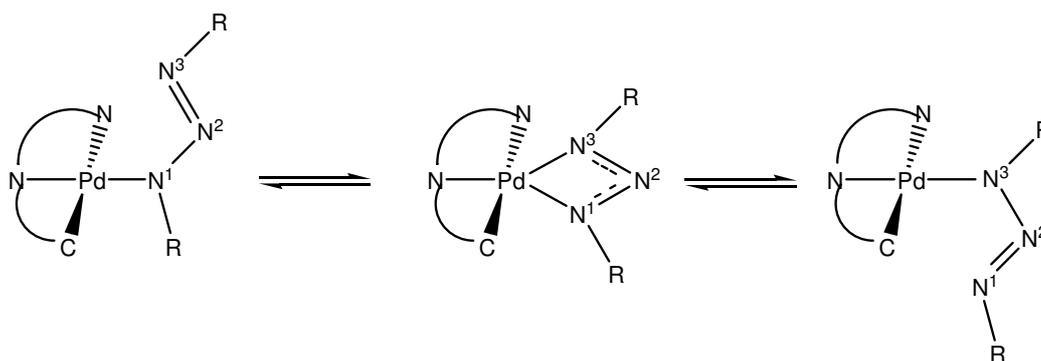
$$\begin{aligned}
 E_A &= 54.5 \pm 1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 \Delta G^\ddagger &= 74.1 \pm 1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 \Delta H^\ddagger &= 51.7 \pm 1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 \Delta S^\ddagger &= -197 \pm 3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

El valor tan negativo obtenido para  $\Delta S^\ddagger$  fue atribuido en primer lugar a un proceso asociativo *intramolecular* como el que se muestra en el **esquema B-6**.

<sup>14</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García Granda, S. *Organometallics*. 13, **1994**, 1775.

<sup>15</sup> DNMR6; Quantum Chemical Program Exchange (QCPE633); Indiana University, Bloomington, IN, **1995**.

<sup>16</sup> García Herbosa, G.; Conelly, N.G.; Muñoz, A.; Cuevas, J.V.; Orpen, A.G.; Politzer, S.D. *Organometallics*. 20, **2001**, 3223.



Esquema B-6.

Una revisión de la estructura en estado sólido resuelta por difracción de RX mostró que los complejos se encuentran formando dímeros, como se puede ver en la **figura B-17** asociados a través de:

- Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares: la distancia medida entre el centroide de anillo metalado de una molécula y el centroide de la piridina del ligando tridentado de otra molécula es 4.1 Å y el ángulo de desplazamiento es de 19.36°.
- Enlace de hidrógeno: cada molécula forma dos enlaces de hidrógeno N-H $\cdots$ N(sp<sup>2</sup>) (entre el N-H del ligando ortometalado de una molécula y el N no coordinado del ligando triazeno de otra molécula) con la molécula con la que también da la interacción  $\pi$ - $\pi$ . Dichos enlaces se encuentran caracterizados por la distancia d(N-N) = 2.898 Å y el ángulo NHN = 150.34°. Estos valores están en concordancia con lo descrito en la literatura.<sup>17</sup>

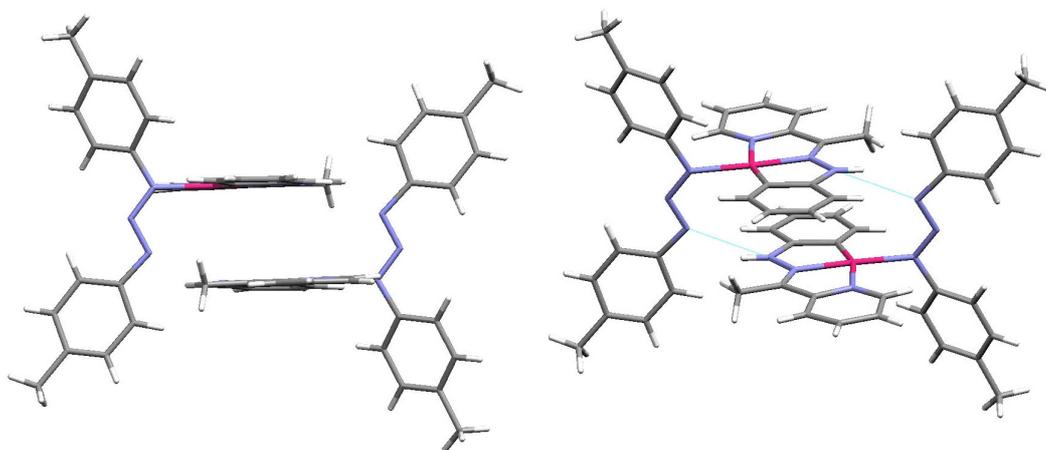


Figura B-17.

<sup>17</sup> Bag, K.; Mirsa, T.K.; Sinha, C. *Polyhedron*. 17, 1998, 4109.

La electroquímica de este complejo mostraba la existencia de ondas reversibles cercanas a 0.0 V, pero intentos de obtener productos de oxidación estables fueron infructuosos.

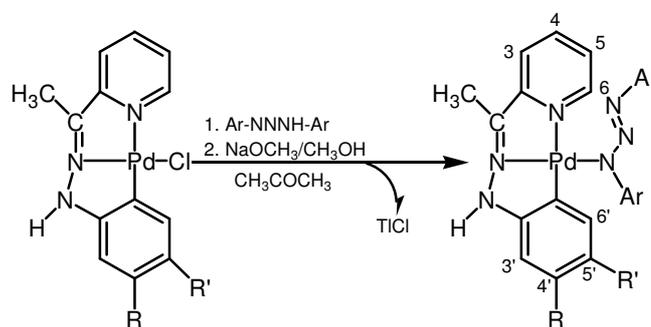
Se pensó entonces en preparar distintos derivados con el ligando triazenuro del tipo Ar-NNN-Ar, donde Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y con diferentes sustituyentes en el anillo fenilo del ligando tridentado, con el fin de ver cómo influían los distintos sustituyentes (con distintas propiedades electrónicas y estéricas) en la fortaleza del enlace de hidrógeno y en la interacción π-π.

Además se abordó la síntesis de triazenuro complejos con el ligando 2-acetilpiridinametilfenilhidrazona (APMeFH) como se describirá en **B.1.1.5.d.**

#### B.1.1.5.a. Síntesis y caracterización de los complejos (12), (13b), (13c), (16), (17), (20a), (20b) y (20c)

En la preparación y manipulación de todas las nuevas especies hay que tener la precaución de protegerlas de la luz, tanto en sólido como en disolución.

La síntesis de estos complejos se realiza según el **esquema B-7** dando lugar a la serie de complejos que se detalla a continuación.



Esquema B-7.

Ar = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ;	R = H;	R' = H. (marrón)	(12)
Ar = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ;	R = H;	R' = H. (marrón)	(13a)
Ar = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ;	R = H;	R' = CH <sub>3</sub> . (marrón)	(13b)
Ar = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ;	R = H;	R' = NO <sub>2</sub> . (negro)	(13c)
Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ;	R = H;	R' = H. (marrón)	(16)
Ar = <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ;	R = H;	R' = H. (naranja)	(17)
Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ;	R = H;	R' = H. (naranja)	(20a)
Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ;	R = CH <sub>3</sub> ;	R' = H. (naranja)	(20b)
Ar = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ;	R = H;	R' = CH <sub>3</sub> . (marrón)	(20c)

Todos los complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental CHN, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (para aquellos derivados que posean flúor), además de por espectroscopia IR.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) para toda la serie están recogidos en la **tabla B-3**.

**Tabla B-3.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) para la serie de compuestos mononucleares  $[\text{Pd}(\text{APFH})(\kappa^1\text{-Ar-NNN-Ar})]$ .

	(12)	(13a)	(13c)	(16)	(17)	(20a)	(20b)	(20c)
<b>Ar</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
<b>H<sup>3</sup></b>	6.01	6.02	6.26	6.05	6.16	6.41	5.64	6.41
<b>H<sup>4</sup></b>	5.95	5.94	7.5-7.47	6.17	5.8-5.88	6.3	-	6.62
<b>H<sup>5</sup></b>	6.16	6.16	-	6.17	6.08	6.13	6.13	-
<b>H<sup>6</sup></b>	6.51	6.52	7.5-7.47	6.52	6.76	5.79	6.24	6.2
<b>H<sup>3</sup></b>	6.53	6.65	7.41-7.08	6.68	5.76	6.78	6.78	7.22
<b>H<sup>4</sup></b>	7.47	7.46	7.77	7.49	6.39	7.65	7.66	8.02
<b>H<sup>5</sup></b>	7.88-7.95	7.92	7.41-7.08	6.94-7.01	5.8-5.88	7.2	7.20	7.43
<b>H<sup>6</sup></b>	7.66	7.68	8.1	7.7	7.66	8.00	8.00	7.97
<b>N-H</b>	13.21	13.14	12.23	13.00	12.96	10.66	10.50	10.66
<b>C-CH<sub>3</sub></b>	1.92	1.93	2.17	1.93	1.55	1.99	2.03	2.35
<b>disol</b>	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-D <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO-D <sub>6</sub>

La variación de la fortaleza del enlace de hidrógeno se puede estudiar a través de la RMN de  $^1\text{H}$ . La señal correspondiente al grupo N-H se desplaza a campos más bajos según aumente la fortaleza de este enlace.<sup>18</sup>

Vemos cómo la fuerza de dicho enlace aumenta según el orden **(12)** (13.21ppm) > **(13a)** (13.14ppm) > **(16)** (13.00ppm) > **(17)** (12.96ppm) > **(20a)** (10.66ppm) para los complejos sin sustituir. Este

<sup>18</sup> Friebolin, H. *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*. Third Edition. Wiley-VCH. New York. **1998**.

resultado es lógico si pensamos en la cantidad de carga que retira el sustituyente del triazenuro Ar-NNN-Ar.<sup>19</sup>

Para los complejos en los que el anillo ortometalado posee un sustituyente R ó R' ((**13b**), (**13c**), (**20b**), (**20c**)) vemos que el impedimento estérico para formar la asociación de dos moléculas por enlace de hidrógeno debe ser mayor con el sustituyente 4-Me (**20b**). La señal del N-H del complejo (**20c**), sustituido en para, se encuentra a 10.66 ppm mientras que para el complejo (**20b**) el valor es de 10.50 ppm.

En el complejo con el grupo electrón atractor NO<sub>2</sub> (**13c**) la señal del grupo N-H se desplaza a campos menores comparado con los del compuesto sin sustituir, debido al impedimento estérico, pero a campos mayores que el complejo (**20c**), debido al fortalecimiento del enlace N-H por efecto del grupo NO<sub>2</sub>.

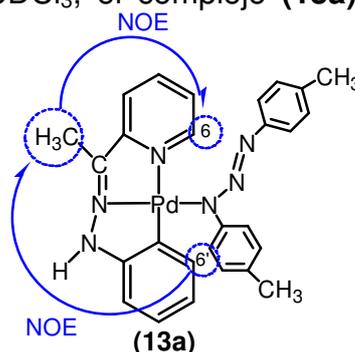
Para todos los complejos preparados se encontraron evidencias de la existencia de intercambio entre los dos grupos aromáticos de ligando triazenuro por la presencia de NOEs de intercambio químico entre los átomos de H o los átomos de F de dichos anillos.

Además para todos los casos se observa una señal NOE de intercambio químico entre el grupo N-H del ligando 2-acetilpiridinafenilhidrazonato y el agua residual de los disolventes deuterados.

#### B.1.1.5.b. Estudio de dímeros en disolución.

Como ya hemos comentado en el apartado B.1.1.5., para el complejo (**13a**) se comprobó la existencia de dímeros en estado sólido (figura B-17). En disolución de CDCl<sub>3</sub>, el complejo (**13a**) mostró las siguientes señales de NOE:

- C-CH<sub>3</sub> con H<sup>6</sup>
- C-CH<sub>3</sub> con H<sup>6'</sup>.



<sup>19</sup> Jeffrey, G.A. *An introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, 1997.

La única explicación razonable que hemos encontrado para la existencia de estos NOEs es que las moléculas se encuentren asociadas también en disolución, dando lugar a dímeros de la misma manera que los formaba el complejo **(13a)** en estado sólido como vimos en la **figura B-17**.

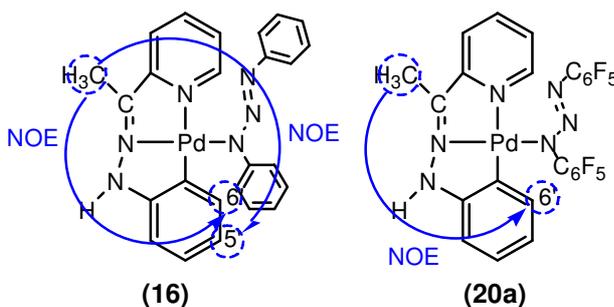
Para los nuevos complejos relacionados se buscaron pruebas de la existencia de dímeros en disolución pero sólo se encontraron evidencias para los complejos **(16)** y **(20a)**.

Para el complejo **(16)**:

- C-CH<sub>3</sub> con H<sup>6'</sup>
- C-CH<sub>3</sub> con H<sup>5'</sup>
- H<sub>AA'</sub> con H<sup>3'</sup>

Para el complejo **(20a)**:

- C-CH<sub>3</sub> con H<sup>6'</sup>

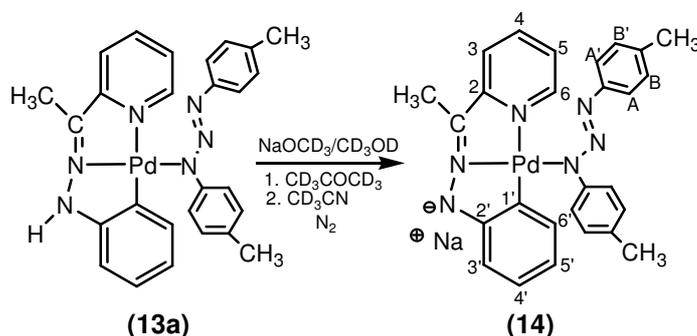


#### B.1.1.5.c. Estudio de la desprotonación de los complejos **(13a)** y **(17)**

##### B.1.1.5.c.1. Reacción de formación de **(14)**

Las disoluciones del complejo **(13a)** al ser tratadas con bases sufren un gran cambio de color desde el naranja hasta el azul oscuro.

Intentamos aislar la especie responsable del color azul y para ello se trataron disoluciones de **(13a)** en CD<sub>3</sub>CN o en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, según el **esquema B-8**, con NaOCD<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD dando lugar a una disolución del complejo **(14)** que se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H. Se produce un cambio significativo en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, produciéndose la total desaparición de la banda correspondiente al N-H del ligando tridentado y el desplazamiento de todas las señales.



Esquema B-8.

Los cambios más apreciables en el RMN de  $^1\text{H}$  se recogen en la **tabla B-4**. Se puede ver cómo para el derivado desprotonado, el equilibrio 1,3-metalotrópico para el ligando  $\kappa^1$ -triazenuro se produce más rápidamente que para el derivado protonado, ya que se observa una sola señal tanto para los protones AA'BB' como para el metilo del grupo *p*-Tol.

**Tabla B-4.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  para  $[\text{Pd}(\text{APFH})(\kappa^1\text{-Tol-NNN-Tol})]$  (**13a**) y su derivado desprotonado  $[\text{Pd}(\text{APFH-H})(\kappa^1\text{-Tol-NNN-Tol})]$  (**14**).

	(13a) <sup>a</sup>	(14) <sup>b</sup>	
$\text{H}^5$	7.92	6.36	6.45-6.40
$\text{C-CH}_3$	1.93	2.02	2.03
$\text{H}_{\text{AA}'}$	7.66 y 8.04	7.61	7.56
$\text{H}_{\text{BB}'}$	7.08 y 7.14	6.93	7.00
$\text{CH}_3$ ( <i>p</i> -Tol)	2.32 y 2.35	2.20	2.24
disolvente	$\text{CDCl}_3$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	$\text{CD}_3\text{CN}$

<sup>a</sup> RMN de  $^1\text{H}$  a 300.13 MHz, T.A.

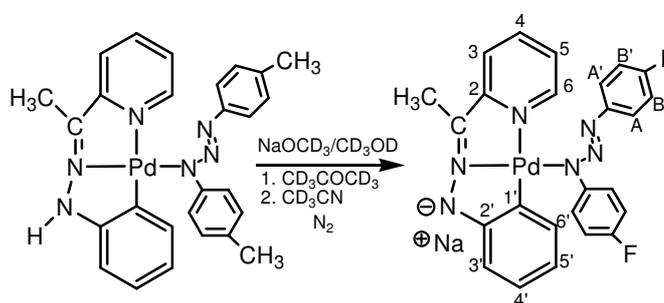
<sup>b</sup> RMN de  $^1\text{H}$  a 399.941 MHz, T.A.

Además, puede verse cómo el cambio de carga total del complejo afecta incluso a partes del ligando tridentado muy alejadas del N(-). Así, se observa como el protón  $\text{H}^5$  del ligando tridentado se desplaza a campos mucho menores.

#### B.1.1.5.c.2. Reacción de formación de (**18**)

Al igual que en el caso anterior, las disoluciones del complejo  $[\text{Pd}(\text{APFH})(\kappa^1\text{-}p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p)]$  (**17**) al ser tratadas con bases experimentan cambios de color desde el naranja hasta el azul oscuro.

Procedimos, entonces, a tratar disoluciones de (**17**) en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , según el **esquema B-9**, con  $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  y posterior caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ , observándose como en el caso anterior cambios en el espectro, incluyendo la desaparición de la banda asignable al N-H del ligando tridentado.



**Esquema B-9.**

Los cambios más importantes en el RMN de  $^1\text{H}$  se recogen en la **tabla B-5**.

**Tabla B-5.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.279 MHz, T.A.) [ $\text{Pd}(\text{APFH})(\kappa^1\text{-}p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p)$ ] (**17**) y su derivado desprotonado [ $\text{Pd}(\text{APFH-H})(\kappa^1\text{-}p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p)$ ] (**18**).

	(17)	(18)
$H^b$	5.76	6.64
$H^d$	6.39	7.29
$H^e$	5.8-5.88	6.34
$H^f$	7.66	7.24
$\text{C-CH}_3$	1.55	2.01
$H_{AA'}$	8.40-8.43 y 7.93-7.96	6.89
$H_{BB'}$	7.16-7.11 y 7.00-7.05	7.69-7.64
$p\text{-F-C}_6\text{H}_4$	-121.77 y -120.77	-126.27
disolvente	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$

Al igual que en el caso anterior para el derivado desprotonado el equilibrio 1,3-metalotrópico para el ligando  $\kappa^1$ -triazenuro se debe producir más rápidamente que para el derivado protonado, ya que se observa un solo sistema AA'BB' y una única señal en el RMN de flúor.

Además, puede verse como el cambio de carga total del complejo afecta incluso a partes del ligando tridentado muy alejadas del N(-), ya que todos los protones de la piridina del ligando tridentado se desplazan a campos mucho menores.

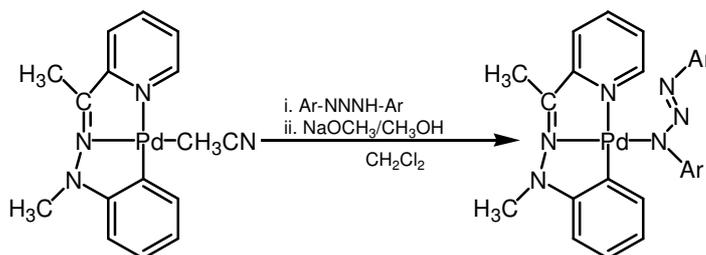
#### B.1.1.5.d. Síntesis y caracterización de los complejos (15), (19) y (21)

En la preparación y manipulación de todas las especies de este apartado hay que protegerlas de la luz, tanto en sólido como en disolución.

A una disolución de  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(\text{NCCH}_3)][\text{BF}_4]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se añade una disolución del triazeno  $\text{Ar-N=N-NH-Ar}$  (donde  $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$  y  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) y  $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  (relación molar 1:1:1). Al cabo de 14 horas se observa la formación de una disolución marrón a partir de la cual se obtiene un sólido de color marrón oscuro por tratamiento con *n*-hexano.

Los análisis elementales CHN para estas especies se corresponden con la formulación  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(\text{Ar-NNN-Ar})]_n$ . Dichos datos, junto con los de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , de IR y de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , para los derivados fluorados. A partir de todo lo anterior

podemos asignar la estructura del producto de reacción recogida en el **esquema B-10**.



Donde Ar = *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (15)

Ar = *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (19)

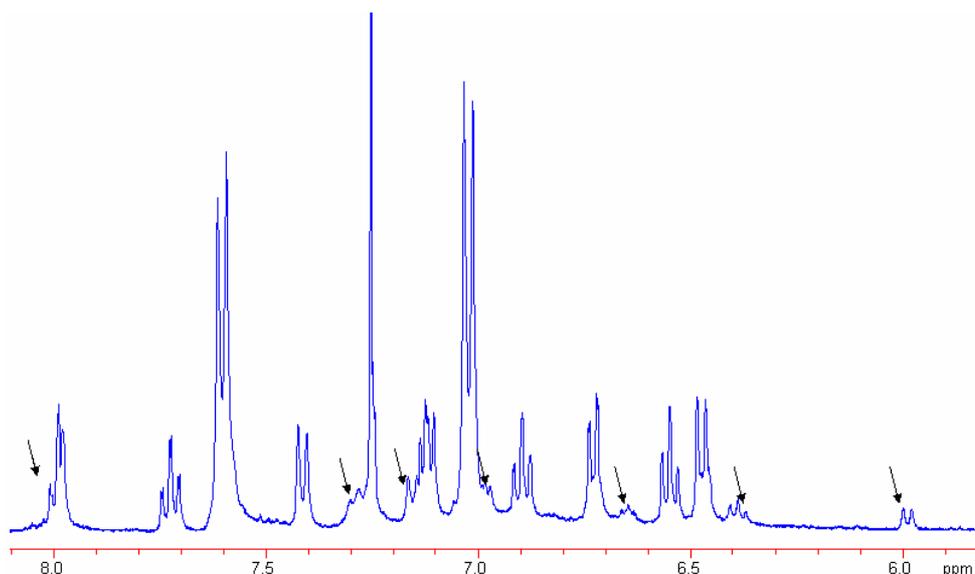
Ar = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (21)

**Esquema B-10.**

Se ha observado una influencia del sustituyente del ligando triazenuro sobre los valores de los desplazamientos químicos de los protones del ligando tridentazo, los cuales se mueven a ppm superiores dependiendo de la naturaleza de Ar, según el orden (15) (Ar = *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) < (19) (Ar = *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) < (21) (Ar = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), dada la diferente electronegatividad de dichos grupos arilo.

En todos los casos se observa la transformación lenta de los derivados mononucleares hacia el derivado binuclear del tipo que se describirá en el **apartado B.2.2.2.** Para dicho complejo el ligando triazenuro actúa como puente  $\mu$ -NNN en lugar de cómo monodentado  $\kappa^1$ -NNN (ver **figura B-18**).

Una descomposición semejante no fue observada para los derivados relacionados con el ligando APFH, por lo que proponemos que la existencia de dímeros en disolución, a través de dos enlaces de hidrógeno N-H $\cdots$ N(sp<sup>2</sup>), (ya mencionados en el **apartado B.1.1.5.**), estabilizaría dichos complejos mononucleares en disolución. Un enlace de hidrógeno análogo no se puede formar en los derivados con el ligando APM<sub>e</sub>FH.



**Figura B-18.** Ampliación de la zona de aromáticos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) del complejo (**15**) donde se ve la aparición de bandas debidas a la descomposición al triazenuro puente  $\mu\text{-NNN}$  (señalados con flecha).

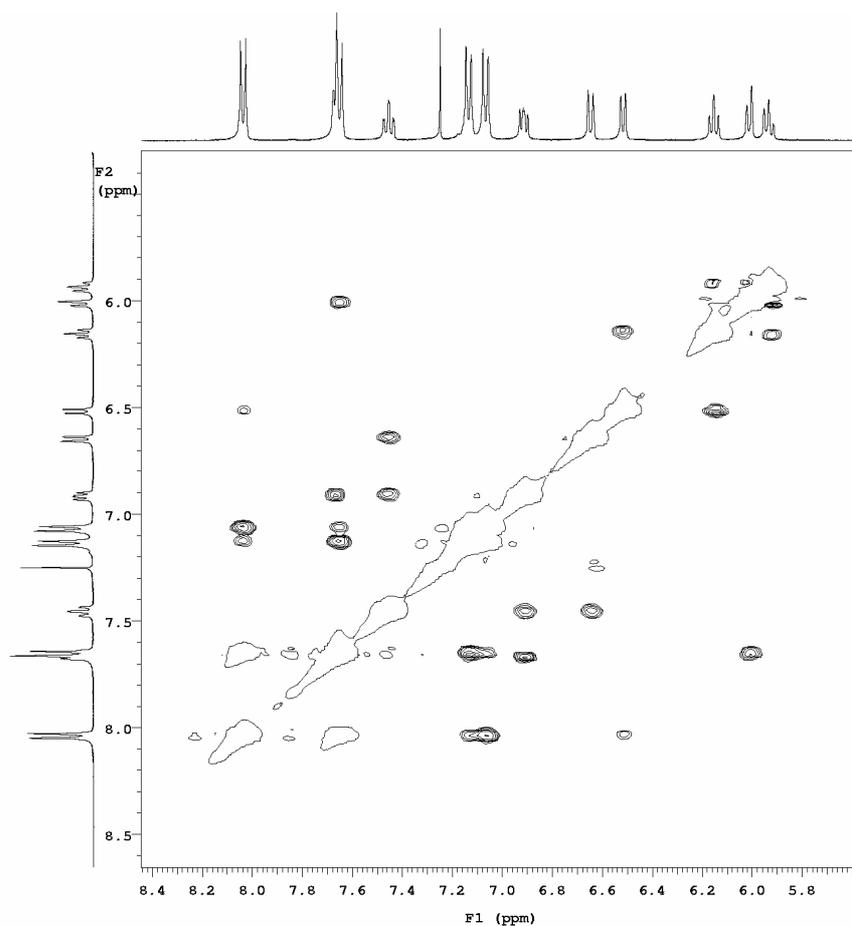
#### B.1.1.5.d.1. Comportamiento dinámico en disolución de (**15**) y (**19**)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.) del complejo  $[\text{Pd}(\text{APFH})(\kappa^1\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)]$  (**13a**), se puede apreciar que los dos grupos  $p\text{-Tol}$  son inequivalentes y, por tanto se observan:

- Cuatro pseudodobletes a 8.04, 7.65, 7.13 y 7.07 ppm, asignables a los dos sistemas AA'BB' de los  $p\text{-Tol}$ .
- Dos singletes a 2.34 y 2.31 ppm, asignables a los grupos metilo de los  $p\text{-Tol}$ .

Además, en el NOESY  $^1\text{H-}^1\text{H}$  (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.) de ese mismo compuesto, ver figura inferior, se observa cómo entre el AA' de un anillo y el del otro aparecen puntos de intercambio químico y lo mismo ocurre con los BB' y los metilos de los  $p\text{-Tol}$ . Por tanto, el proceso de intercambio para este complejo se produce de forma lenta respecto a la escala de tiempos del RMN de  $^1\text{H}$  (y para 399.491 MHz) a temperatura ambiente.

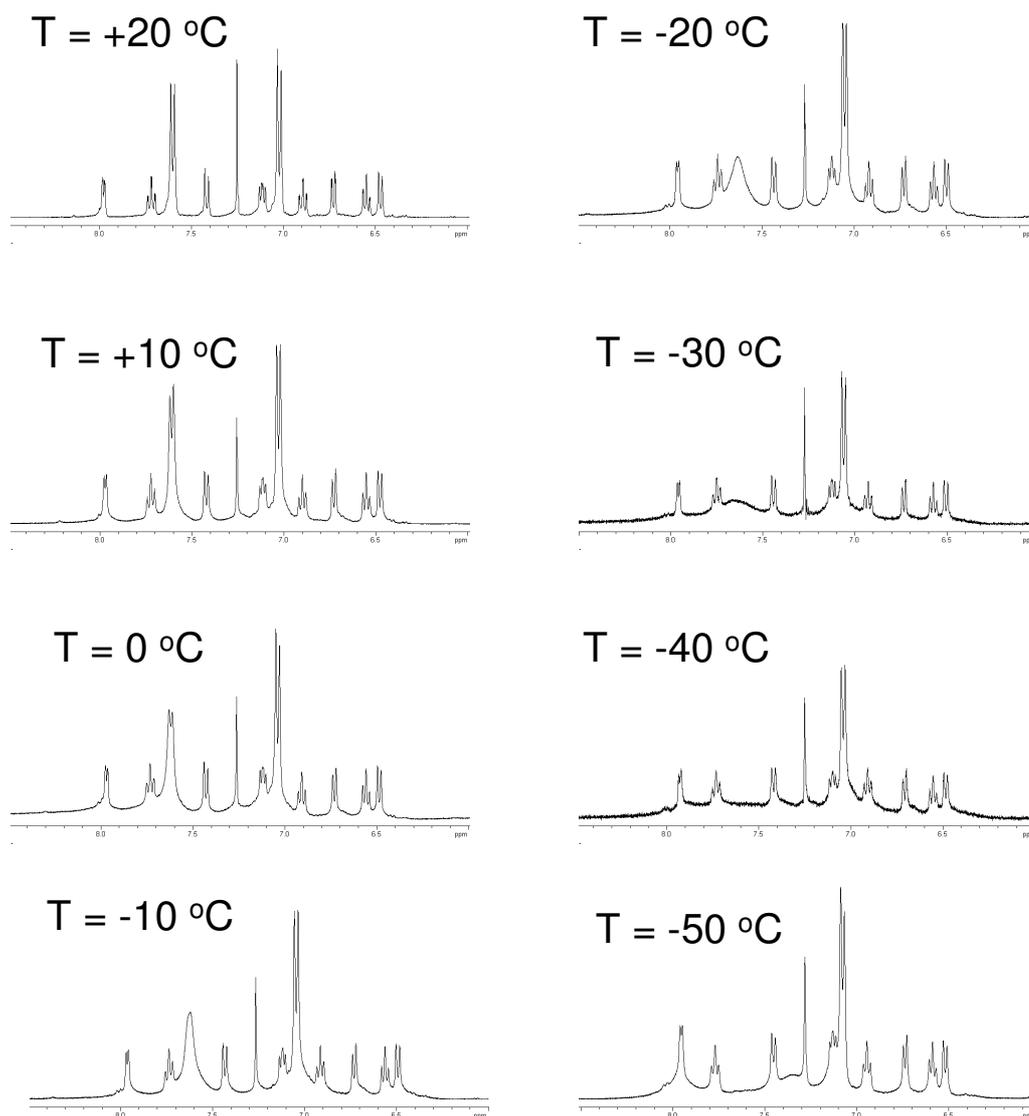
En un aparato de 200 MHz se puede observar como, a medida que se aumenta la temperatura se observa cómo los grupos  $p\text{-Tol}$  dan lugar a una sola señal.



(399.941 MHz, T.A.,  $\text{CDCl}_3$ )

Sin embargo, para el caso de los derivados con el ligando APM<sub>2</sub>FH nos encontramos en la región de intercambio rápido a temperatura ambiente para el RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) pues tenemos que:

- Para el complejo **(15)** (ver el espectro a  $T = + 20\text{ }^\circ\text{C}$  de la **figura B-19**): Dos pseudodobletes a 7.60 y 7.02 ppm, asignables a los sistemas AA'BB' y un singlete asignable a los metilos de los *p*-Tol.
- Para el complejo **(19)**: Dos pseudodobletes a 9.96-6.98 y 7.61 ppm, asignables a los sistemas AA'BB' y en el RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  un singlete asignable a los dos *p*-F.



**Figura B-19.** Secuencia de espectros de RMN de <sup>1</sup>H (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>) realizados a diferentes temperaturas para el complejo **(15)**.

En la **figura B-19** se muestra la secuencia de la región de protones aromáticos de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (399.941 MHz) en CDCl<sub>3</sub> para el complejo [Pd(APMeFH)(κ<sup>1</sup>-*p*-Tol-NNN-*p*)] (**15**) realizados a distintas temperaturas. A lo largo del intervalo de temperatura las señales correspondientes a la hidrazona ortometalada no presentan variación apreciable en los valores de los desplazamientos químicos, ni en las constantes de acoplamiento. Sin embargo, las señales correspondientes a los protones aromáticos

asignables a los grupos *p*-Tol cambian mucho. De hecho, el pseudodoublet corresponde a los 4H (AA') de los dos anillos a bajas temperaturas se convierte primero, en una señal ancha, y luego en dos señales anchas.

Desafortunadamente, la forma y la excesiva anchura de las bandas asignadas a los cuatro protones AA' de los dos anillos a la temperatura más baja impidieron realizar una determinación cuantitativa de la velocidad de intercambio mediante el análisis de la anchura de la banda con la temperatura (LSA) y la simulación numérica de los espectros con el programa g-NMR,<sup>20</sup> puesto que la situación de intercambio cero no es accesible.

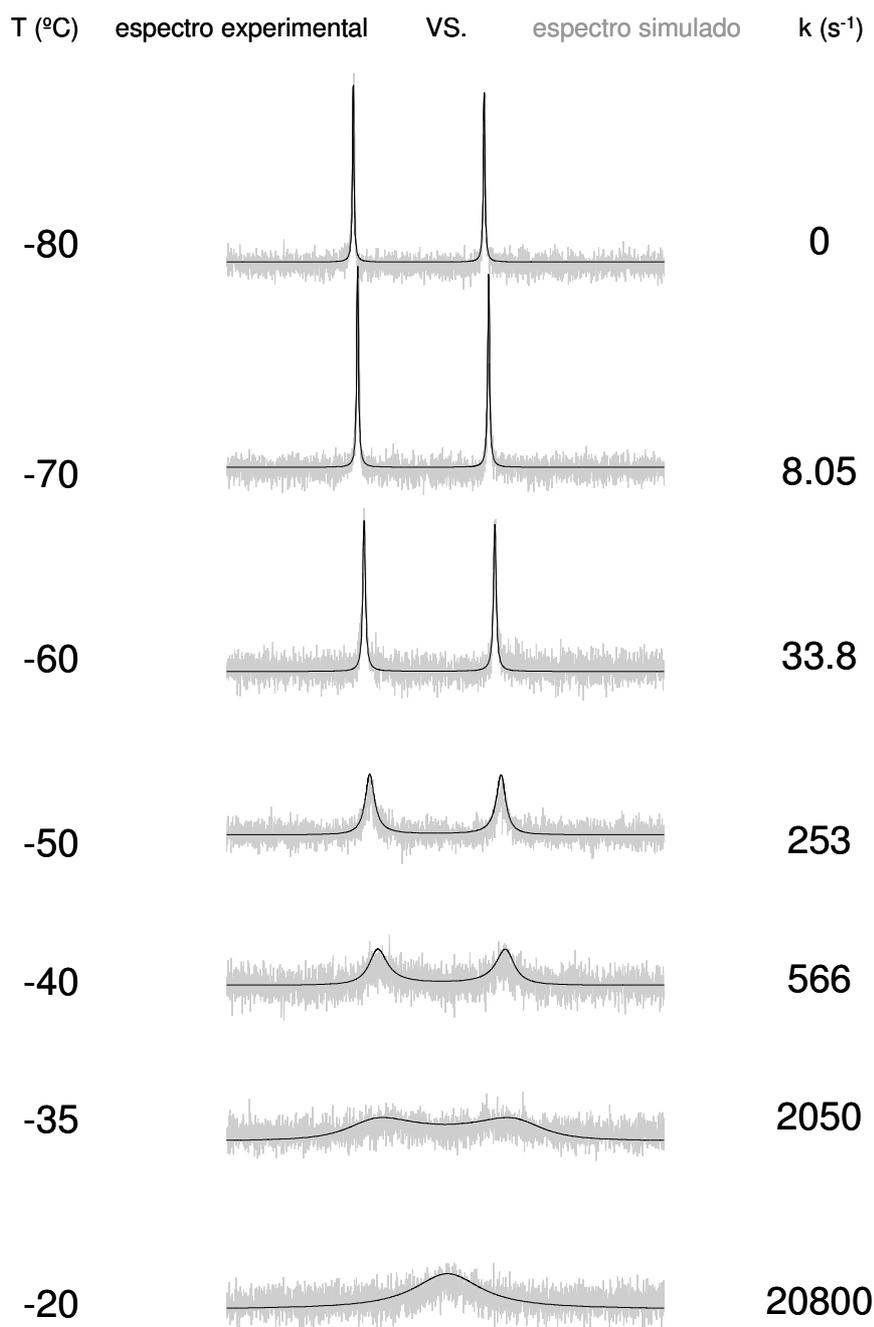
Como el estudio mediante RMN de <sup>1</sup>H no permitió un estudio cuantitativo, se estudió mediante RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el complejo (**15**). Para la temperatura más baja (-50 °C) nos encontramos por encima de la situación de coalescencia, dado que se observa una señal ancha correspondiente a todos los carbonos en *orto* de los grupos *p*-Tol. Al elevar la temperatura ésta va estrechándose y creciendo en intensidad. Esto nos indica que estamos observando en <sup>13</sup>C la región de intercambio rápido.

Como ni el RMN de <sup>1</sup>H ni el de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} permitieron estudiar el proceso fluxional en que parece estar implicado el ligando triazenuro monodentado, pensamos en cambiar de núcleo observado en RMN. Para ello estudiamos el complejo [Pd(APMeFH)(κ<sup>1</sup>-*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NNN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p*)] (**19**) mediante RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}. Para dicho complejo a temperatura ambiente se observa una sola señal ligeramente ancha correspondiente a los dos F en *para*, la cual se transforma al bajar la temperatura en dos señales (que llegan a ser muy finas a -80°C).

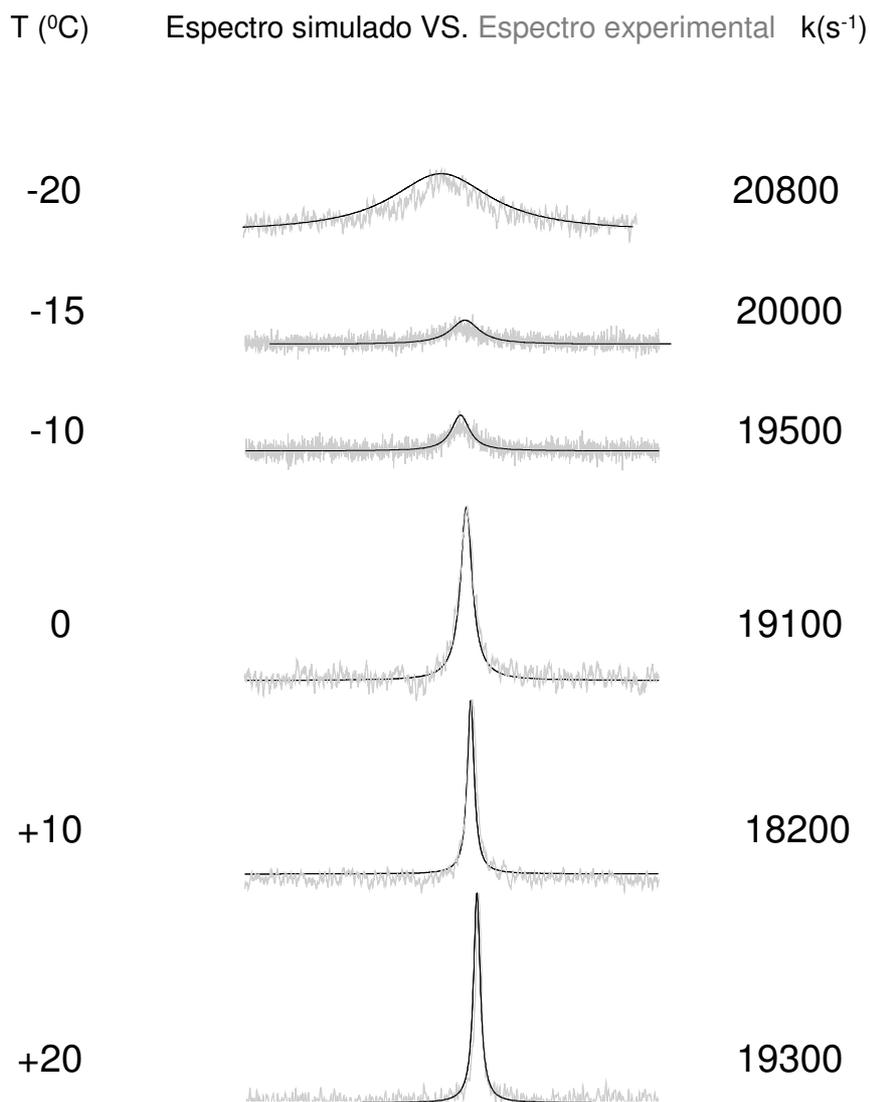
Realizamos una determinación cuantitativa de la velocidad de intercambio para la especie (**19**) mediante el análisis de la anchura de la banda con la temperatura (LSA) y su simulación con el programa g-NMR.<sup>19</sup> Elegimos los espectros de RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} por las razones expuestas en el párrafo anterior, ya que permitían un mejor seguimiento del proceso. En las **figuras B-20** y **B-21** se muestran las secuencias de espectros experimentales y simulados, junto con las constantes de velocidad de intercambio, *k*, calculadas a distintas temperaturas.

---

<sup>20</sup> g-NMR, version 4.1, Ivory Soft, adept Scientific plc., Herts, 1995-1999.



**Figura B-20.** Secuencia de espectros de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (379 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) realizados desde  $-80^\circ\text{C}$  hasta  $-20^\circ\text{C}$  para **(19)**, experimentales y calculados con el programa g-NMR.<sup>20</sup>



**Figura B-21.** Secuencia de espectros de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (379 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) realizados desde  $-20^\circ\text{C}$  hasta  $+20^\circ\text{C}$  para **(19)** experimentales y calculados con el programa g-NMR.<sup>20</sup>

Como se puede ver en la **tabla B-6**, las constantes de velocidad de intercambio,  $k$ , a partir  $-20^\circ\text{C}$  toman valores en torno a los  $20000\text{ s}^{-1}$ , los cuales se encuentran por encima de la escala de tiempos del RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  para un aparato de esta potencia. Los datos encontrados parecen mostrar cómo a partir de esta temperatura el ligando triazenuro se “descoordina” del átomo de paladio, observando en el RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  el comportamiento dinámico del ligando “libre” a partir de esta temperatura.

**Tabla B-6.**

T(°C)	k(s <sup>-1</sup> )	ΔG <sup>‡</sup> (kJ·mol <sup>-1</sup> )
-70	8,05	45578,6285
-60	33,8	45365,220
-50	253	43844,7837
-40	566	44334,0403
-35	2050	42779,0634
-20	20800	40726,1952
-15	20000	41656,7151
-10	19500	42560,889
0	19100	44309,9943
10	18200	46130,4103
20	19300	47701,1727

La energía libre de activación ΔG<sup>‡</sup>, fue calculada a partir de la ecuación de Eyring:

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}}$$

donde:  $k_B$  = constante de Boltzman =  $1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $h$  = constante de Plank =  $6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$   
 $R$  = constante de los gases ideales =  $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\chi$  = coeficiente de transmisión (habitualmente 1)

La energía libre de activación está relacionada con la entalpía de activación y la entropía de activación mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

Si se introduce esta expresión en la ecuación de Eyring y se toman logaritmos decimales se obtiene:

$$\log(k/T) = 10.32 - (\Delta H^\ddagger / (19.14 \cdot T)) + (\Delta S^\ddagger / 19.14)$$

De modo que al representar log(k/T) frente a 1/T se pueden obtener de la pendiente ΔH<sup>‡</sup> y de la ordenada en el origen ΔS<sup>‡</sup>.

Se obtiene una regresión lineal con una pendiente de -3132.5, una ordenada en el origen de 13.99 y un coeficiente de regresión de 0.9834. Con estos valores se obtiene:

$$\Delta H^\ddagger = 64.397 \pm 1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -90.915 \pm 3.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabla B-7.

T(°C)	1/T	k(s-1)	log(k/T)
-70	0,00492247	8,05	-1,40202095
-60	0,00469153	33,8	-0,79976864
-50	0,00448129	253	0,05452363
-40	0,00428908	566	0,38518101
-35	0,00419903	2050	0,93490328

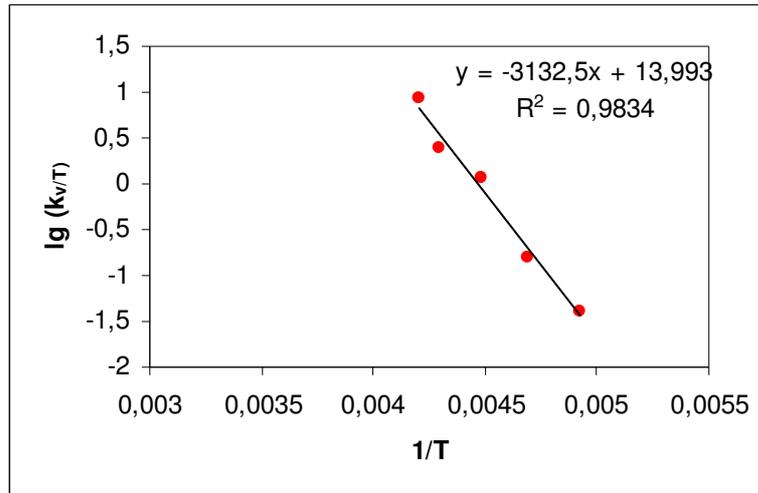


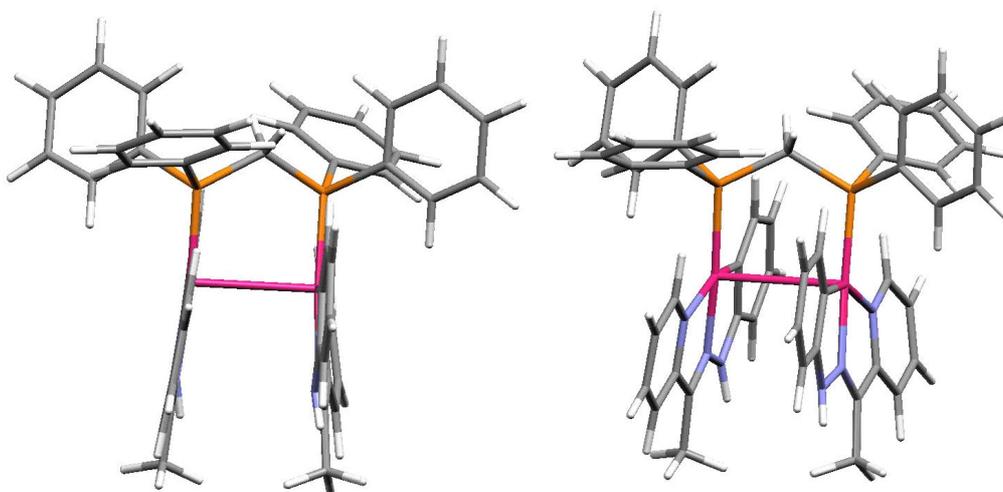
Figura B-22.

Estos valores concuerdan con el mecanismo asociativo intramolecular dado que  $\Delta S^\ddagger < 0$ , aumenta el orden del estado de transición

## B.2. COMPLEJOS BINUCLEARES DE PALADIO CON LOS LIGANDOS 2-ACETILPIRIDINAFENILHIDRAZONATO Y 2-ACETILPIRIDINAMETILFENILHIDRAZONATO

La estructura resuelta por difracción de RX del complejo de Pd(II) con el ligando APFH  $[\{Pd(APFH)\}_2\{\mu\text{-dppm}\}][BF_4]_2$  (**22**) ha sido descrita por nuestro grupo de investigación.<sup>21</sup> En esta estructura el ligando ciclometalado es prácticamente plano. Sin duda esto favorece las interacciones  $\pi\text{-}\pi$  que se observan en un estudio más detallado y que, no fueron descritas en el momento de publicar dicha estructura.

En la **figura B-23** se muestra la estructura de  $[\{Pd(APFH)\}_2\{\mu\text{-dppm}\}][BF_4]_2$  (**22**) donde existen interacciones  $\pi\text{-}\pi$  intramoleculares.



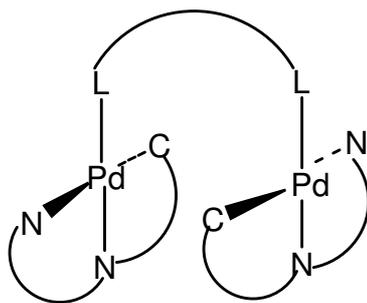
**Figura B-23** Estructura en estado sólido del complejo (**22**), donde se pueden ver las interacciones  $\pi\text{-}\pi$  intramoleculares.

Para este derivado se procedió a medir las distancias entre los centroides de los anillos más próximos y los ángulos de desplazamiento,<sup>22</sup> la distancia medida entre el centroide del anillo metalado de un ligando tridentado y el centroide de la piridina del otro ligando tridentado de la misma molécula es 3.684 Å, y el ángulo de desplazamiento es 22.31 °.

A la vista de lo anterior y de los resultados electroquímicos se pensó en sintetizar nuevos complejos binucleares del tipo:

<sup>21</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García Granda, S. *Organometallics*. 13, **1994**, 1775. García Herbosa, G.; Conelly, N.G.; Muñoz, A.; Cuevas, J.V.; Orpen, A.G.; Politzer, S.D. *Organometallics*. 20, **2001**, 3223.

<sup>22</sup> Janiak, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.



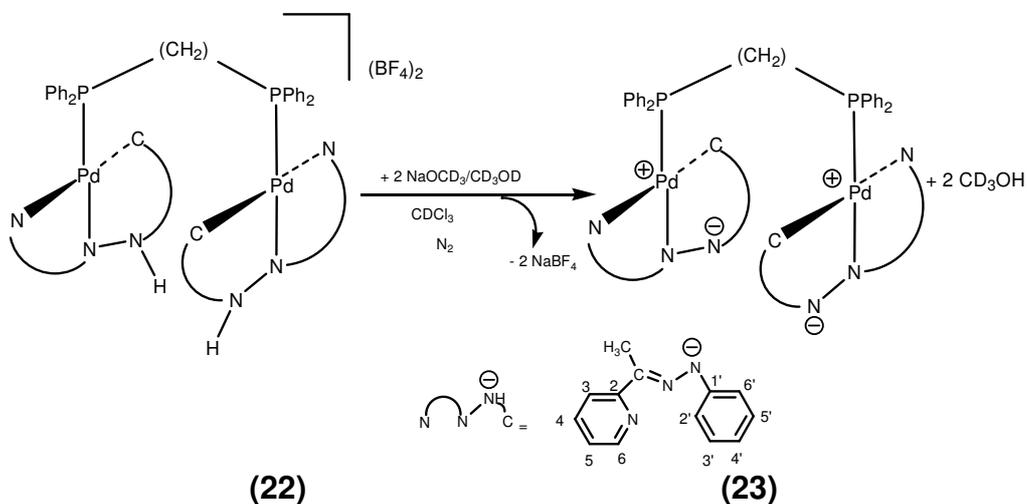
Donde el ligando tridentado puede ser APFH, APFH-H o APMeFH y el ligando puente pudiera ser tanto (Ar-NNN-Ar)<sup>-</sup> como dpdm o dppe.

### B.2.1. COMPLEJOS BINUCLEARES CON LIGANDOS FOSFORO DADORES

#### B.2.1.1. Desprotonación de $[\{Pd(APFH)\}_2(\mu\text{-dpdm})](BF_4)_2$ (**22**)

El tratamiento de disoluciones del complejo con bases da lugar a grandes cambios de color que van desde el naranja a verde oscuro.

Tratamos una suspensión de dicho complejo (**22**) en  $CDCl_3$  con  $NaOCD_3/CD_3OD$ , según el **esquema B-11**, y se observó la aparición de un nuevo derivado en disolución (**23**), de color verde muy oscuro, que fue caracterizado por RMN de  $^1H$  y  $^{31}P\{^1H\}$ .



Esquema B-11.

Lo más reseñable del espectro de RMN es la total desaparición de la señal correspondiente al N-H del ligando tridentado. Además,

tanto la señal correspondiente al  $^{31}\text{P}$ , como la correspondiente al  $\text{CH}_2$  del ligando puente, se desplazan a valores menores de  $\delta$ . En el RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  el desplazamiento es de 38.5 ppm en el derivado protonado pasa a 31.29 para el derivado desprotonado, y en el RMN de  $^1\text{H}$  la señal correspondiente al  $\text{CH}_2$ , para el derivado protonado está situada en 4.83 ppm y para el derivado desprotonado está en 4.1 ppm.

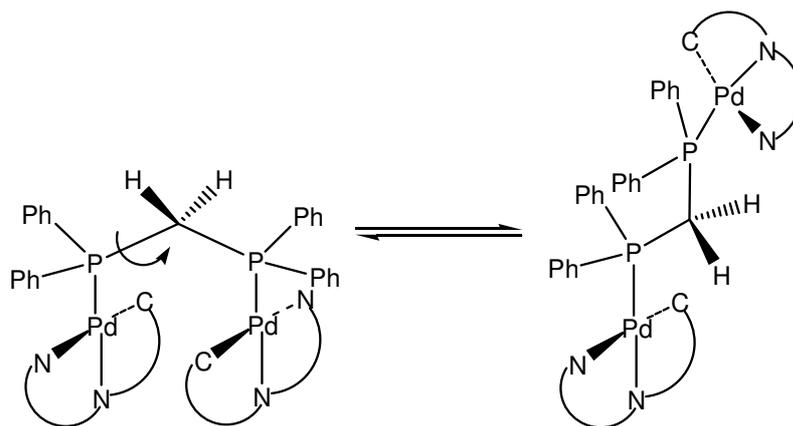
En cuanto a las señales correspondientes al ligando ortometalado, las más afectadas resultan ser las correspondientes a la piridina, que se desplazan a campos mayores (valores de  $\delta$  más bajos) para el derivado desprotonado.

### **B.2.1.2. Síntesis y caracterización de [[Pd(APMeFH)]<sub>2</sub>{ $\mu$ -dppm}][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (24)**

Una suspensión de [Pd(APMeFH)I], TIBF<sub>4</sub> y dppm en relación molar (2:2:1) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> evoluciona al cabo de 24 horas hacia una disolución de color naranja y un precipitado de TlCl. El posterior tratamiento de la disolución filtrada, con *n*-hexano produce la formación de un sólido naranja.

Los análisis CHN fueron consistentes con un compuesto de fórmula general [Pd<sub>2</sub>(APMeFH)<sub>2</sub>(dppm)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , indicaban la presencia de un solo tipo de ligando hidrazona. Además el RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  mostraba un singlete situado en -151.95 ppm correspondiente al contraión BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

El RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fue consistente con la existencia de un único tipo de fósforo. La rotación entorno al enlace C-P está en principio, permitida por lo que no podemos decir si la sencillez de los espectros de RMN es debida a la presencia de un único isómero o a que estamos ante un rápido intercambio entre dos isómeros “face-to-face” a través de formas transoides del tipo de la figura siguiente.



La aparente rotación restringida de los grupos fenilo del ligando dppm (éstas aparecen como tres señales anchas) que se observa en el RMN para este complejo no nos permitió estudiar la posible rotación entorno al enlace C-P.

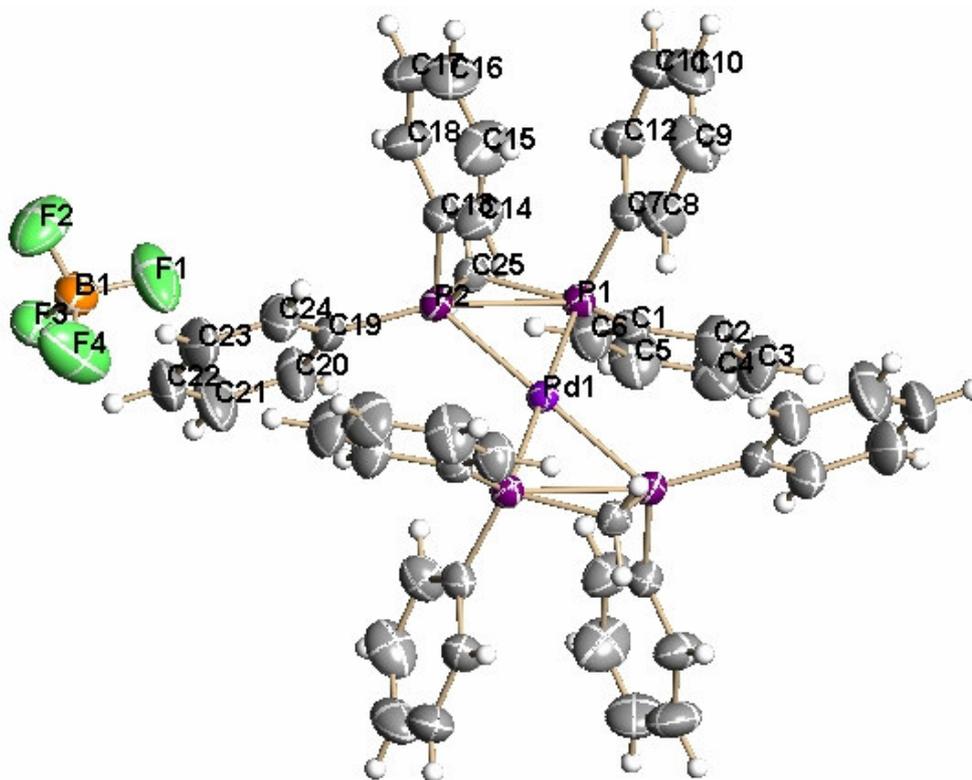
Sin embargo, comparando los espectros obtenidos para **(24)**, derivado con el ligando APM<sub>2</sub>FH, con los obtenidos para el derivado **(22)** con el ligando APFH (descrito en la **figura B-23**) vemos que las señales sufren desplazamientos muy pequeños por los que pensamos que la estructura de ambos casos será muy parecida.

### B.2.1.3. Estudio de la descomposición de $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{BF}_4)_2$ (**24**)

Pretendíamos en este punto crecer monocristales de **(24)** y a partir de una difusión lenta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano del mismo se obtuvo un cristal adecuado para su estudio por difracción de RX. La resolución del cristal mostró que no se trataba de dicho complejo, sino que se trataba del producto de descomposición que se muestra en la **figura B-24**.

La estructura del complejo **(28)**, de formulación relativamente sencilla, no había sido descrita hasta el momento de elaborar esta memoria.

Se trata de un complejo plano cuadrado de Pd(II) con dos ligandos dppm actuando como quelato y dos aniones  $(\text{BF}_4)^-$  como contranión.



**Figura B-24.** Estructura en estado sólido de  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-dppm})_2](\text{BF}_4)_2$  (**28**) con numeración atómica. Los hidrógenos se han omitido por claridad.

Una búsqueda de las interacciones que determinan el empaquetamiento en estado sólido de este complejos nos mostró la existencia de distintos enlaces de hidrógeno entre los átomos de flúor del anión  $(\text{BF}_4)^-$  y distintos protones de la dppm coordinada, siendo los ángulos y distancias medidas las que se recogen a continuación, y que pueden verse en la **figura B-25**.

$d(\text{F}(1)\text{-H}(20)) = 2.535 \text{ \AA}$	$d(\text{F}(1)\text{-H}(25\text{B})) = 2.413 \text{ \AA}$
$d(\text{F}(1)\text{-C}(20)) = 3.241 \text{ \AA}$	$d(\text{F}(1)\text{-C}(25)) = 3.358 \text{ \AA}$
$\alpha = 132.92^\circ$	$\alpha = 164.50^\circ$
$d(\text{F}(2)\text{-H}(12)) = 2.525 \text{ \AA}$	$d(\text{F}(3)\text{-H}(8)) = 2.534 \text{ \AA}$
$d(\text{F}(1)\text{-C}(12)) = 3.450 \text{ \AA}$	$d(\text{F}(3)\text{-C}(8)) = 3.343 \text{ \AA}$
$\alpha = 172.37^\circ$	$\alpha = 145.59^\circ$
$d(\text{F}(3)\text{-H}(14)) = 2.502 \text{ \AA}$	$d(\text{F}(3)\text{-H}(25\text{A})) = 2.488 \text{ \AA}$
$d(\text{F}(3)\text{-C}(14)) = 3.298 \text{ \AA}$	$d(\text{F}(3)\text{-C}(25)) = 3.174 \text{ \AA}$
$\alpha = 143.72^\circ$	$\alpha = 127.55^\circ$

$$\begin{aligned}d(\text{F}(4)\text{-H}(6)) &= 2.657 \text{ \AA} \\d(\text{F}(4)\text{-C}(6)) &= 3.327 \text{ \AA} \\ \alpha &= 129.51^\circ\end{aligned}$$

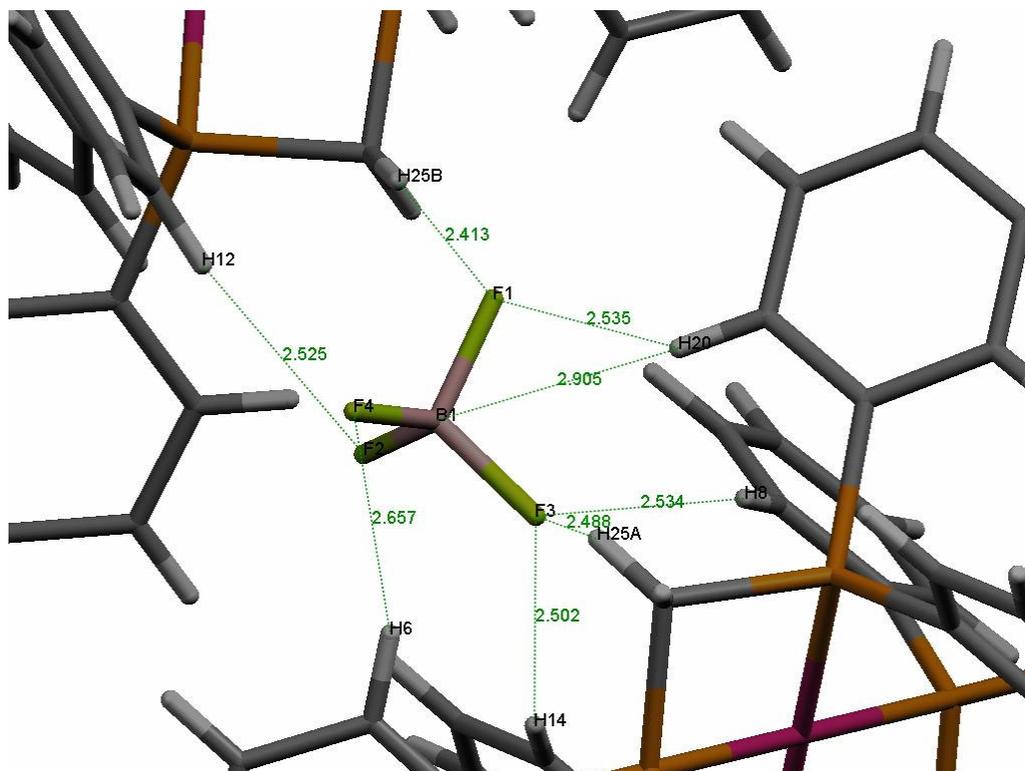


Figura B-25. Enlaces de hidrógeno F...H-C encontrados para el complejo (28).

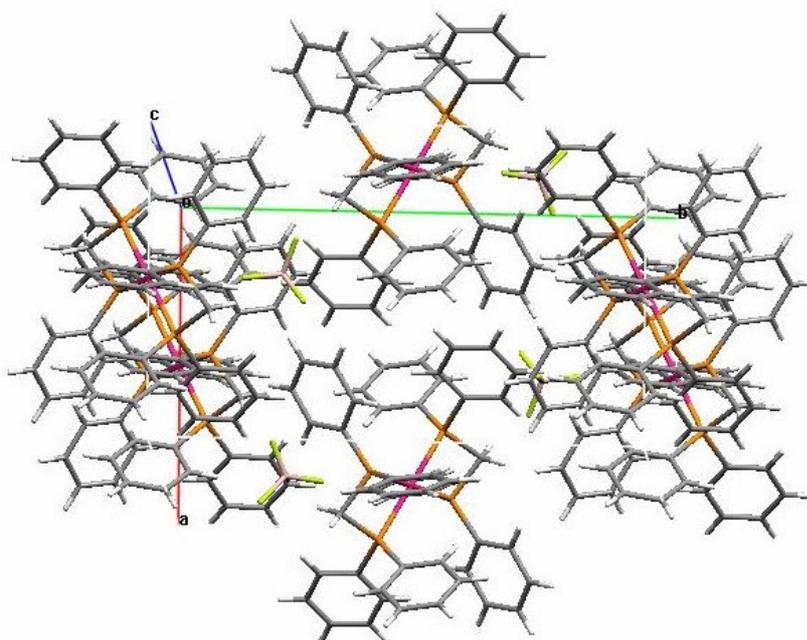
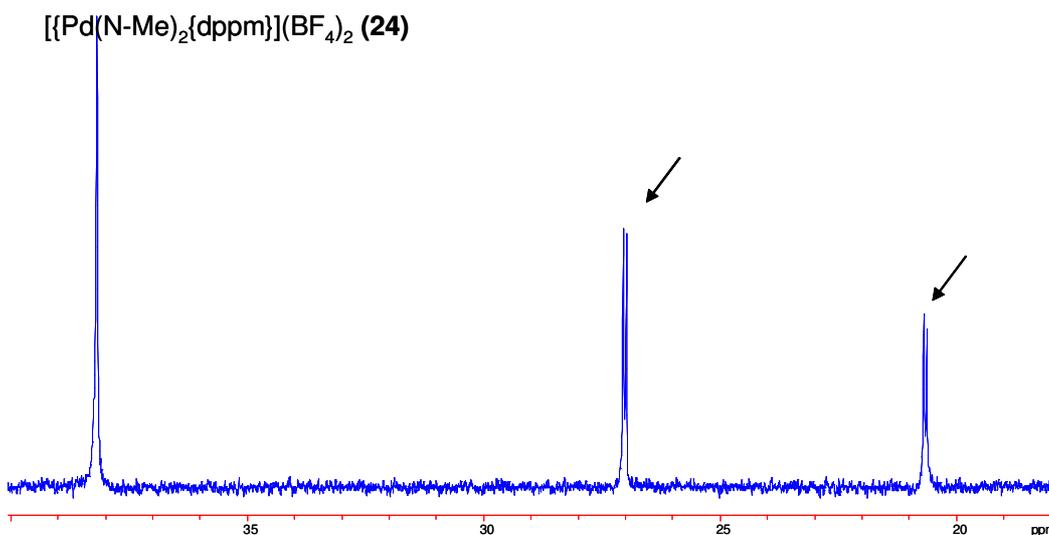


Figura B-26. Celda unidad de (28)

Todos estos enlaces parecen ser determinantes en el modo en que se disponen las moléculas en la red cristalina como puede verse en la **figura B-26**.

El RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la disolución residual en la que se obtuvo este cristal se muestra en la **figura B-27**. En dicho espectro se observan tres señales: un singlete a 38.05 ppm, correspondiente al compuesto sometido a difusión (**24**), y dos dobletes (marcados con flechas) situados en 27.3 y 20.66 ppm respectivamente. Sorprendentemente, no encontramos evidencias de  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-dppm})_2]^{2+}$  en disolución.

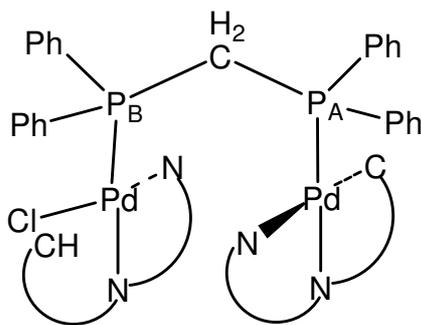


**Figura B-27.** RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la descomposición de (**24**)

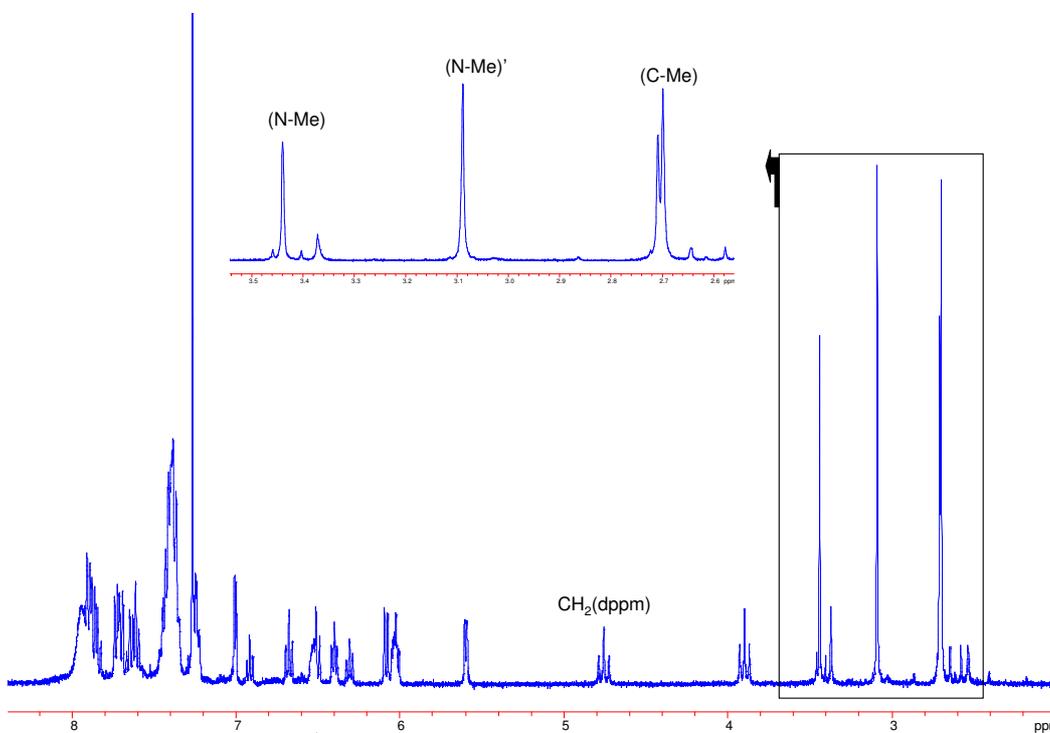
La dppm actuando como quelato en complejos de Pd(II) para el RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparece a valores negativos de  $\delta$ .<sup>23</sup> Además para el complejo (**28**) cabría esperar un singlete, como se comprobó posteriormente con la síntesis química de dicho complejo.

La existencia de dos dobletes nos hizo pensar en una dppm asimétrica, postulándose el producto que se detalla en la figura siguiente:

<sup>23</sup> Marchand, A.; *Phosphorus 31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*. VCH. 1987.



En este nuevo complejo, donde un anillo *ortometalado* deja de serlo, tenemos un ligando dppm actuando como puente, donde hay dos fósforos inequivalentes que justifican la aparición de dos señales en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  lo cual concuerda con los desplazamientos químicos (27.03 y 20.66 ppm) y con un acoplamiento  $^2J(\text{P}_A, \text{P}_B) = 10.3$  MHz.



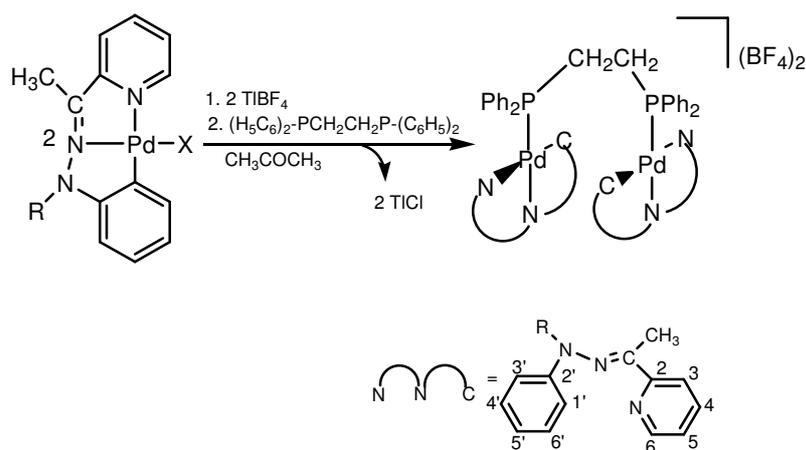
**Figura B-28.** RMN de  $^1\text{H}$  de la disolución después de la descomposición de (24)

En el RMN de  $^1\text{H}$  se observaba la existencia de una única señal asignable al grupo  $\text{CH}_2$  del ligando dppm puente. Además aparecen cuatro señales a 2.70, 2.71, 3.09 y 3.44 ppm, correspondientes a los cuatro metilos que cabrían esperar para el compuesto postulado anteriormente.

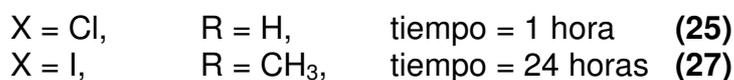
La existencia de un cloro terminal, y del hidrógeno del anillo fenilo del ligando acetilpiridina sin *ortometalar* podría justificarse con la descomposición del disolvente clorado para dar lugar a HCl, puesto que esta descomposición sólo se observó en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o CHCl<sub>3</sub>.

#### B.2.1.4. Síntesis y caracterización de los complejos $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2\{\mu\text{-dppe}\}](\text{BF}_4)_2$ (25) y $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2\{\mu\text{-dppe}\}](\text{BF}_4)_2$ (27)

La síntesis de los complejos (25) y (27) se llevó a cabo siguiendo el esquema B-12.



Esquema B-12.

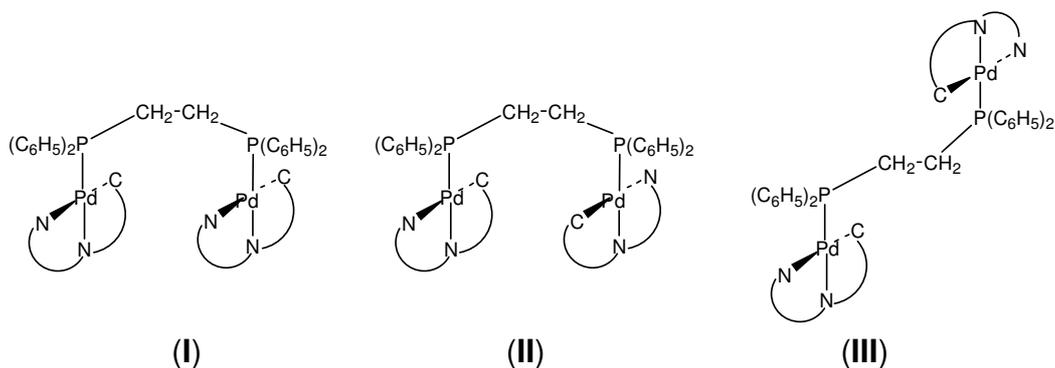


Los dos nuevos derivados fueron caracterizados por análisis CHN, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, además de por espectroscopia IR.

La variación, y por tanto dependencia, de la velocidad de la reacción con el ligando saliente X no es consistente con el mecanismo de sustitución asociativo comúnmente aceptado para los complejos planocuatros. Un camino disociativo para el que se han descrito ejemplos recientemente,<sup>24</sup> permitiría interpretar las diferencias encontradas.

<sup>24</sup> Romeo, R.; Scolaro, L.M.; Plutino, M.R.; de Biani, F.F.; Bottari, G.; Romeo, A. *Inorg Chim Acta.* 350, **2003**, 151. Casares, J.A.; Espinet, P.; Salas, G. *Chem. Eur. J.* 8, **2002**, 4853.

La flexibilidad del ligando puente ofrece la posibilidad de existencia de más de un rotámero, como se muestra en la **figura B-29**.



**Figura B-29.**

El RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostraba la existencia de una única señal de fósforo para ambos casos, 37.35 ppm para **(25)** y 36.97 ppm para **(27)**, lo cual nos hace pensar en la existencia de un único compuesto o de la interconversión rápida de unos en otros.

Para el caso del complejo **(25)**, el NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  mostraba la existencia de señales de cruce que muestran la evidencia de que la conformación mayoritaria es el rotámero suficientemente estable **(I)**:

- $\text{CH}_2$  (dppe) con  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^{6'}$ .
- $\text{H}^{\text{orto}}$  (dppe) con  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^{6'}$ .
- $\text{C}-\text{CH}_3$  con  $\text{H}^{3'}$  y  $\text{H}^{4'}$ .

En el caso del compuesto **(27)** sólo se observa NOE entre el  $\text{CH}_2$ , del ligando dppe y  $\text{H}^{6'}$ , del ligando tridentado.

Esta propuesta es igual a lo encontrado en estado sólido para el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2\{\mu\text{-dppm}\}](\text{BF}_4)_2$  **(22)**, donde las interacciones  $\pi$ - $\pi$  parecían ser determinantes. Para el caso del complejo con el ligando dppe, donde el “mordisco” es mayor, parecen ser también estas interacciones las que determinan su estructura en disolución.

#### **B.2.1.5. Estudio de la desprotonación de (25)**

El tratamiento del complejo **(25)** con bases produce, como en casos anteriores, un gran cambio de color, desde el naranja al verde oscuro.

A través del tratamiento de una disolución del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2\{\mu\text{-dppe}\}](\text{BF}_4)_2$  (**25**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  se obtiene este nuevo derivado  $[\{\text{Pd}(\text{APFH-H})\}_2\{\mu\text{-dppe}\}]$  (**26**), que fue caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

El derivado desprotonado, al igual que el derivado protonado, mostraba en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  una única señal a 35.09 ppm, lo cual hacía pensar en la existencia, también en este caso, de un solo isómero o de la existencia de interconversión rápida entre rotámeros análogos a  $(\text{I}) \leftrightarrow (\text{II}) \leftrightarrow (\text{III})$ .

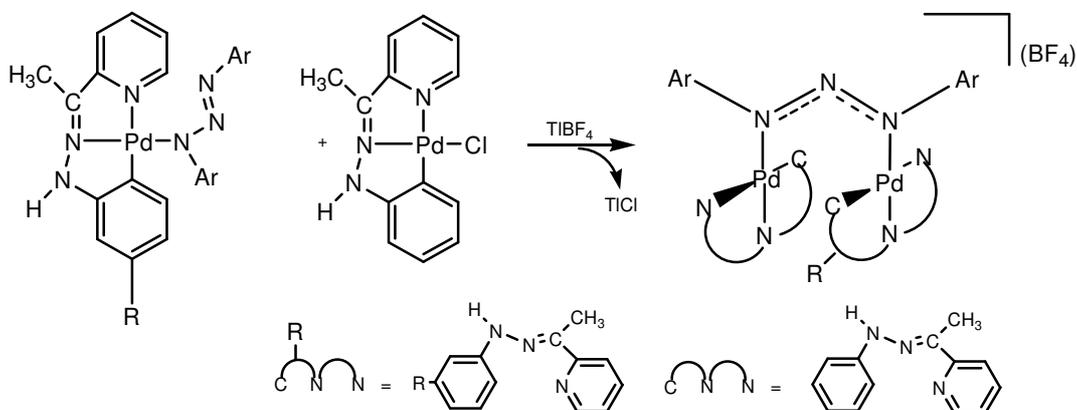
El NOESY  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ , no fue concluyente con la estructura estable en disolución puesto que los puntos de cruce no son determinantes:

- $\text{CH}_2$  (dppe) con  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^{6'}$ .
- $\text{H}^{\text{orto}}$  (dppe) con  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^{6'}$ .

## B.2.2. COMPLEJOS BINUCLEARES CON LIGANDOS PUENTE NITRÓGENO DADORES

### B.2.2.1. Síntesis y caracterización de complejos binucleares con dos ligandos hidrazona metalados y un ligando triazenuro puente

En la síntesis y manipulación de estos complejos es necesario mantenerlos siempre fuera del alcance de la luz, tanto en disolución como en sólido.



Esquema B-13.

Donde:

Ar = Tol,	R = H.	(29)
Ar = $\text{C}_6\text{F}_5$ ,	R = H.	(34a)
Ar = $\text{C}_6\text{F}_5$ ,	R = $\text{CH}_3$ .	(34b)

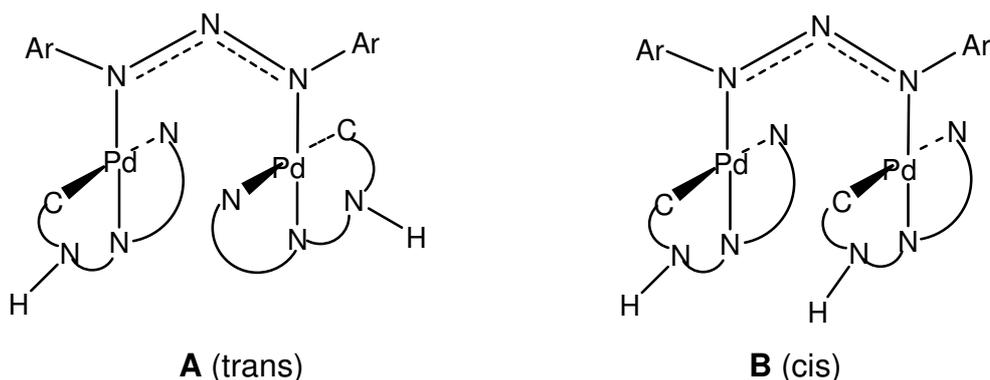
La síntesis de estos derivados se llevó a cabo según el **esquema B-13**. Nótese que para **(29)** y **(34a)** las dos mitades son equivalentes (R = H) mientras que para **(34b)** son diferentes (R = Me).

Los análisis elementales CHN de estos nuevos derivados eran consistentes con complejos de la fórmula general propuesta en el **esquema B-13**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  para **(29)** y **(34a)**, muestran:

- Que ambos ligandos APFH son equivalentes.
- Que ambos grupos Ar, del ligando triazenuro, son equivalentes.

Dado que el ligando Ar-NNN-Ar se puede considerar como rígido,<sup>25</sup> y por analogía a los complejos descritos en el **apartado B.2.1.**, para la formulación binuclear ya indicada se pueden dibujar dos isómeros cuyas estructuras se muestran a continuación.



Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , y de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  para **(34a)**, y dado que presentan simetría  $C_2$  y  $C_s$ , respectivamente, son coherentes con cualquiera de los isómeros propuestos.

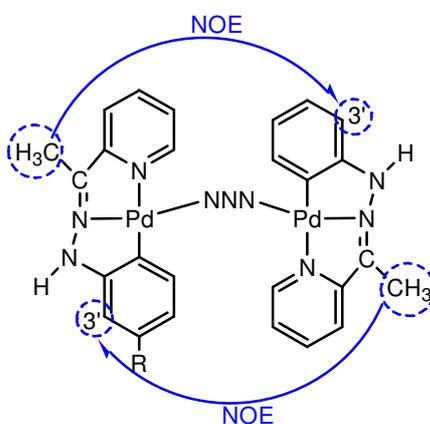
Por el momento no ha sido posible obtener muestras cristalinas adecuadas para su estudio por difracción de RX para estos nuevos

<sup>25</sup> Moore, D.S.; Robinson, S.D. "Catenated Nitrogen Ligands Part I. Transition Metal derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetradiezenes and Pentadiezenes" *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol 30, p. 1. Academic Press, Orlando, 1986.

derivados con la APFH. Por esta razón no podemos decir cuál de los dos isómeros es el que se forma.

El isómero (**A**) es el más probable, por analogía con la estructura en estado sólido del complejo (**22**), y dado que es de esperar menores repulsiones estéricas para la disposición cabeza-cola, donde los grupos C-Me se encuentran mutuamente en *trans*. Además, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intramoleculares* entre la piridina de un ligando tridentado y el fenilo de otro ligando para este isómero son más favorables<sup>26</sup> que las interacciones entre el dos anillos iguales, fenilo-fenilo y piridina-piridina, que cabría esperar para el isómero (**B**).

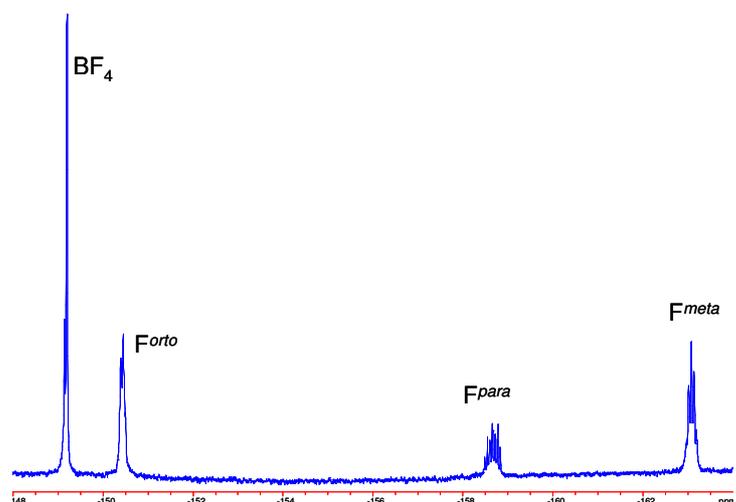
Un apoyo a la estructura propuesta puede encontrarse en el NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , para los complejos (**34a**) y (**34b**), como puede verse en la **figura B-30**. Dichas señales NOE sólo son posibles para el isómero del tipo (**A**).



**Figura B-30.** NOEs para el compuesto (**34a**) y (**34b**).

Para  $[\text{Pd}_2(\text{APF}(4'\text{-Me})\text{H})(\text{APFH})(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$  (**34b**), aparecen en el RMN de  $^1\text{H}$  dos tipos de ligandos tridentados, como era de esperar. Es de suponer que su estructura será análoga a la propuesta para (**29**) y (**34a**). Para el RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (**figura B-31**) la existencia de dicho sustituyente parece no afectar mucho a las señales correspondientes al  $\text{C}_6\text{F}_5$ , ya que aunque parecen tener una estructura algo más complicada que (**34a**), sólo se observan 3 grupos de señales asignables a los flúor en *meta*, en *para* y en *orto*.

<sup>26</sup> Sinnokrot, M.O.; Sherrill, D. J. *Am. Chem. Soc.* 126, **2004**, 7690.



**Figura B-31.** RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.279 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.) de  $[\text{Pd}_2(\text{APF}(4'\text{-Me})\text{H})(\text{APFH})(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$  (**34b**).

### B.2.2.1.a. Tratamiento de (29) con $\text{D}_2\text{O}$

De los complejos de paladio con el ligando APFH descritos<sup>27</sup> se tenía la evidencia de que el N-H intercambiaba protones con el agua residual de los disolventes deuterados.

Se realizó un experimento NOESY monodimensional en el que al irradiar la señal del N-H no se observaba respuesta de intercambio con la señal del agua. Lo mismo ocurría al irradiar la señal del agua, no había evidencia de intercambio para el N-H.

Una prueba habitual, en los casos en que hay protones que se intercambian con el agua, consiste en la adición de  $\text{D}_2\text{O}$  a una disolución del compuesto que provoque la desaparición, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , de la señal correspondiente al hidrógeno que se intercambia.

En primer lugar se registró el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2\{p\text{-Tol-NNN-Tol-}p\}](\text{BF}_4)$  (**29**) en  $\text{CDCl}_3$ . Después se añadió a la muestra una gota de  $\text{D}_2\text{O}$  y se agitó la mezcla durante una hora. A continuación se registró un segundo espectro y la señal correspondiente al protón del N-H experimentó una disminución en el valor de la integral del 35 %.

<sup>27</sup> Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. 2001.

Los resultados anteriores sugieren que los protones asignables al N-H del complejo **(29)** se encuentran implicados en enlaces de hidrógeno *intramoleculares* de moderados a fuertes.<sup>28</sup>

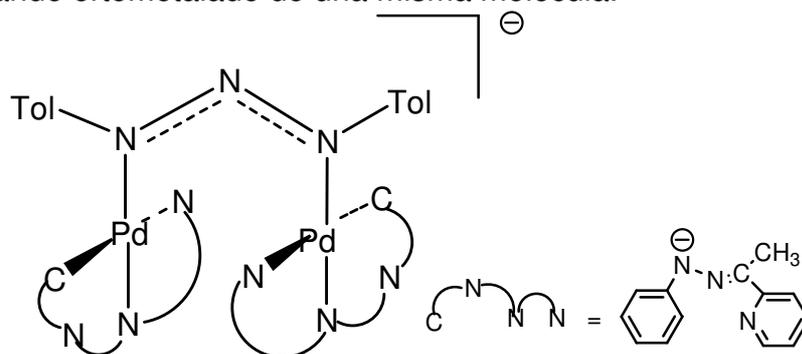
### B.2.2.1.b. Estudio de la desprotonación de **(29)**

Al igual que en casos anteriores, descritos en este texto, el tratamiento de disoluciones de  $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2\{p\text{-Tol-NNN-Tol-}p\}](\text{BF}_4)$  **(29)** con bases daba lugar a grandes cambios de color desde el naranja a azul oscuro-violeta.

Se trató una disolución de **(29)** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , con  $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  y dio lugar a una disolución de color azul. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  era consistente con la existencia en disolución de un único complejo **(30)**. Aparece un único tipo de ligando tridentado y ambos grupos *p*-Tol del ligando triazenuro son equivalentes, por lo que cabe esperar que su estructura sea análoga a la del complejo protonado, es decir del tipo **(A)**, descrito en la pagina B-50.

Todas las señales de RMN de  $^1\text{H}$  se desplazan a campos mayores para el derivado desprotonado. Esto puede explicarse por el cambio de la carga total del complejo que pasa de ser monocatiónico a ser monoaniónico.

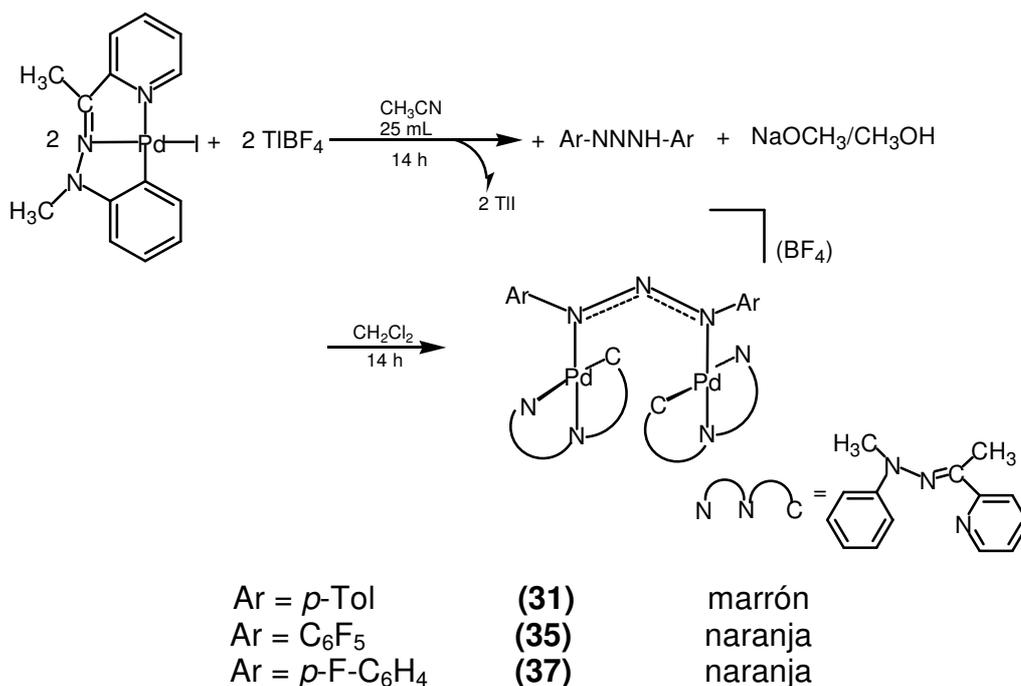
Los protones más afectados por dicho cambio son los de la piridina del ligando tridentado. Esto podría explicarse, suponiendo que se mantenga la estructura que se muestra en la figura siguiente, por el efecto que la carga negativa del N desprotonado de un ligando hidrazona ortometalado ejerce sobre la corriente del anillo piridina del otro ligando ortometalado de una misma molécula.



<sup>28</sup> Kojima, T.; Hayashi, K.; Matsuda, Y. *Inorganic Chemistry*, 43, **2004**, 6793.

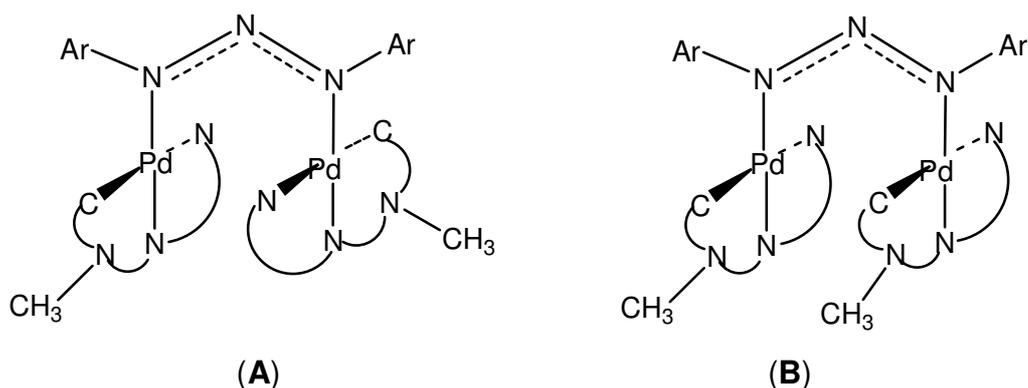
### B.2.2.2. Síntesis y caracterización de complejos binucleares con dos ligandos hidrazona APMeFH y un ligando triazero puente

Estos derivados se sintetizaron agitando durante 14 horas una disolución en diclorometano del complejo  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(\text{NCCH}_3)][\text{BF}_4]$ , ligando triazeno Ar-NNH-Ar (donde Ar = *p*-Tol, *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) y NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (relación molar 2:1:1), obteniéndose por eliminación del disolvente, y posterior tratamiento con *n*-hexano los sólidos de color naranja-marrón que se esquematizan a continuación.



El análisis elemental CHN para estas especies fue consistente con la formulación  $[\text{Pd}_2(\text{APMeFH})_2(\text{Ar-NNH-Ar})(\text{BF}_4)]$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  son coherentes con la presencia de dos ligandos APMeFH equivalentes, así como de un ligando triazeno con ambos grupos Ar equivalentes, lo cual indica la formación de uno solo de los isómeros posibles, ya descritos para los derivados análogos con el ligando APFH, y que se muestran a continuación.



En este caso, la posibilidad de que un mayor impedimento estérico entre los grupos C-Me, fuerce el complejo a la situación (A) ya no existe, pues hemos sustituido el protón del N-H por un metilo. La única interacción que podría forzar a este derivado a formar ese isómero sería la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intramoleculares* entre dos ligandos tridentados y que se encuentran favorecidas para el isómero (A) como ya ha sido descrito en el apartado anterior.<sup>29</sup>

Una búsqueda en el NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de señales que confirmaran el isómero formado para los complejos (31) y (37) nos mostró la existencia de una señal NOE entre  $\text{H}^6$  de la piridina y  $\text{H}^{6'}$  del anillo fenilo (figura B-32), lo cual concuerda con el isómero (A).

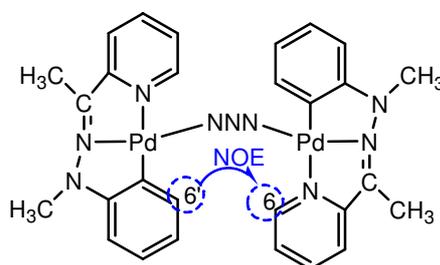


Figura B-32.

Sin embargo, la búsqueda de dichas señales para el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$  (35), no condujo a ningún resultado concluyente acerca de la estructura en disolución.

<sup>29</sup> Mignon, P.; Loveriz, S.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 6038.

**Tabla B-8.** Desplazamientos químicos,  $\delta$ , de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) para los complejos **(31)**, **(35)** y **(37)**. Para la numeración de protones ver separador.

	<b>(31)</b>	<b>(37)</b>	<b>(35)</b>
<b>disolvente</b>	(CDCl <sub>3</sub> )	(CDCl <sub>3</sub> )	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>H<sup>3</sup></b>	6.07	6.09	6.50
<b>H<sup>4</sup></b>	6.79	6.82	6.95
<b>H<sup>5</sup></b>	6.45	6.52-6.46	6.65
<b>H<sup>6</sup></b>	6.51	6.52-6.46	6.65-6.10
<b>H<sup>3</sup></b>	7.58	7.62	7.57
<b>H<sup>4</sup></b>	7.65	7.68	7.94
<b>H<sup>5</sup></b>	6.67	6.71	7.41
<b>H<sup>6</sup></b>	6.20	6.92	8.19
<b>C-CH<sub>3</sub></b>	2.60	2.61	2.53
<b>N-CH<sub>3</sub></b>	2.98	2.98	3.39

Se puede observar en la **tabla B-8**, cómo las mayores diferencias en los desplazamientos químicos se producen entre  $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-F}_5\text{C}_6\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)](\text{BF}_4)$  **(35)** y los otros dos complejos, cuyos desplazamientos son mucho más parecidos entre sí. Las señales correspondientes a la piridina se desplazan a ppm mayores para el complejo **(35)**, encontrando los mayores desplazamientos para los protones H<sup>5</sup> y H<sup>6</sup>. De igual forma, la señal asignable al N-CH<sub>3</sub> también se desplaza a mayor valor de  $\delta$ .

Dichos cambios podrían explicarse por el diferente grupo Ar en el ligando triazenuro Ar-NNN-Ar, donde el efecto electrón atractor aumenta según el orden (Ar = *p*-Tol) **(31)** < (Ar = *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) **(37)** < (Ar = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) **(35)**.

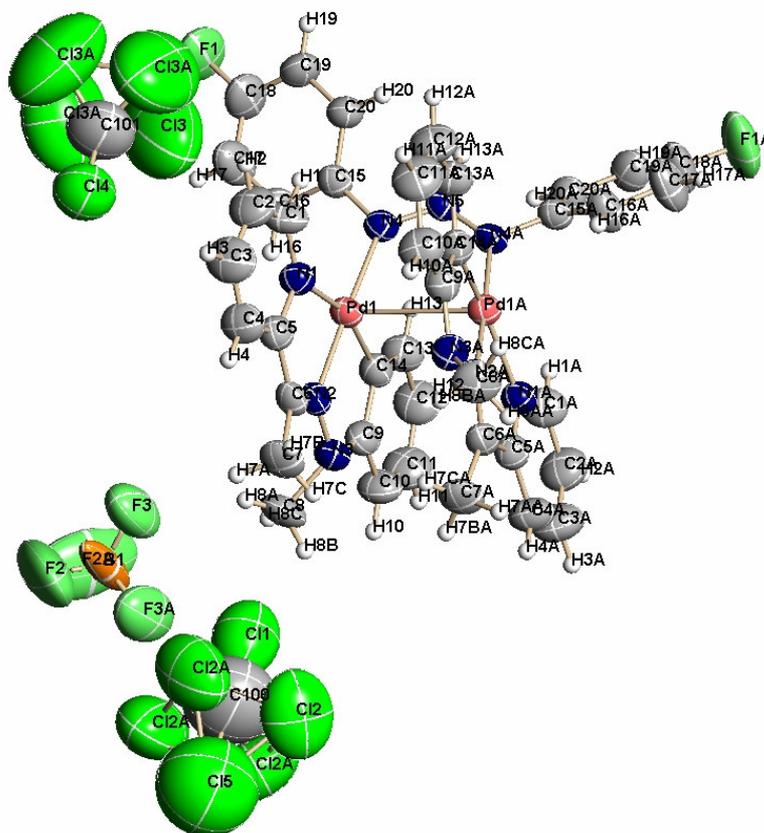
#### B.2.2.2.a. Caracterización estructural de **(37)**

Se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de RX de monocristal a partir de la evaporación lenta de una disolución en CHCl<sub>3</sub> de **(37)**. En la **figura B-33** se presenta una vista en perspectiva con numeración atómica del complejo **(37)**.

La estructura consta de dos átomos de paladio con una configuración planocuadrada cada uno, situados en una disposición relativa "face-to-face" con una distancia Pd-Pd de 2.934 Å, la cual puede considerarse como de no enlace.<sup>30</sup> La geometría planocuadrada se encuentra ligeramente distorsionada de la ideal ya que el ángulo

<sup>30</sup> Yap, G.P.A.; Jensen, G.M. *Inorg. Chem.* 31, **1992**, 4823. Toniolo, L.; Deganello, G.; Sandrini, P.L.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta.* 15, **1975**, 11.

N(1)-Pd(1)-C(14) es de  $161.35^\circ$  y no de  $180^\circ$  lo cual sería la situación ideal.



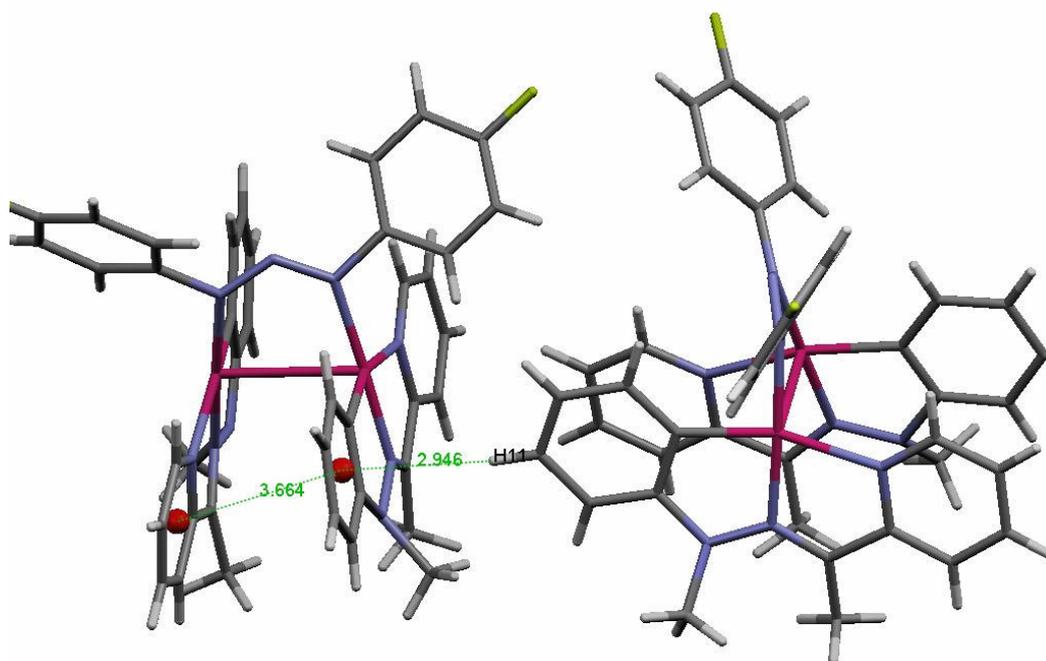
**Figura B-33.** Vista con numeración atómica de la estructura en estado sólido del complejo (37).

Se calcularon dos planos, por el método de mínimos cuadrados, implicando a los átomos pesados del ligando APMeFH y al nitrógeno N(4) del ligando puente. La distancia entre ambos planos es de  $3.427 \text{ \AA}$  y el ángulo entre planos es de  $14.82^\circ$ . El ángulo de torsión C(9)-N(3)-N(2)-C(7) es de  $138.73^\circ$ , dado que el metilo N-Me se encuentra fuera de los planos antes mencionados. La geometría del nitrógeno amínico N(3) se encuentra distorsionada entre piramidal ( $sp^3$ ) y plana ( $sp^2$ ), siendo el ángulo N(2)-N(3)-C(9) de  $111.01^\circ$ .

Una búsqueda de las interacciones presentes en esta molécula reveló la existencia de las siguientes interacciones:

- a) interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares entre el anillo fenilo y el anillo piridina de los ligandos tridentados, siendo la distancia entre centroides  $d(C_{py}-C_{Ph}) = 3.672 \text{ \AA}$  y el ángulo de

desplazamiento  $\alpha = 35.68^\circ$ . Además existen interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  *intermoleculares* entre un anillo fenilo del ligando tridentado de una molécula y H(11) de otra molécula. Las distancias medidas fueron  $d(C_{Ph}-C(11)) = 3.850 \text{ \AA}$  y  $d(C_{Ph}-H(11)) = 2.954 \text{ \AA}$ .<sup>31</sup> Ambas interacciones se han resaltado en la **figura B-34**.



**Figura B-34.**

b) se encontraron varios enlaces de hidrógeno entre los flúor del anión  $BF_4$  y distintos hidrógenos del catión complejo, como puede verse en la **figura B-35**, cuyos ángulos y distancias se detallan a continuación:

$$\begin{aligned} d(F(1)-H(19)) &= 2.560 \text{ \AA} \\ d(F(1)-C(19)) &= 3.133 \text{ \AA} \\ \alpha &= 120.24^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(F(3)-H(4)) &= 2.627 \text{ \AA} \\ d(F(3)-C(4)) &= 3.200 \text{ \AA} \\ \alpha &= 120.35^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(F(2)-H(8B)) &= 2.607 \text{ \AA} \\ d(F(2)-C(8)) &= 3.561 \text{ \AA} \\ \alpha &= 155.10^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(F(3)-H(8A)) &= 2.586 \text{ \AA} \\ d(F(3)-C(8)) &= 3.506 \text{ \AA} \\ \alpha &= 160.76^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(F(3)-H(7A)) &= 2.368 \text{ \AA} \\ d(F(3)-C(7)) &= 3.297 \text{ \AA} \\ \alpha &= 162.66^\circ \end{aligned}$$

<sup>31</sup> Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.

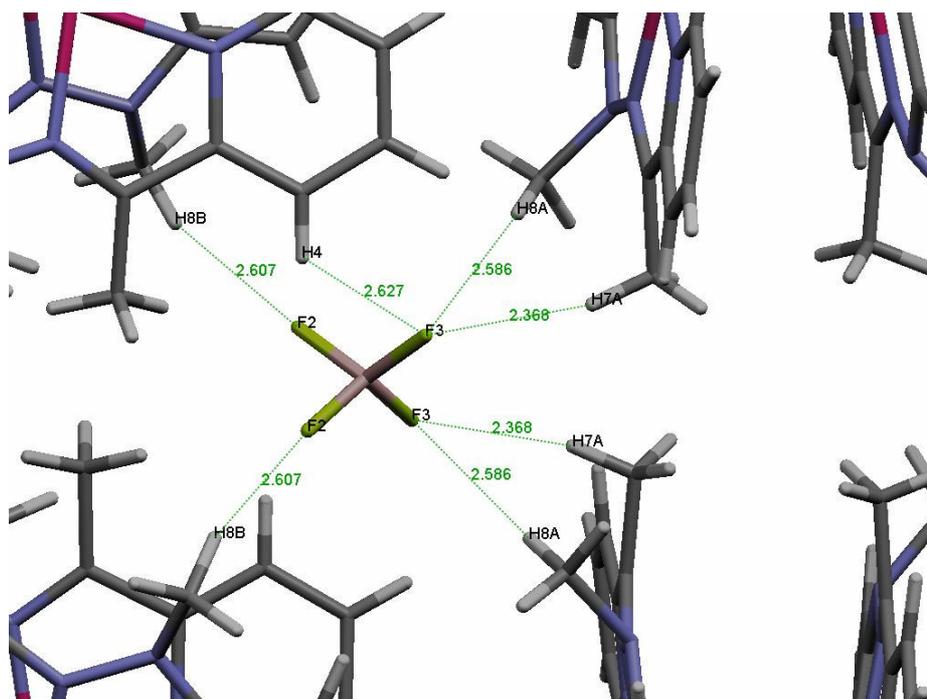


Figura B-35. Enlaces de hidrógeno presentes en (37).

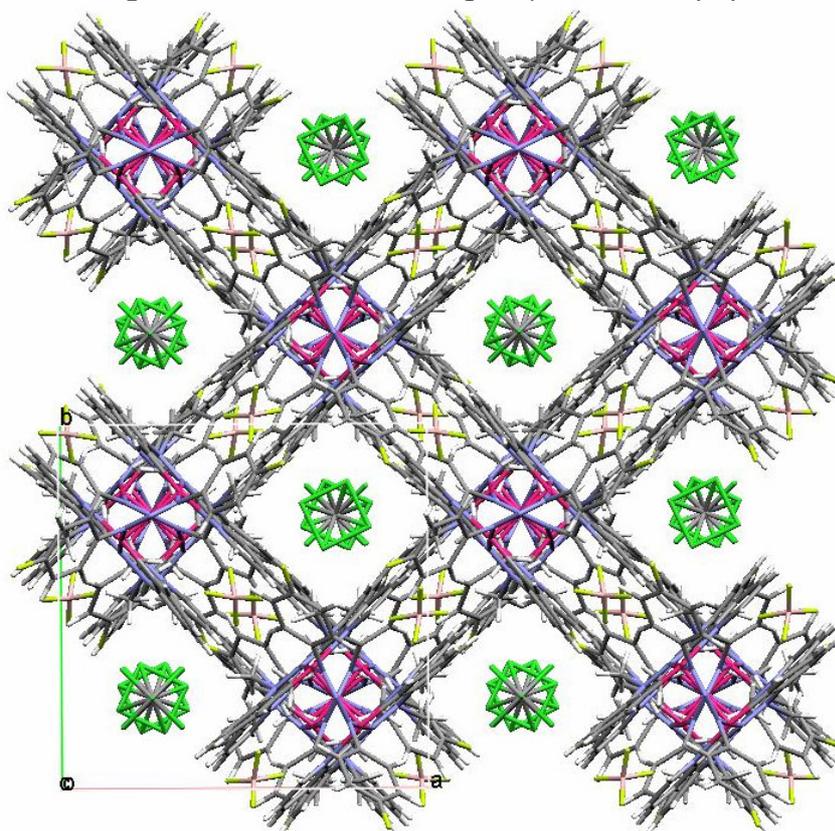
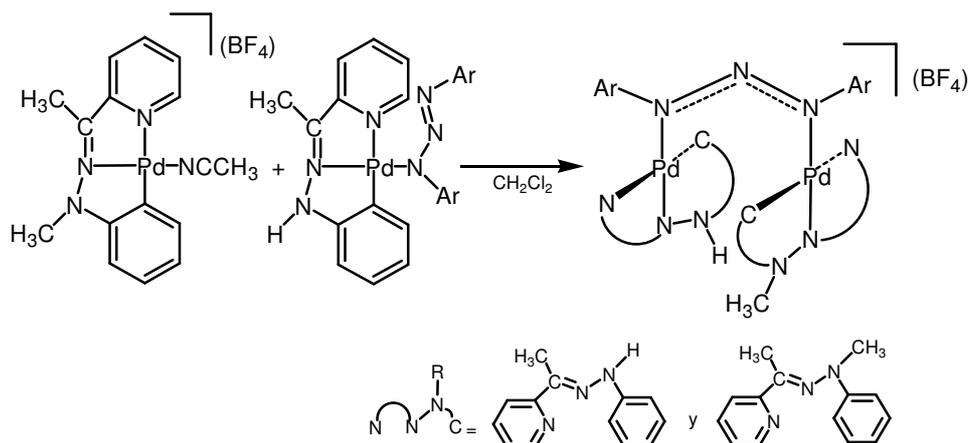


Figura B-36. Empaquetamiento en estado sólido de (37).

La suma de estas interacciones conduce a un empaquetamiento en la celda, donde la diferente colocación de los átomos ilustra la existencia de “canales” en una especie de tejido, como se muestra en la **figura B-36**:

### B2.2.3. Síntesis y caracterización de complejos binucleares con un ligando APFH y otro APMéFH y ligando puente Ar-NNN-Ar

La síntesis de los derivados **(32)** y **(36)** se llevó a cabo según el **esquema B-14**.



**Esquema B-14.**

Estos dos nuevos derivados deberán tener, en principio, una estructura análoga a la que presentaban los derivados binucleares descritos hasta ahora. Los análisis elementales CHN para estos dos complejos fueron consistentes con la fórmula general  $[\text{Pd}_2(\text{APFH})(\text{APMeFH})(\text{Ar-NNN-Ar})][(\text{BF}_4)]$ , donde Ar = *p*-Tol **(32)** y  $\text{C}_6\text{F}_5$  **(36)**.

Ambos compuestos fueron caracterizados también por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y por espectroscopia IR. Los resultados obtenidos fueron consistentes con la formación de sólo uno de los isómeros posibles.

Una inspección de los NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  para ambos derivados con el fin de asignar, como en casos anteriores, el isómero formado no condujo a ningún resultado concluyente.

A falta de datos de difracción de RX para **(32)** y **(36)** no podemos asignar cual de los isómeros se forma.

#### B.2.2.3.a. Estudio de la desprotonación de (32)

El tratamiento de disoluciones de  $[\text{Pd}_2(\text{APFH})(\text{APMeFH})(\mu\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)](\text{BF}_4)$  (**32**) con bases da lugar a drásticos cambios de color que van desde el rojo oscuro a verde.

Se trató una disolución de (**32**) en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  con  $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  dando lugar a un nuevo derivado azul  $[\text{Pd}_2(\text{APFH-H})(\text{APMeFH})(\mu\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)]$  (**38**) que fue caracterizado en disolución por RMN de  $^1\text{H}$ .

Al igual que para el derivado protonado podemos decir que se forma mayoritariamente sólo uno de los isómeros posibles, pero los datos disponibles hasta el momento no nos permiten asignar de cual de ellos se trata.

#### B.2.2.4. Comportamiento dinámico en disolución de (29) y (31)

Se realizó un estudio de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable para ambos compuestos, y se observaron cambios apreciables en los espectros.

##### B.2.2.4.a. Comportamiento dinámico en disolución de $[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(\mu\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)](\text{BF}_4)$ (29)

Se observaron variaciones de las intensidades e integrales relativas de las señales correspondientes al metilo de los ligandos tridentados así como de los metilos de los *p*-tolilos.

Además, en la zona de protones aromáticos se modifica la integral de las señales y se dejan de ver algunos acoplamientos, como puede verse en la **figura B-37**. Este comportamiento ha sido descrito por algunos autores como una prueba de la existencia de interacciones  $\pi\text{-}\pi$ .<sup>32</sup> Las modificaciones de los desplazamientos en el espectro son demasiado pequeñas por lo que consideramos que se trata más bien, de una dependencia del desplazamiento químico con la temperatura descrita por muchos autores.<sup>33</sup>

---

<sup>32</sup> Kojima T, Hayashi K, Matsuda Y. *Inorg. Chem.* 43, **2004**, 6793.

<sup>33</sup> Friebolin, H. *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*. Wiley-VCH. 3ed. Edition. **1998**.

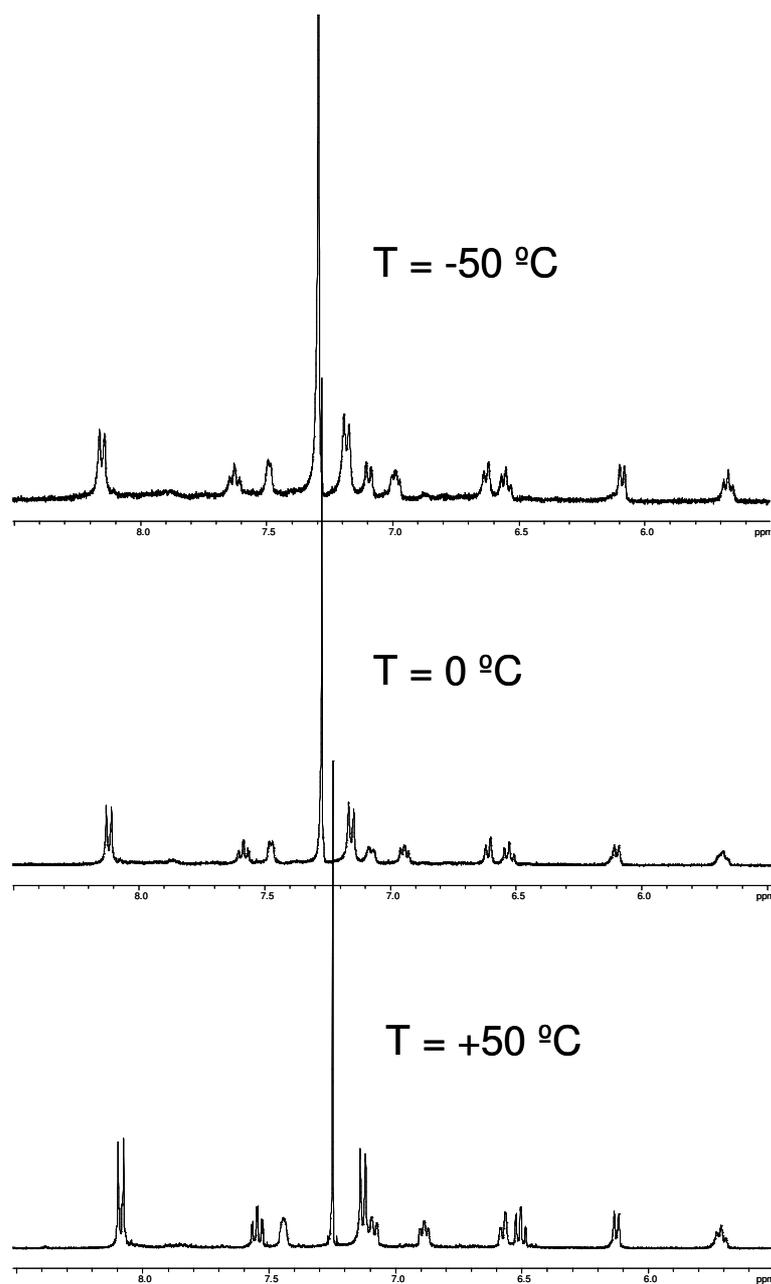
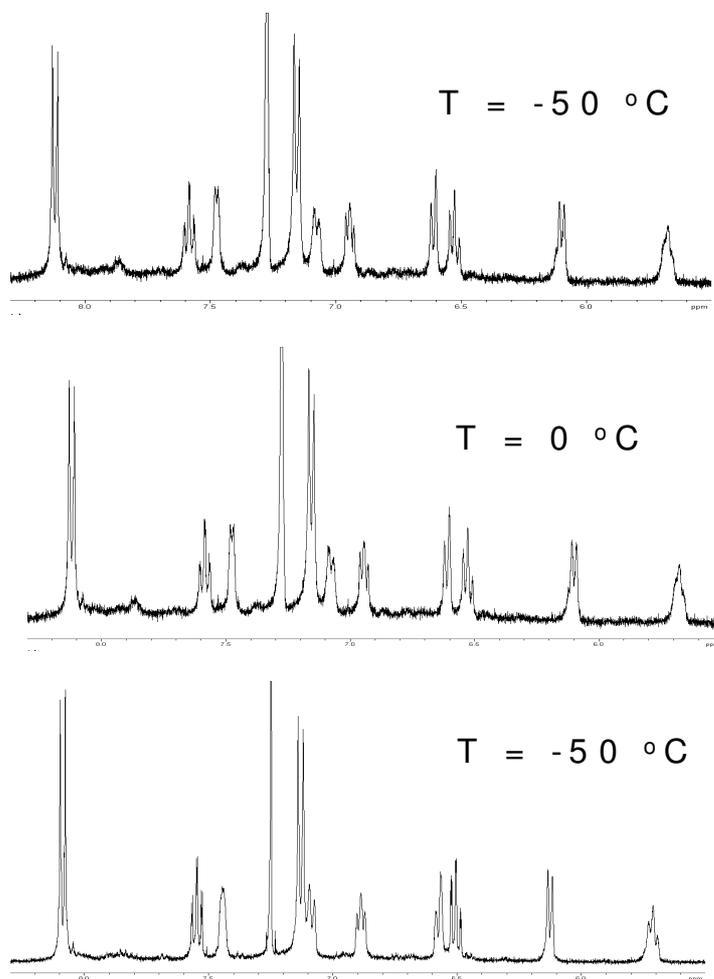


Figura B-37. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de (29) en  $\text{CDCl}_3$  a distintas temperaturas.

**B.2.2.4.b. Comportamiento dinámico en disolución de  
 $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)](\text{BF}_4)$  (31)**

Al igual que en el caso anterior se producen variaciones de las intensidades e integrales relativas a todos los metilos, tanto N-Me, C-Me como los metilos de los *p*-tolilos, así como en los protones aromáticos, como puede verse en la **figura B-38**.



**Figura B-38.** RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2\{\text{Tol-NNN-Tol}\}][(\text{BF}_4)]$  (31) (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) a  $T = +50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T = -50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Todas estas pequeñas variaciones podrían tener una explicación análoga a la que dimos para el complejo (29).<sup>34</sup>

<sup>34</sup> Friebolin, H. *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*. Wiley-VCH. 3ed. Edition. 1998.

### B.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO CON LOS LIGANDOS APFH, APFH-H Y APM<sub>e</sub>FH

Durante mucho tiempo se ha estudiado la actividad redox de especies de distinta nuclearidad buscando fundamentalmente transferencias electrónicas (TE) centradas en los metales.<sup>35</sup>

Recientemente, los estudios electroquímicos de especies en las que los orbitales frontera se basan más en los ligandos, y menos en los centros metálicos, abren nuevas perspectivas dentro de la electroquímica de compuestos de coordinación y organometálicos.

Conceptos como la comunicación electrónica entre distintos centros redox (que fue objeto de un trabajo anterior de nuestro laboratorio<sup>36</sup>) se pueden estudiar mejor en sistemas en los que el centro metálico sea el último en oxidarse y además el último en reducirse. De esta forma, en una ventana de trabajo de voltametría cíclica se observará, fundamentalmente, la actividad redox de los ligandos.

Indudablemente, dicha actividad redox de los ligandos va a estar fuertemente influida por la presencia del metal, ya que éste modifica la estructura de los ligandos en gran manera y también altera de una forma importante la distribución de la densidad electrónica de los mismos. Esto hará que los niveles de energía de los orbitales frontera de dichos ligandos se modifiquen al coordinarse al metal, observándose este cambio en los diferentes potenciales redox medidos para los ligandos libres y coordinados.

Desafortunadamente, los voltamogramas cíclicos de complejos en los que las TE se encuentran centradas en los ligandos presentan un menor número de ondas reversibles que aquellos en los que las TE se encuentran centradas en el metal. Esta ausencia de reversibilidad en los procesos presenta el inconveniente de que no es posible relacionar los  $E^{\circ}$  (potenciales reversibles) con  $\Delta G^{\circ}$  y  $K_c$  para clasificar los compuestos de valencia mixta presentes.

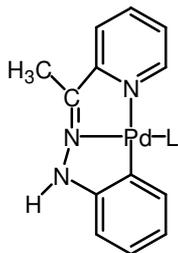
---

<sup>35</sup> Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*. VCH. New York. **1995**.

<sup>36</sup> García Herbosa, G.; Conelly, N.G.; Muñoz, A.; Cuevas, J.V.; Orpen, A.G.; Politzer, S.D. *Organometallics*. **20**, **2001**, 3223.

Ya de una forma más próxima a los sistemas objeto de nuestro estudio, Maestri y col. han descrito que los complejos ortometalados de Pd(II) presentan habitualmente una oxidación irreversible y una reducción irreversible, ambas de un electrón.<sup>37</sup>

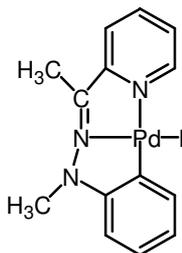
Sin embargo, en un estudio electroquímico previo realizado por nuestro grupo de investigación a la serie de complejos con APFH metalada de la **figura B-39** se observó que éstos no entran dentro de la categoría descrita en el párrafo anterior pues todos ellos sufren oxidaciones y reducciones irreversibles.<sup>38</sup>



L = Cl<sup>-</sup>, tht,  $\gamma$ -pic, PPh<sub>3</sub>, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, 1/2 dppm

**Figura B-39.**

No obstante, cuando se modificaba el ligando tridentado (APMeFH) se observaba el comportamiento general.<sup>37</sup>



Dado que la nuclearidad modifica el comportamiento electroquímico de los complejos,<sup>39</sup> pensamos en extender el estudio hacia especies binucleares con ligandos puente: dppm, dppe o (Ar-NNN-Ar)<sup>-</sup>; y tridentados: APFH, APFH-H y/o APMeFH (estos tres últimos metalados).

<sup>37</sup> Maestri, M.; Balzani, V.; Deuschel-Cornioley, C.; von Zeliwski, A. En Volman, D.; Mammond, G.S.; Neckers, D.C. (eds.) *Advances in Photochemistry*, vol. 17, Wiley-Interscience, NY. **1992**.

<sup>38</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Maestri, M. *J. Photoche. Photbil. A. Chem.* **83**, **1994**, 165.

<sup>39</sup> Balzani V, Juris A, Venturi M, Campagna S, Serroni S. *Chemical Reviews* **96**, **1996**, 759.

En la **tabla B-9** junto con los datos de voltametría cíclica de los nuevos complejos sintetizados, se recogen los datos correspondientes a algunos de los compuestos del mencionado trabajo anterior útiles para la discusión posterior.

De forma muy general, podemos decir que los complejos mononucleares con los ligandos APFH y APFH-H presentan TE irreversibles. Sin embargo, los complejos mononucleares con APMeFH presentan una reducción reversible en torno a -1.35 V.

En trabajos anteriores relacionados, cuando el ligando puente es  $\mu$ -NNN las oxidaciones en torno a 1.00 V y 1.30 V parecen ser debidas al esqueleto de tres átomos de nitrógeno encadenados.

Los complejos con  $\kappa^1$ -NNN presentan comportamientos muy diferentes: ya que mientras que [Pd(APFH)( $\kappa^1$ -*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)] (**13a**) sufre un proceso electrocatalizado, el complejo [Pd(APMeFH)( $\kappa^1$ -*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)] (**15**) presenta dos transferencias electrónicas reversibles.

Para los complejos con el ligando APFH-H, de naturaleza zwitteriónica, encontramos en los voltamogramas tres o cuatro TE a potenciales muy accesibles desde -1.0 V a +1.0 V (marcados en negrita en la **tabla B-9**). El comportamiento electroquímico es muy diferente al encontrado para las especies con los ligandos APFH y APMeFH, probablemente debido a la gran deslocalización electrónica de estas especies azules. Resulta curioso esta gran diferencia de comportamiento electroquímico, ya que cuando comparamos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las especies con los ligandos APFH, APMeFH con las especies desprotonadas (APFH-H) no se encontraban grandes diferencias.

A la espera de un estudio teórico<sup>40</sup> que permita asignar con mayor seguridad dónde se encuentran centradas las TE para estas especies podemos decir, sin embargo, que el diferente comportamiento redox de APFH, APFH-H y APMeFH parece estar relacionado con lo que de distinto tienen estos tres ligandos, es decir el nitrógeno amínico de la hidrazona ortometalada: N-H, N(-) y N-Me.

---

<sup>40</sup> En colaboración con el Dr. Gabriel Aullón de la Universidad de Barcelona.

**Tabla B-9.** Estudio electroquímico realizado en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido 100 mV · s<sup>-1</sup>. Los potenciales están referidos al SCE.

Complejo	E <sub>p</sub> (3 <sup>a</sup> red)	E <sub>p</sub> (2 <sup>a</sup> red)	E <sub>p</sub> (1 <sup>a</sup> red)	E <sub>p</sub> (1 <sup>a</sup> ox)	E <sub>p</sub> (2 <sup>a</sup> ox)	E <sub>p</sub> (3 <sup>a</sup> ox)
[Pd(APFH)(γ-pic)] <sup>+</sup> ж			-1,26	1,29		
[Pd(APMeFH)(2,6-diMePy)] (4)			-1,27	1,24 r		
[Pd(APFH)(PPH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> ж			-1,22	1,31		
[Pd(APFH-H)] <sup>0</sup>			<b>-0,38</b>	<b>0,56</b>	<b>0,74</b>	<b>0,94</b>
[Pd(APFH)Cl] (1a)			-0,83	1,52		
[Pd(APMeFH)Cl] ж (2b)			-1,37 r	1,36		
[Pd(APMeFH)I]			-1,34 r	1,27		
[Pd(APFH)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )] Φ (13a)				0,31 Ø	0,55	
[Pd(APMeFH)(κ <sup>1</sup> - <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )] (15)				1,09 r	1,36 r	
[{Pd(APFH-H)} <sub>2</sub> (μ- <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )] <sup>-</sup> (30)	<b>-0,94</b>	<b>-0,57</b>	<b>-0,22</b>	1,26		
[{Pd(APFH)} <sub>2</sub> (μ- <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )] <sup>+</sup> (29)	-1,48	-1,16	-1,05	1,06 r	1,24 r	
[{Pd(APMeFH)} <sub>2</sub> (μ- <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )] <sup>+</sup> (31)		-1,53 r	-1,34 r	0,98 r	1,5	1,8
[{Pd <sub>2</sub> (APMeFH)(APFH)}(μ- <i>p</i> -Tol-NNN-Tol- <i>p</i> )] <sup>+</sup> (32)				1,09 r	1,36 r	
[{Pd(APFH)} <sub>2</sub> (μ-F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NNN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sup>+</sup> (33)				0,01 r	1,18	
[{Pd(APFH-H)} <sub>2</sub> (μ-dppm)] <sup>0</sup> (23)			<b>-0,13</b>	<b>0,06</b>	<b>0,27</b>	<b>0,49 r</b>
[{Pd(APFH)} <sub>2</sub> (μ-dppm)] <sup>2+</sup> (22)			-1,30	1,20		
[{Pd(APMeFH)} <sub>2</sub> (μ-dppm)] <sup>2+</sup> (24)	-1,92	-1,54	-1,3	1,19 r		
[{Pd(APFH-H)} <sub>2</sub> (μ-dppe)] <sup>0</sup> (26)			<b>-0,83</b>	<b>0,09</b>	<b>0,29</b>	1,55
[{Pd(APFH)} <sub>2</sub> (μ-dppe)] <sup>2+</sup> (25)		-1,37 r	-0,67 r	0,66	0,99	
[{Pd(APMeFH)} <sub>2</sub> (μ-dppe)] <sup>2+</sup> (27)	-1,16 r	-1,02	-0,70	0,64	1,10	1,20 r

Φ cita(36); ж cita(38); Ø esta transferencia electrónica sólo se observa en el primer barrido.

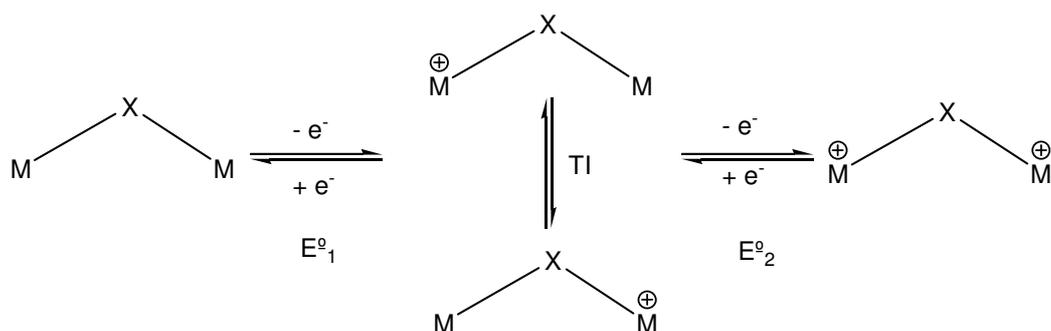
r: transferencia electrónica reversible. Los complejos marcados en azul son de naturaleza zwitteriónica.

### Transferencias electrónicas reversibles en complejos binucleares

Se realizó una clasificación de los compuestos de valencia mixta, presentes en disolución, según los criterios establecidos por Robin y Day,<sup>41</sup> para aquellos complejos binucleares con TE reversibles, si bien no fue posible aislar dichos compuestos de valencia mixta.

La cuestión de la conexión electrónica o “comunicación electrónica” entre dos centros redox (o mitades) en un compuesto binuclear resulta además de gran interés en la construcción de dispositivos moleculares electrónicos tales como los interruptores moleculares.<sup>42</sup>

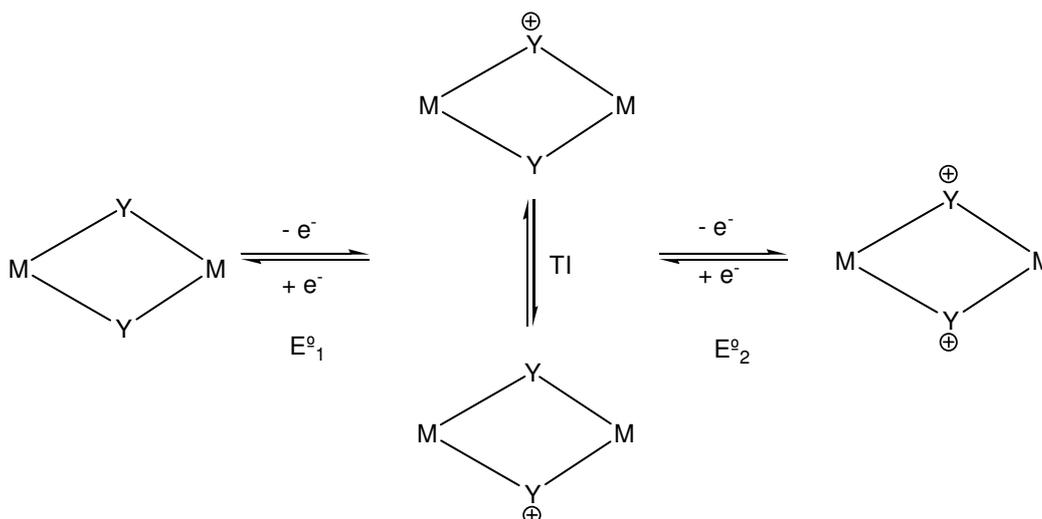
En el **esquema B-15** se muestra cómo se produce la comunicación electrónica a través de los ligandos puente; en el **esquema B-16** se muestra cómo se produce la comunicación electrónica directa a través de los centros metálicos y finalmente, en el **esquema B-17** se muestra el caso para el que las TE estén centradas en el ligando quelato.



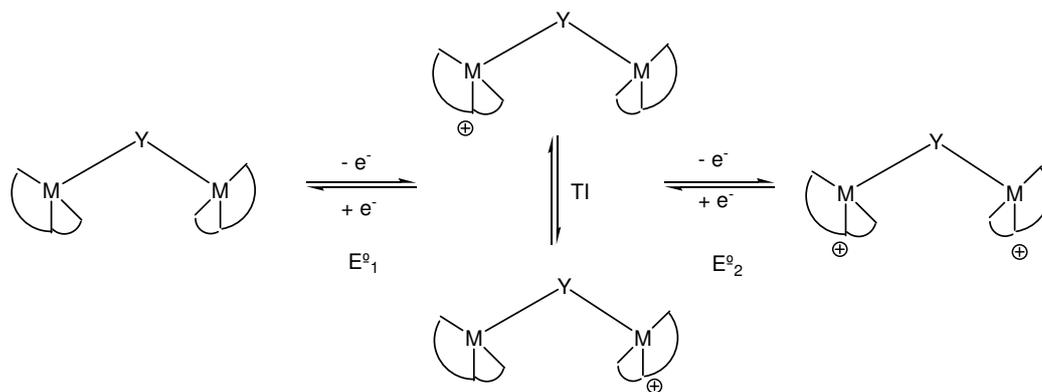
**Esquema B-15.** Planteamiento general de dos oxidaciones reversibles y consecutivas centradas en los metales de complejos binucleares, donde TI = Transferencia de Intervalencia correspondiente a la transferencia de la carga de un lado al otro del complejo de valencia mixta.

<sup>41</sup> Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*. VCH. New York. **1995**.

<sup>42</sup> Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581.



**Esquema B-16.** Planteamiento general de dos oxidaciones reversibles y consecutivas centradas en los ligandos puente de complejos binucleares que poseen al menos dos ligandos puente idénticos.



**Esquema B-17.** Planteamiento general de dos oxidaciones reversibles y consecutivas centradas en los ligandos quelato, de complejos binucleares que poseen un solo ligando puente.

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

Cuando los dos centros redox son equivalentes y no están conectados electrónicamente, la oxidación de los mismos ocurre al mismo valor de potencial. En cambio, si los dos centros redox están bien conectados, el acoplamiento electrónico es grande: al arrancar el

primer electrón de uno de los centros redox, el otro se ve afectado, y arrancar un segundo electrón requiere una energía diferente, por lo que la segunda oxidación se observa a un valor de potencial bastante alejado del que le corresponde a la primera. Por supuesto, un tratamiento análogo se podría hacer considerando reducciones reversibles.

Durante la realización de este trabajo se obtuvieron, para los complejos binucleares **(25)**, **(29)**, **(31)** y **(32)**, dos ondas reversibles, lo cual nos permitió estudiar las especies de valencia mixta formadas en disolución y en la escala de tiempos del experimento de voltametría cíclica. Para todos los sistemas binucleares para los que fue posible se calcularon las constantes de comproporción  $K_c$  ( $K_c = 10^{\Delta E^{\circ}/0.059}$ ). Los resultados obtenidos se recogen en la **tabla B-10**.

**Tabla B-10.**

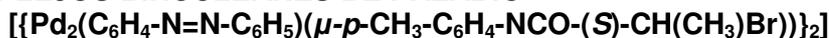
	$K_c$	$\Delta E^{\circ}$ (V)	Clasificación Robin-Day
$[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(\text{dppe})]^{2+}$ <b>(25)</b>	$7.32 \cdot 10^{11}$	0.70	Clase III
$[\{\text{Pd}(\text{APFH})\}_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-p})^+]$ <b>(29)</b>	889.5	0.17	Clase II
$[\{\text{Pd}_2(\text{APMeFH})(\text{APFH})\}(p\text{-Tol-NNN-Tol-p})^+]$ <b>(32)</b>	$3.77 \cdot 10^4$	0.27	Clase III
$[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-p})^+]$ <b>(31)</b>	1660.88	0.19	Clase II

Las dos reducciones reversibles consecutivas que presenta el complejo **(31)**, por el valor de potencial al que aparecen, podríamos decir que se explican por la opción del **esquema B-17**.

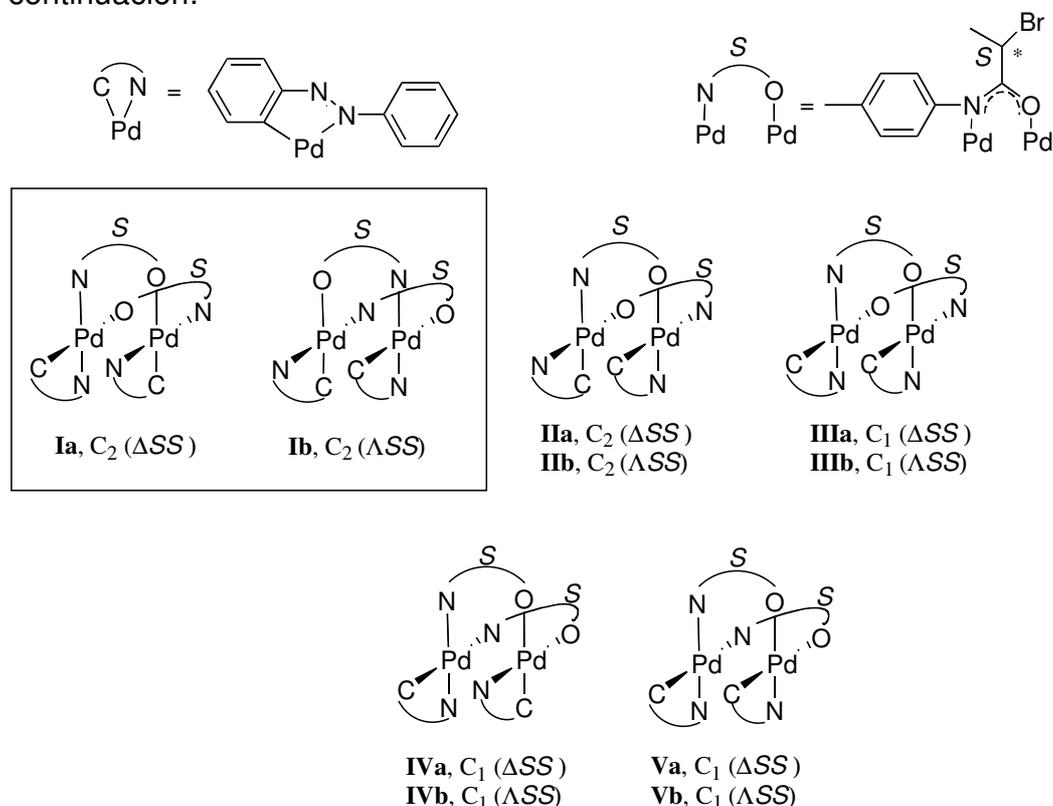
El caso del complejo **(25)** parece ser distinto. Los potenciales de las reducciones consecutivas son -0.67 V y -1.37 V. La reducción por debajo de 1.0 V parece ser debida al ligando puente dppe, ya que no se observa para ningún otro complejo con APFH.

## B.4.COMPLEJOS BINUCLEARES DE PALADIO CON AZOBENCENO ORTOMETALADO

### B.4.1. COMPLEJOS BINUCLEARES DE PALADIO



Debido al escaso número de complejos binucleares de paladio con ligandos amidato "NCO" puente que hemos encontrado en la bibliografía y al interés estereoquímico que presentan,<sup>43</sup> se pensó en preparar un nuevo derivado "face-to-face" utilizando el amidato quiral, enantioméricamente puro, *S*-(-)-2-bromo-N-(4-metilfenilpropionamida). El resultado fue la síntesis del complejo (**39**). Desde el punto de vista estereoquímico, el complejo (**39**) requiere una detenida consideración. La estructura y la estequiometría del complejo permiten anticipar un total de diez isómeros geométricos posibles como se muestra a continuación:



Las cinco diferentes disposiciones geométricas posibles (**I a V**) se multiplican por dos (**a** y **b**) al introducir el amidato quiral dando un total de diez posibles diastereómeros. Nótese que, aunque los diez

<sup>43</sup> Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Miguel, D.; Muñoz, A. *Inorg. Chem. Comm.* 5, 2002, 340.

diastereómeros son disimétricos ( $C_1$  ó  $C_2$ ), por utilizar un amidato enantioméricamente puro *S*, todos son también enantioméricamente puros (ausencia total de enantiómeros  $\Delta RR$  ó  $\Delta RR$ ). En la figura se han enmarcado los diastereómeros **la** y **lb** para ilustrar la quiralidad  $\Delta$  y  $\Lambda$  que poseen estos complejos.

Obsérvese también que únicamente en los isómeros **la** y **lb** los dos átomos de carbono coordinados a paladio se disponen en *trans* a los átomos de oxígeno.

De estos diez posibles isómeros, sólo en el par **la** y **lb**, los átomos de C se encuentran en *trans* a los de O y los dos átomos de N se encuentran mutuamente en *trans*, por lo cual sería un análogo del complejo  $[\{Pd(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-Ph-NC(Me)O)\}_2]$  descrito por nuestro grupo.<sup>44</sup>

#### B.4.1.1. Síntesis y caracterización del complejo binuclear $[\{Pd_2(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-p-CH_3-C_6H_4-NCO-(S)-CH(CH_3)Br)\}_2]$ (39)

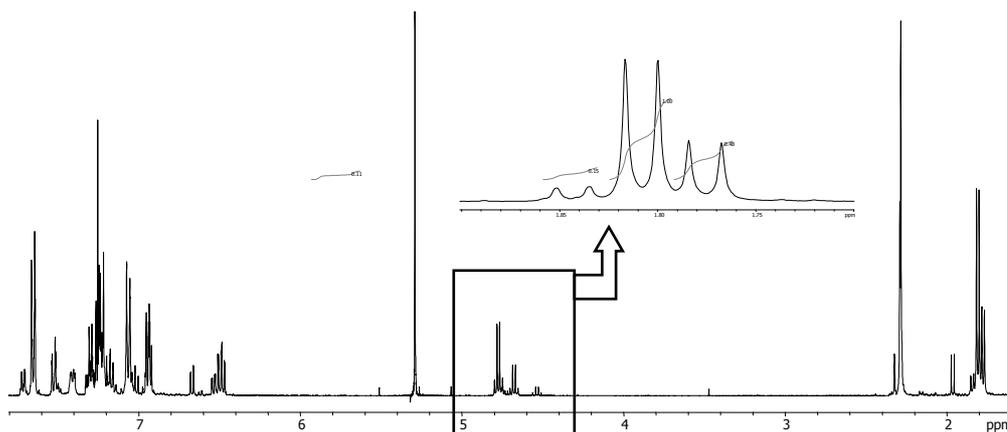
A una suspensión en diclorometano del compuesto de Cope y Siekman  $[\{Pd(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-Cl)\}_2]$ <sup>45</sup>, se le añade el ligando amidato, preparado a partir de una disolución de la amida secundaria (*S*)-(-)-2-bromo-N-p-tolilpropionamida desprotonada con metóxido de sodio. Inmediatamente se forma una disolución de color verde oscuro a partir de la cual, tras agitar 1 hora, y por tratamiento con *n*-hexano se obtiene un sólido verde.

Los análisis CHN de este sólido son consistentes con la fórmula  $[\{Pd_2(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(p-CH_3-C_6H_4-NCO-CH(CH_3)Br)\}_n]$  la cual se corresponde para  $n = 2$  con el dímero postulado.

El RMN de  $^1H$  de éste sólido mostraba la existencia de al menos tres isómeros como se puede ver en la siguiente figura:

<sup>44</sup> Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Miguel, D.; Muñoz, A. *Inorg. Chem. Comm.* 5, **2002**, 340.

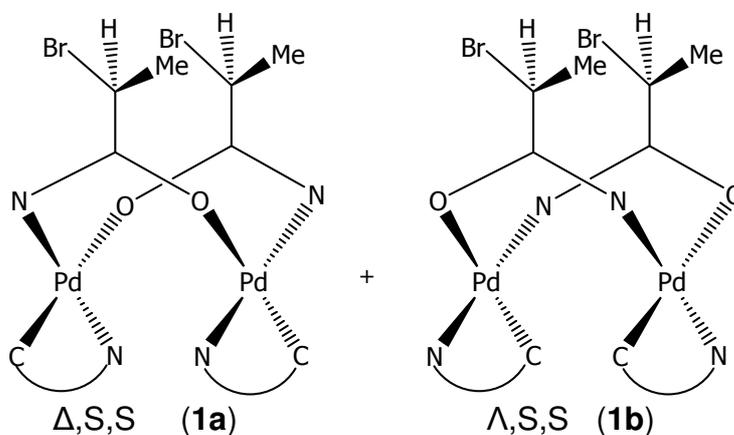
<sup>45</sup> Cope, A.C.; Siekman, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 3272.



**Figura B-40:** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  de la mezcla de isómeros, la ampliación se corresponde al metilo del amidato puente

El Principio de Máxima Dureza enunciado por Pearson<sup>46</sup>, establece que las moléculas se organizan de tal modo que se forma preferentemente la especie de mayor dureza. Para adaptarse a este principio en el complejo (**39**), los ligandos se disponen preferentemente permitiendo que los átomos dadores más blandos (carbono) están en *trans* con respecto a los más duros (oxígeno), lo que ocurre únicamente en **1a** y **1b**.

Los dos isómeros mayoritarios en el RMN de  $^1\text{H}$  se pueden atribuir a los dos diastereómeros que se muestran a continuación.



Los dos diastereoisómeros mayoritarios obtenidos se separan por cromatografía en columna con silicagel preparada con *n*-hexano usando como eluyente una mezcla diclorometano-*n*-hexano al 50%.

<sup>46</sup> Pearson, R.G. *J.Chem. Educ.* 76, **1999**, 267.

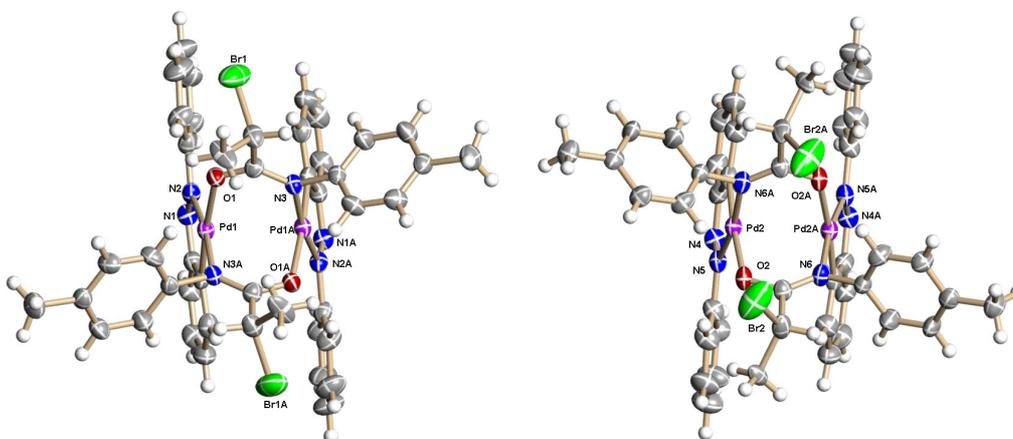
Esta separación nos permite una total asignación de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a través del uso de técnicas de correlación, para cada uno de los diastereoisómeros, pero no nos permite elucidar de cual de ellos se trata.

Para el tercer diastereoisómero, debido a la pequeña cantidad que se forma en la reacción, y su descomposición en la columna cromatográfica, fue imposible aislar la cantidad suficiente para su total caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  o el crecimiento de cristales para su estudio por difracción de RX.

#### B.4.1.2. Estudio estructural del complejo (39)

Para la asignación correcta de la estructura a cada diastereoisómero se pensó en crecer monocristales a partir de disoluciones de los diastereómeros que, como ya hemos dicho, eran muestras de enantiómeros puros. Para ello se probaron diferentes mezclas de disolventes en distintas proporciones pero todos los intentos fueron infructuosos.

Sin embargo, a partir de una mezcla de ambos isómeros (70% es la proporción en que aparece en la síntesis) conseguimos cristales que ilustran el fenómeno de la co-cristalización de ambos isómeros al 50%.



**Figura B-41.** Estructura en estado sólido para los dos isómeros del complejo (39) que cocrystalizan. La disposición relativa de las estructuras no es la del cristal.

Se realizó un estudio de difracción de RX de un monocristal obtenido por evaporación lenta de una disolución en diclorometano-*n*-hexano. En la **figura B-41** se muestra una vista en perspectiva de la

estructura molecular con numeración atómica de ambos complejos. La disposición relativa de una molécula respecto a la otra no es la que presenta en el cristal, sino que han escogido las perspectivas que mejor permiten apreciar las diferencias entre ambos.

Como se puede ver en la figura, se trata en ambos enantiómeros de complejos binucleares de Pd(II) con el ligando azobenceno *ortometalado* y el ligando amidato actuando como puente entre los dos centros de Pd. La estructura es “face-to-face” y los planos de coordinación de ambos paladios no se encuentran dispuestos paralelamente sino que se disponen formando un ángulo de 20.01 ° (isómero  $\Delta$ ,S,S) y de 20.29 ° (isómero  $\Lambda$ ,S,S). Los anillos fenilo de los ligandos azobenceno se encuentran torsionados respecto al plano de coordinación, siendo los ángulos de torsión Pd(2)-N(5)-N(4)-C(29) = 175.57 ° y Pd(1)-N(2)-N(1)-C(7) = 176.17 ° respectivamente.

Los centros de paladio poseen una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada. Los ángulos encontrados para el isómero  $\Delta$ ,S,S son C(28)-Pd(2)-O(2) = 175.52° y N(5)-Pd(2)-N(6) = 168.70 °, y para el isómero  $\Lambda$ ,S,S C(6)-Pd(1)-O(1) = 175.91 ° y N(2)-Pd(1)-N(3) = 169.92 °.

Las distancias Pd...Pd son de 2.815 Å, para el isómero  $\Delta$ ,S,S, y de 2.811 Å, para el isómero  $\Lambda$ ,S,S. Ambas distancias se encuentran dentro del rango de distancias (2.546-2.848 Å) encontrado para complejos de dipaladio que poseen interacciones enlazantes Pd-Pd.<sup>47</sup> Sin embargo, no podemos hablar de enlace M-M y la proximidad creemos que es una imposición de los ligandos puente.

La proximidad de ambos planos de coordinación, y la disposición de los ligandos azobenceno en la estructura nos hizo pensar en la posibilidad de la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares entre dichos ligandos.

Se midieron, para cada isómero, la distancia entre el centroide del anillo *ortometalado* de un ligando azobenceno y el centroide del anillo sin metalar del otro ligando azobenceno de cada isómero, así como el ángulo de desplazamiento  $\alpha$  como se muestra en la **figura B-42**, obteniéndose:

---

<sup>47</sup> Yap, G.P.A.; Jensen, G.M. *Inorg. Chem.* 31, **1991**, 4823. Toniolo, L.; Deganello, G.; Sandrini, P.L.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta.* 15, **1975**, 11.

- Isómero  $\Lambda,S,S$ :  $d(C_i-C_j) = 3,982 \text{ \AA}$  y  $\alpha_i = 19,50^\circ$ .
- Isómero  $\Delta,S,S$ :  $d(C_i-C_j) = 3,990 \text{ \AA}$  y  $\alpha_i = 19,27^\circ$ .

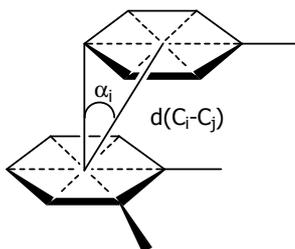


Figura B-42 <sup>48</sup>

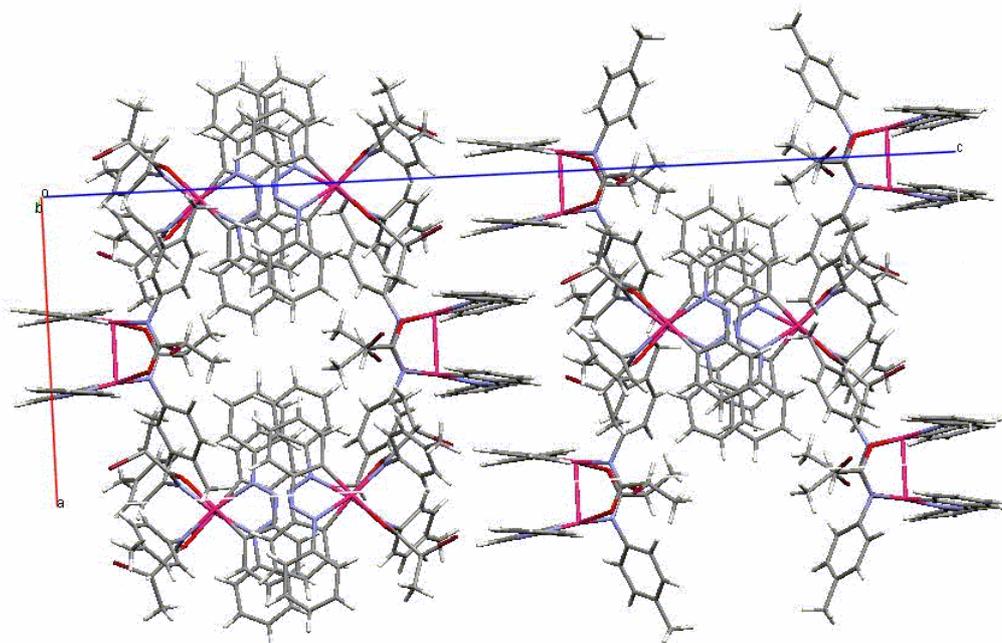
Los valores obtenidos tanto de distancias  $d(C_i-C_j)$  como de ángulo  $\alpha_i$  de desplazamiento se encuentran en el rango aceptado para las interacciones  $\pi-\pi$ .<sup>5</sup>

Además, en la celda unidad se observan también interacciones  $\pi-\pi$  intermoleculares. Estas interacciones ocurren sólo entre moléculas del mismo isómero, no observándose interacciones  $\pi-\pi$  del isómero  $\Delta,S,S$  con el isómero  $\Lambda,S,S$ .

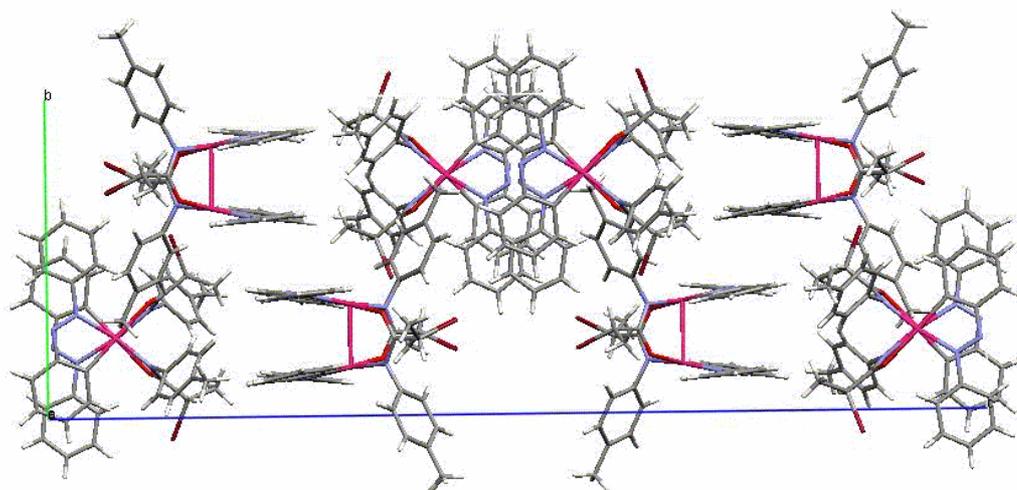
Como para el caso de las interacciones *intramoleculares* también se midieron las distancias entre centroides  $d(C_i-C_j)$  así como los ángulos de desplazamiento  $\alpha_i$ , esta vez entre ligandos azobenceno de moléculas contiguas, obteniéndose los valores siguientes:

- Isómero  $\Lambda,S,S$ :  $d(C_i-C_j) = 3.860 \text{ \AA}$  y  $\alpha_i = 19.47^\circ$ .
- Isómero  $\Delta,S,S$ :  $d(C_i-C_j) = 3.890 \text{ \AA}$  y  $\alpha_i = 18.99^\circ$ .

<sup>48</sup> Janiak, C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.



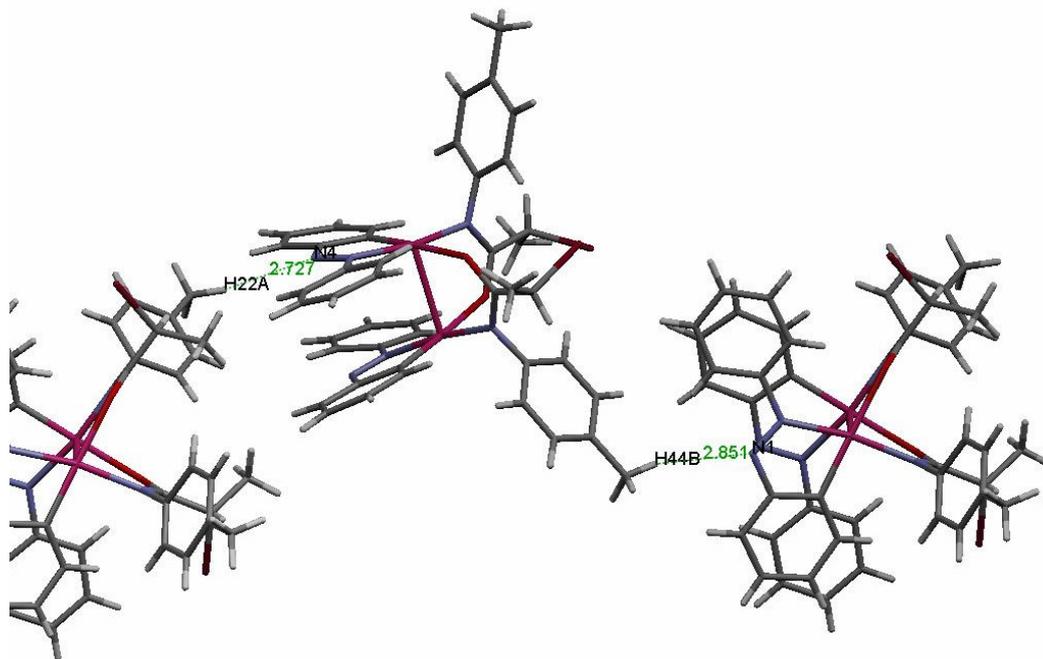
**Figura B-43.** Perspectiva de la celda unidad de la estructura cristalina de (39) en la dirección del vector **b**, en la que se muestra las interacciones intermoleculares del isómero  $\Delta,S,S$ .



**Figura B-44.** Perspectiva de la celda unidad de la estructura cristalina de (39) en la dirección del vector **a** en la que se muestra las interacciones intermoleculares del isómero  $\Lambda,S,S$ .

Una inspección detallada de las interacciones en el cristal nos proporciona una posible explicación al hecho de que no consiguiéramos cristalizar ninguno de los dos isómeros por separado. Además las interacciones ya descritas entre moléculas del mismo enantiómero existe un enlace de hidrógeno entre un nitrógeno del

azobenceno de un isómero y el metilo del puente amido de otro isómero como se puede ver en la **figura B-45**.



**Figura B-45.** Enlaces de hidrógeno entre isómeros.

Podemos considerar que se trata de un enlace de hidrógeno entre débil y moderado, ya que aunque las distancias, que se reflejan a continuación, se corresponden a un enlace débil el ángulo medido es demasiado grande y se corresponde con un enlace de hidrógeno moderado.

- $d(N(1)-H(44B)) = 2.845$ ,  $d(N(1)-C(44)) = 3.645$ ,  $\alpha(N(1)-H(44B)-C(44)) = 142.35^\circ$
- $d(N(4)-H(22A)) = 2.726$ ,  $d(N(4)-C(22)) = 3.668$ ,  $\alpha(N(4)-H(22A)-C(22)) = 167.08^\circ$

Este resultado explica porqué sólo conseguimos cristales de la mezcla de ambos diastereómeros y nunca de los diastereómeros puros. Estos enlaces de hidrógeno entre distintos isómeros, así como las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre isómeros iguales son probablemente la causa de la estabilidad de este cristal.

#### **B.4.1.3. Voltametría cíclica**

Ambos diastereoisómeros presentan el mismo número de ondas tanto en los barridos hacia potenciales de oxidaciones como a

reducción, pero a distintos valores de potencial lo que hace pensar en que su comportamiento electroquímico está afectado por la geometría de las moléculas.

Comparando los resultados obtenidos para **(39)** con los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación para el complejo análogo  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Ph-NCOMe})\}_2]$ <sup>49</sup> que se muestran en la siguiente tabla. Se observa que, mientras el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Ph-NCOMe})\}_2]$  presenta un total de cuatro ondas (dos oxidaciones y dos reducciones), una de ellas es reversible; para **(39a)** y **(39b)** se observan solamente dos ondas: una oxidación reversible y una reducción irreversible.

**Tabla B-11:** Estudio electroquímico realizado en una disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $10^{-4}\text{M}$ , con  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los potenciales están referidos al SCE.

	$E^{\circ}_1(\text{ox})$	$E^{\circ}_P(\text{ox})$	$E^{\circ}_P(\text{red})$
<b>39a</b>	1,21	-	-1,18 <sup>1</sup>
<b>39b</b>	1,15	-	-1,16 <sup>1</sup>
$[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Ph-NCOMe})\}_2]^a$	1,12	1,77 <sup>1</sup>	<-1,20 <sup>2i</sup>

i: se trata de TE irreversible, 2: dos ondas

a: Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Miguel, D.; Muñoz, A. *Inorg. Chem. Comm.* 5, **2002**, 340.

Es muy posible que la sustitución en el ligando puente de un H por un átomo electrón atractor, el Br, hace más difícil la oxidación del complejo, de manera que para el complejo **(39)** se observa únicamente una oxidación reversible a potenciales más altos que los de  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Ph-NCOMe})\}_2]$ .

Para las reducciones supuestamente centradas en el azobenceno,<sup>50</sup> se observa la desaparición de una de las ondas así como su desplazamiento a potenciales más positivos, lo cual parece indicar que la presencia de un átomo de Br en el ligando puente favorece la reducción del azobenceno ortometalado.

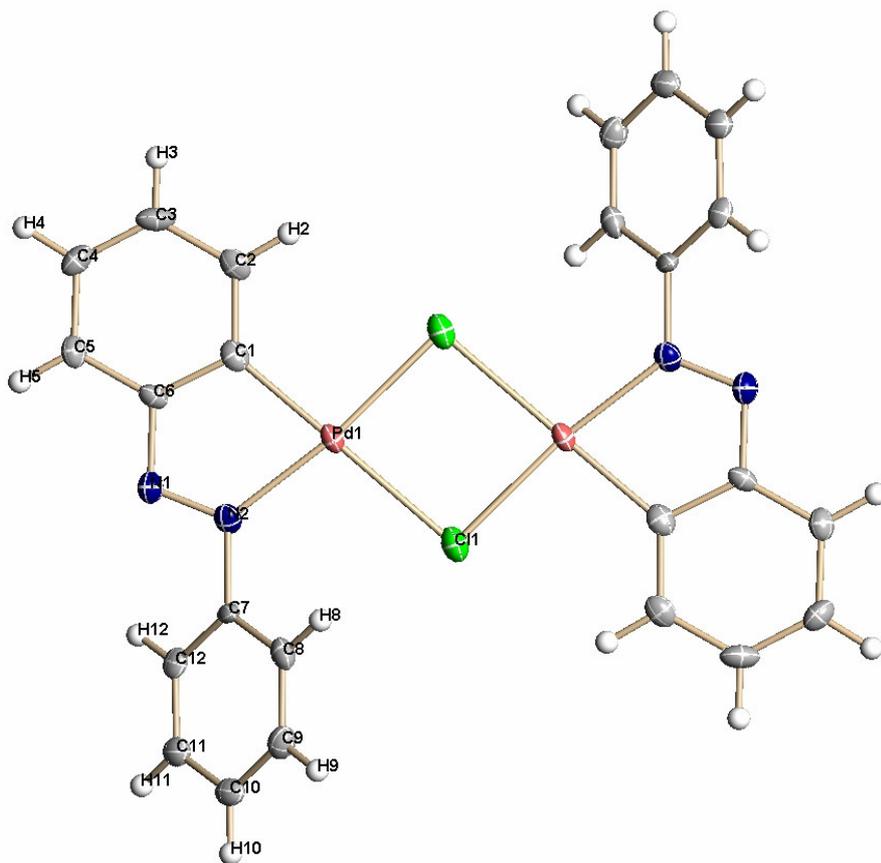
Este resultado parece indicar que una pequeña variación estructural entre los dos diastereoisómeros ( $\Lambda,S,S$ ) y ( $\Delta,S,S$ ) produce cambios en la energía de los orbitales frontera lo suficientemente grandes como para ser apreciados por esta técnica.

<sup>49</sup> Cuevas, J.V.; García-Herbosa, G.; Miguel, D.; Muñoz, A. *Inorg. Chem. Comm.* 5, **2002**, 340.

<sup>50</sup> Bag, L.; Mirsa, T.K.; Sinha, C. *Polyhedron*. 17, **1998**, 4109.

#### B.4.2. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA (DE DIFRACCIÓN DE RX) DEL COMPUESTO DE COPE y SIEKMAN $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NN-C}_6\text{H}_4)\text{Cl}_2\}_2]$

A partir de una disolución del compuesto de Cope y Siekman<sup>51</sup>  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NN-C}_6\text{H}_4)\text{Cl}_2\}_2]$  en DMSO- $\text{D}_6$  se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de RX. Tras una revisión en la base de datos estructural CCDC (ConQuest 1.7) y para nuestra sorpresa se comprobó que aunque dicho compuesto es conocido desde hace más de 40 años, no se ha publicado su estructura de RX.



**Figura B-46.** Estructura en estado sólido del complejo  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NN-C}_6\text{H}_4)\text{Cl}_2\}_2]$  con numeración atómica.

Se trata como se esperaba de un complejo binuclear de Pd(II) con dos cloros puente y dos azobencenos ortometalados actuando como quelato. Situados mutuamente en trans.

<sup>51</sup> Cope; A.C., Siekman, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1965, 3272.

La molécula posee un eje de rotación  $C_2$ , que hace que ambos centros de paladio sean equivalentes.

La distancia Pd...Pd es de 3.509 Å, correspondiéndose a una distancia de no enlace.

Los ángulos N(2)-Pd-N(1) y C(1)-Pd-Cl(1A) son 171.91 y 176.27° respectivamente, por lo cual se trata de una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada.

Todos los átomos de la molécula, a excepción de los anillos fenilo sin ortometalar, se encuentran en el mismo plano, siendo el átomo más distante a este plano el hidrógeno H(2) que se encuentra a una distancia de dicho plano de 0.282 Å. El ángulo de torsión de los anillos fenilo que se encuentran fuera de este plano N(1)-N(2)-Pd(1)-C(7) es de 175.10°.

Una inspección detallada de la estructura mostró la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intermoleculares* entre los fenilos sin *ortometalar* de dos moléculas y también entre dos anillos *ortometalados* como se puede ver en la **figura B-47**.

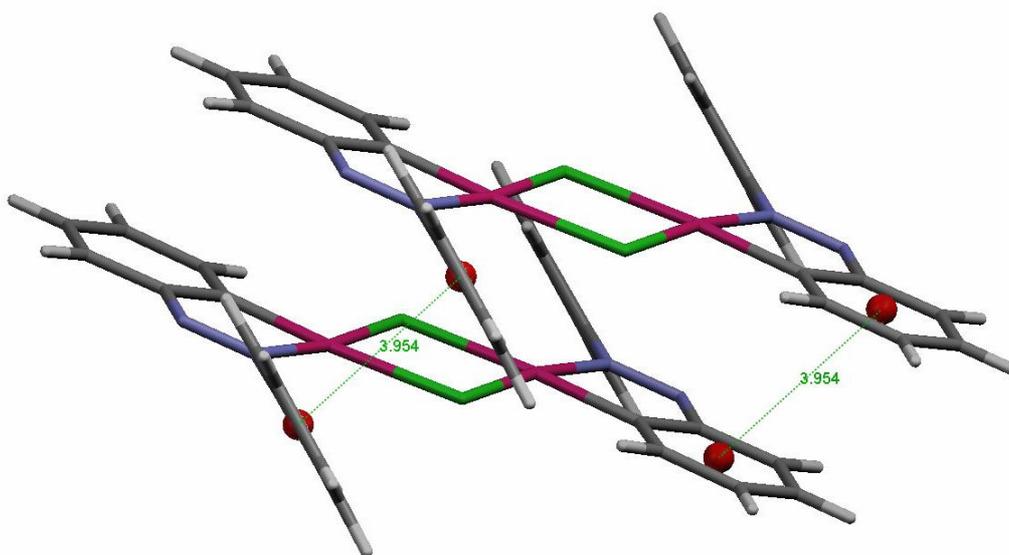
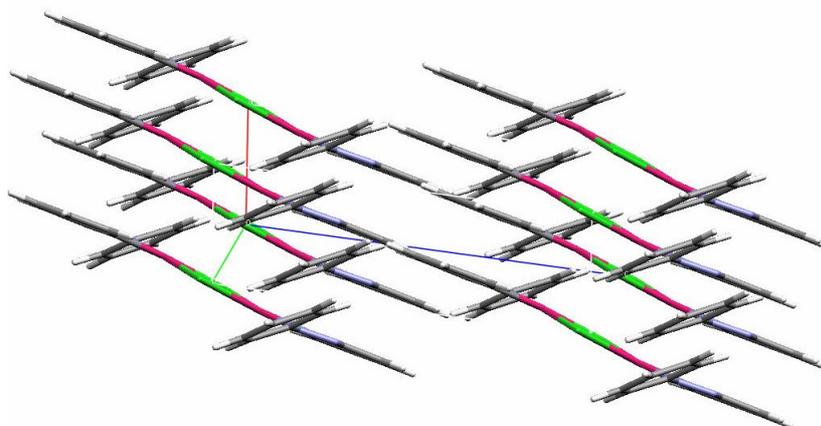


Figura B-47.

Las distancias entre centroides y ángulos de desplazamiento medidos fueron:

- $d(C_6H_5-1, C_6H_5-2) = 3.954 \text{ \AA} \alpha = 17.33^\circ$ .
- $d(C_6H_4-1, C_6H_4-2) = 3.954 \text{ \AA} \alpha = 20.63^\circ$ .

Estas interacciones hacen que las moléculas se empaqueten formando una red infinita como se puede ver en la **figura B-48**.

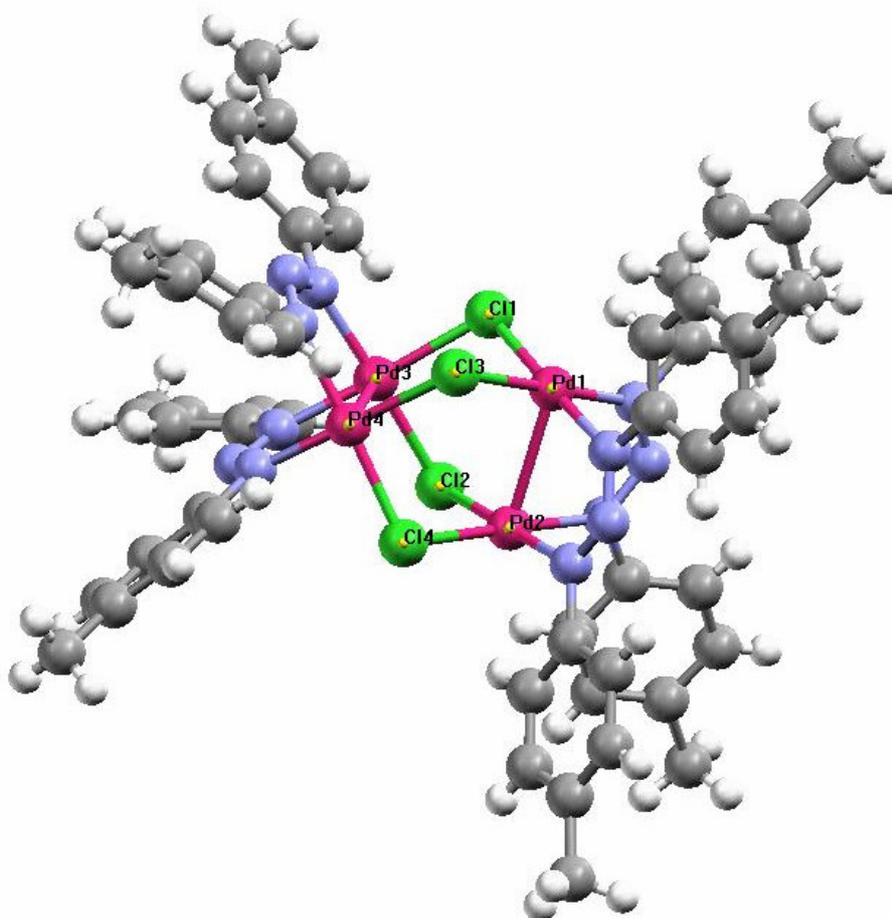


**Figura B-48.**

## B.5. COMPLEJOS BI Y TETRANUCLEARES DE PALADIO CON AMIDINATO O TRIAZENURO

En un trabajo anterior realizado por nuestro grupo de investigación se llevó a cabo la síntesis del derivado tetranuclear  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  y la posterior sustitución de los ligandos cloro puente por yodo, con la adición de una sal de yodo, sintetizando de este forma el derivado análogo tetranuclear  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol})_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$ .<sup>52</sup>

La naturaleza tetranuclear de  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  fue confirmada a través de difracción de RX. **Figura B-49**



**Figura B-49.** Estructura molecular de  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  con numeración atómica. CDB ref: ZOGKAH.<sup>92</sup>

<sup>52</sup> J.V.Cuevas, G.García-Herbosa, M.A.Munoz, S.W.Hickman, A.G.Orpen, N.G.Connelly *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1995**, 4127. Muñoz, A. *Tesis Doctoral.* Universidad de Burgos. **2001**.

Para el complejo análogo con el ligando puente iodo la naturaleza tetranuclear fue confirmada por VC.

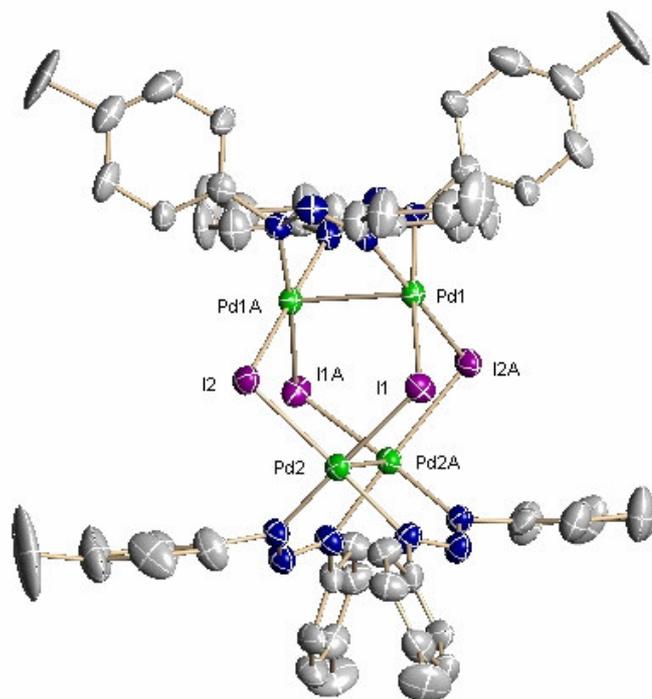
Además, durante la realización de este trabajo se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de RX del complejo con puentes yodo  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$  (**43**), cuya estructura, análoga a la del derivado clorado, se discutirá a continuación.

Se propuso la síntesis de derivados análogos tetranucleares sustituyendo el ligando *p*-Tol-NNN-Tol-*p* por *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NNN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p*.

Además, se prepararon derivados del compuesto tetranuclear  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NC(CH}_3\text{)N-Tol})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  (**44**) sustituyendo también los puentes cloruro por otros haluros, como Br<sup>-</sup> (**45**) y I<sup>-</sup> (**46**).

### B.5.1. RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2\}_2(\mu\text{-I})_4][CH_2Cl_2]$ (**43**)

Se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de RX, para el complejo de (**43**), a partir de una difusión lenta de diclorometano/*n*-hexano.



**Figura B-50.** Estructura molecular de  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$  (**43**) con numeración atómica en los átomos del núcleo Pd<sub>4</sub>I<sub>4</sub>. Los hidrógenos se han omitido por claridad.

La estructura de dicho complejo, con numeración atómica limitada a los átomos del núcleo "Pd<sub>4</sub>I<sub>4</sub>" se muestra en la **figura B-50**.

Se trata de un complejo tetranuclear como se esperaba, con una estructura análoga a la del complejo  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  de la **figura B-49**.

Cada átomo de paladio presenta geometría plano-cuadrada, encontrándose enlazado a dos ligandos triazenuro puente en disposición *cis* y a dos ligandos iodo puente mutuamente en *cis*. Las distancias de enlace Pd-N y Pd-I se encuentran en el rango 2.032-2.057 Å y 2.599-2.613 Å, respectivamente. La molécula posee un esqueleto "Pd<sub>4</sub>I<sub>4</sub>" en el cual los átomos de yodo adoptan una disposición plano-cuadrada y los átomos de paladio definen los vértices de un tetraedro, formando un "pseudo-cluster" con simetría D<sub>2d</sub>, al igual que lo hacía el complejo con puentes cloro.

Las distancias Pd···Pd para los núcleos metálicos unidos mediante dos ligandos triazenuro son 2.797 y 2.787 Å, ambas dentro del rango de distancias de enlace para complejos de paladio(II).<sup>53</sup>

Una búsqueda de las interacciones que aparecen en el empaquetamiento del compuesto en estado sólido nos mostró la existencia de las siguientes interacciones intermoleculares:

a) interacciones C-H···π intermoleculares entre los protones del metilo del *p*-tolilo y los anillos aromáticos de dichos *p*-tolilos, siendo las distancias medidas:  $d(\text{C}_{\text{Tol}}\text{-H}(7\text{C})) = 3.247 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Tol}}\text{-C}(7)) = 4.157 \text{ \AA}$  y  $d(\text{C}_{\text{Tol}}\text{-H}(14\text{A})) = 3.292 \text{ \AA}$  y  $d(\text{C}_{\text{Tol}}\text{-C}(14)) = 4.212 \text{ \AA}$  como puede verse en la **figura B-51**.

b) Además, existen varios enlaces de hidrógeno de distintos tipos, como puede verse en la **figura B-52**.

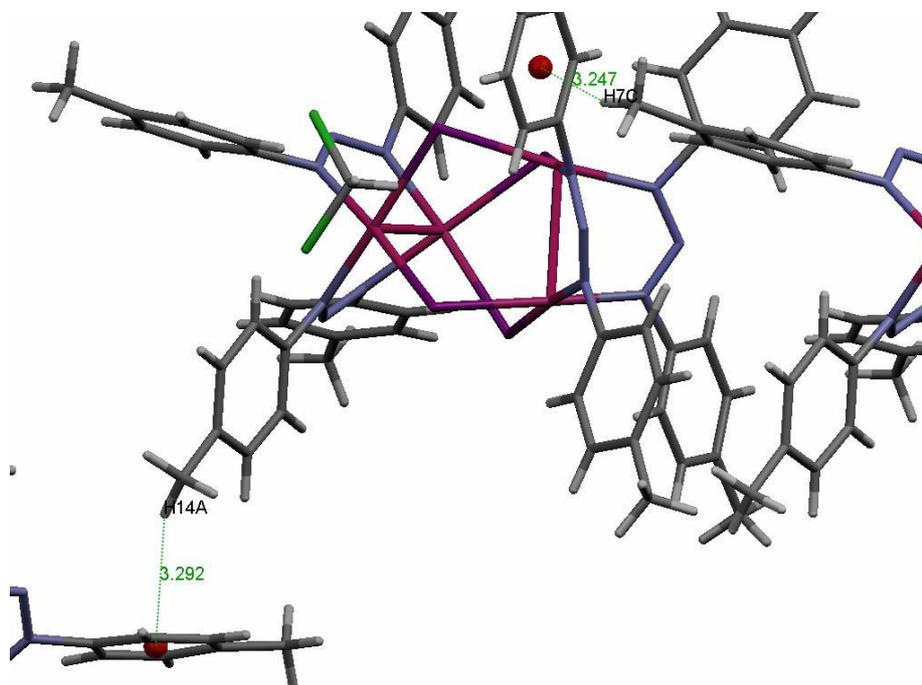
• Cl···H-C:

$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(9)) = 3.126 \text{ \AA}$	$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(10)) = 3.342 \text{ \AA}$
$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(9)) = 3.613 \text{ \AA}$	$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(10)) = 3.735 \text{ \AA}$
$\alpha = 114.97^\circ$	$\alpha = 107.98^\circ$

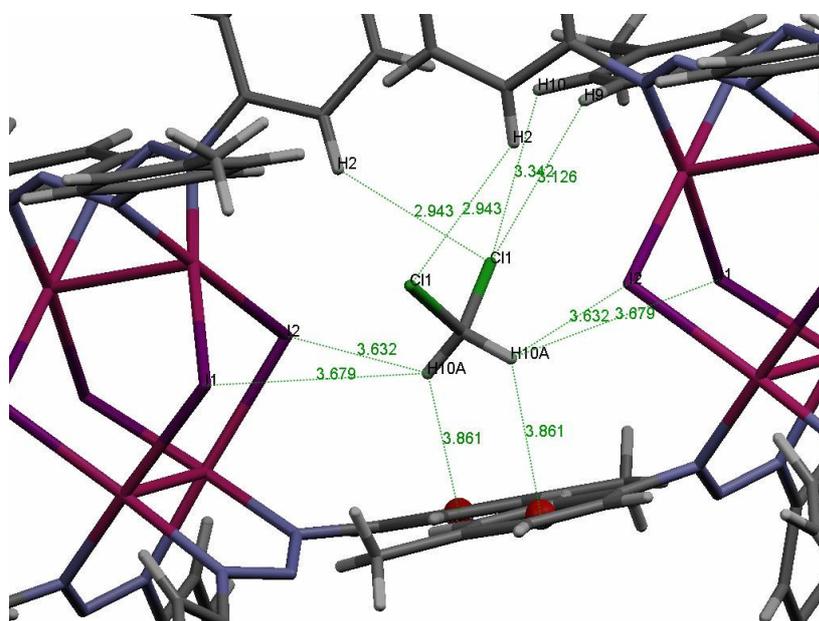
$d(\text{Cl}(1)\text{-H}(2)) = 2.943 \text{ \AA}$
$d(\text{Cl}(1)\text{-C}(2)) = 3.685 \text{ \AA}$
$\alpha = 137.48^\circ$

<sup>53</sup> Yap, G.P.A.; Jensen, G.M. *Inorg. Chem.* 31, **1992**, 4823. Toniolo, L.; Deganello, G.; Sandrini, P.L.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta.* 15, **1975**, 11.

- I...H-C:  
 $d(I(1)-H(10A)) = 3.679 \text{ \AA}$   
 $d(I(1)-C(10)) = 4.272 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 121.96^\circ$
- $d(I(2)-H(10A)) = 3.632 \text{ \AA}$   
 $d(I(2)-C(10)) = 4.256 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 124.42^\circ$



**Figura B-51.** Representación de las interacciones CH- $\pi$  presentes en el complejo  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$  (**43**).



**Figura B-52.** Representación de los enlaces de hidrógeno presentes en el complejo  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2\}_2(\mu\text{-I})_4]$  (**43**).

Todas estas interacciones son responsables del empaquetamiento presente en la celda unidad y que se muestra a continuación:

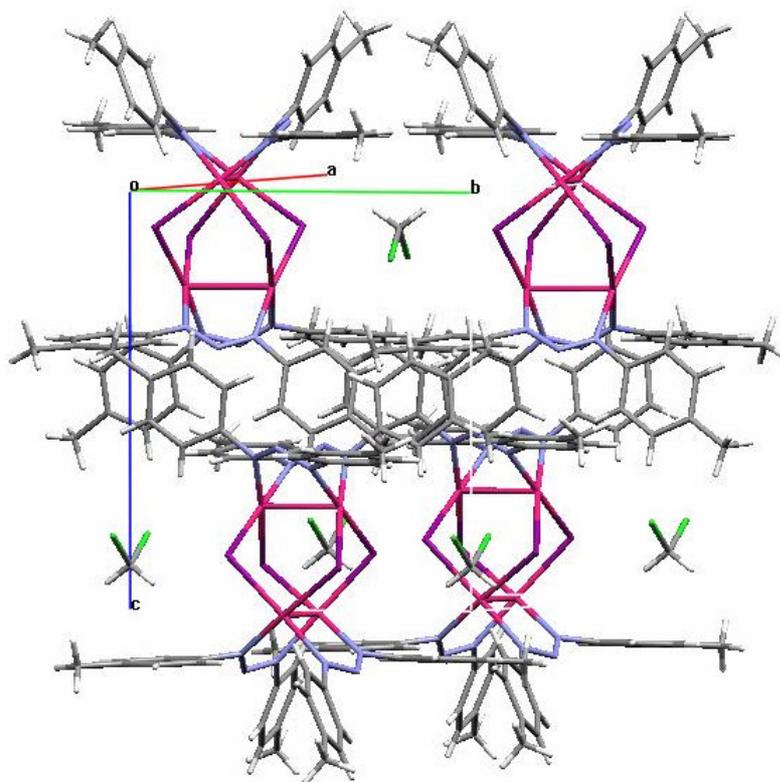


Figura B-53. Celda unidad del complejo (43).

La obtención de esta estructura en estado sólido confirmó la total sustitución de los puentes cloro por yodo.

## B.5.2. COMPLEJOS TETRANUCLEARES CON EL LIGANDO *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NNN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p*

### B.5.2.1. Síntesis y caracterización de

#### $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$ (40)

La adición a una disolución metanólica fría de Li<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] del ligando *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NNN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p* y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (relación molar 2:2:1) y posterior calentamiento a reflujo durante 2 horas da lugar a un sólido de color verde.

El análisis elemental CHN para dicho sólido era consistente con un compuesto de fórmula [Pd(F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NNN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F)Cl]<sub>n</sub>.

El sólido también fue caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y por espectroscopia IR. El espectro de IR (nujol) mostraba la existencia de una banda asignable a  $\nu$  (Pd-Cl) a  $324.947\text{ cm}^{-1}$ .

El RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  mostraba la existencia de una única señal a  $-115.70\text{ ppm}$ , mostrando que ambos F del ligando triazenuro son equivalentes. Lo mismo ocurría con las señales asignables al sistema AA'XX' de dicho ligando.

Este resultado es análogo al encontrado para el derivado  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-Tol-NNN-Tol})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  donde ambos metilos de los *p*-Tol eran equivalentes además de los protones asignables al sistema AA'BB', lo cual nos anima a pensar que se trata de un complejo isoestructural a **(43)** y por lo tanto también tetranuclear con puentes cloro  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$ .

Se realizaron estudios de VC para este compuesto cuyos resultados se muestran en la **tabla B-12**.

**Tabla B-12.** Estudio electroquímico realizado en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los potenciales están referidos al SCE.

	$E_{p2}(\text{ox})$	$E_{p1}(\text{ox})$	$E_{p1}(\text{red})$	$E_{p2}(\text{red})$
$[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$	1.46 <sup>r</sup>	1.33 <sup>r</sup>	-0.58 <sup>r</sup>	
$[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$ <b>(40)</b>		1.57 <sup>r</sup>	-0.39 <sup>r</sup>	-1.05

<sup>r</sup> transferencia electrónica reversible.

Los resultados son coherentes con el cambio de sustituyente en *para* en el ligando triazenuro, ya que al cambiar un *p*-Tol por otro *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, más electrón atractor, se facilitan las reducciones y se dificultan las oxidaciones, dado que las oxidaciones y reducciones se encuentran centradas en los ligados y no en el centro metálico.

### B.5.2.2. Sustitución de los puentes cloro por bromo (41) y yodo (42)

El tratamiento de una suspensión en acetona de  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  con NaBr y NaI, respectivamente, durante 20 horas a temperatura ambiente, y posterior reflujo durante 4 horas conduce a la formación de sólidos de color verde que son recristalizados por tratamiento con diclorometano/*n*-hexano, dando lugar a los derivados **(41)** y **(42)**.

Los análisis elementales CHN para ambos sólidos eran consistentes con la fórmula  $[\text{Pd}(\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NNN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})\text{X}]_n$  (donde X = Br y I).

Los sólidos fueron también caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y por espectroscopia IR. Los espectros de IR (nujol) mostraban la existencia de una banda asignable a  $\nu(\text{Pd-Br})$  a  $242.987\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{Pd-I})$   $194.775\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

El RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  mostraba la existencia de una única señal a  $-116.32$  para **(41)** y  $-116.28$  ppm para **(42)**, mostrando que ambos F del ligando triazenuro son equivalentes. Lo mismo ocurría con las señales asignables al sistema AA'XX' de dicho ligando. Este resultado es análogo al obtenido para los complejos con el triazenuro (*p*-Tol-NNN-Tol-*p*), lo cual nos hace suponer que la estructura es análoga a la descrita para  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-X})_4]$  (X = Cl, I).

### B.5.3. COMPLEJOS TETRANUCLEARES CON EL LIGANDO *p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol-*p*

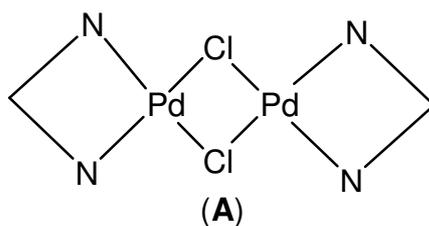
El complejo  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-Tol-NC(CH}_3\text{)N-Tol-}i\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  **(44)** fue descrito en un trabajo anterior de nuestro grupo como tetranuclear.<sup>54</sup>

Debido a los resultados obtenidos en la sustitución de los puentes halógeno para los complejos tetranucleares con triazenuros puente, y dado que acetamidinato es isoelectrónico al triazenuro, se pensó en estudiar la sustitución para este derivado de los puentes halógeno.

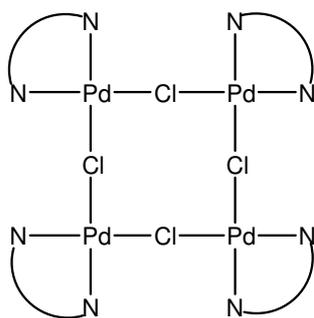
Aunque la estructura de este compuesto, en un principio se formuló análoga a la de  $[\{\text{Pd}_2(\textit{p}\text{-Tol-NNN-Tol-}i\textit{p})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  (ver **figura B-49**), otras estructuras con la misma nuclearidad o con nuclearidades distintas pueden ser propuestas para estos derivados, teniendo en cuenta que los datos espectroscópicos muestran la existencia de un único tipo de ligando, con ambos grupos *p*-Tol de dichos ligandos equivalentes. Así para la fórmula general  $[\text{Pd}_n(\textit{p}\text{-Tol-NC(CH}_3\text{)N-Tol-}i\textit{p})_n(\mu\text{-Cl})_n]$  pueden proponerse:

<sup>54</sup> Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. 2001.

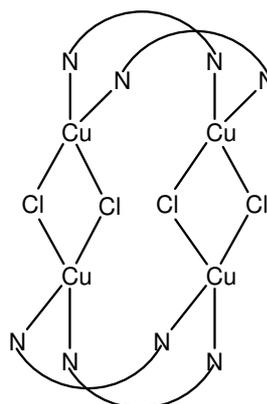
- Para  $n = 2$ , se puede proponer la estructura siguiente:



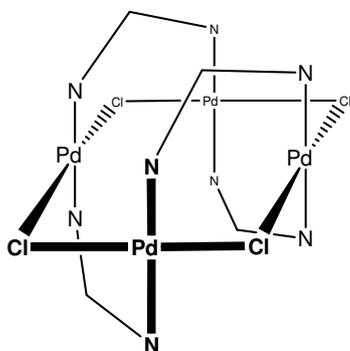
- Para  $n = 4$ , se pueden proponer, a parte de la estructura análoga a  $[\{Pd_2(p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4]$  otras estructuras.



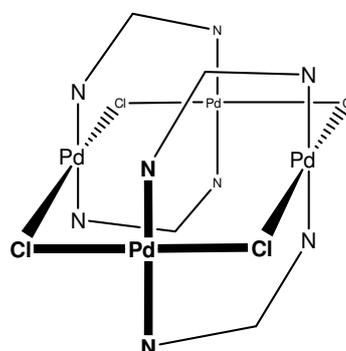
**(B)**



**(C)**<sup>55</sup>



**(D)**



**(E)**

A falta de datos de difracción de RX para este derivado no podemos asegurar de cual de los propuestos se trata, por lo que a partir de ahora lo formularemos como  $[Pd(p\text{-Tol-NC(CH}_3\text{)N-Tol)Cl}]_n$ .

<sup>55</sup> Hartmann, E.; Strahle, J. Z. Anor. Allg. Chem., 583, 1990, 31.

**B.5.3.1. Síntesis y caracterización de [Pd(*p*-Tol-NNC(CH<sub>3</sub>)N-Tol-*p*)(Br)]<sub>n</sub> (45) y [Pd(*p*-Tol-NNC(CH<sub>3</sub>)N-Tol-*p*)(I)]<sub>n</sub> (46)**

El tratamiento de una suspensión en acetona del complejo [Pd(*p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol)Cl]<sub>n</sub> con LiBr y NaI respectivamente, durante 24 horas conduce a la formación de sólidos de color marrón que se lavan con acetona y agua.

Los análisis elementales CHN eran consistentes con complejos de fórmula general [Pd(*p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol)(X)]<sub>n</sub>, donde X = Br, I.

Además de los análisis se realizaron experimentos ICP-masas para confirmar la existencia de Br y I respectivamente, obteniendo 8300 ppb de Br para (45) y 4600 ppb de I para (46). Los espectros de IR (nujol) mostraban la existencia de dos bandas asignables a  $\nu$  (Pd-Br) a 253.593 y 261.789 cm<sup>-1</sup> y otras dos asignables a  $\nu$  (Pd-I) 162.955 y 175.973 cm<sup>-1</sup> respectivamente, lo cual evidenciaba la existencia de dos tipos de enlace metal-halógeno.

A la vista de estos resultados parecía que la sustitución de los puentes cloro había ocurrido satisfactoriamente como ocurría para los derivados con ligandos triazenuro puente.

**Tabla B-13-A.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H (399.947 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.) para los complejos [Pd(*p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol)(Cl)]<sub>n</sub> (45) y (46)

	[Pd(TolNC(Me)NTol)(Cl)] <sub>n</sub>	[Pd(TolNC(Me)NTol)(Br)] <sub>n</sub> (45)	[Pd(TolNC(Me)NTol)(I)] <sub>n</sub> (46)
H <sup>orto</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub>	6.99	6.99	6.99
H <sup>meta</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub>	6.69	6.69	6.69
CH <sub>3</sub> <sub><i>p</i>-Tol</sub>	2.29	2.30	2.30
CH <sub>3</sub>	1.52	1.52	1.52

**Tabla B-13-B.** Datos de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.) para los complejos [Pd(*p*-Tol-NC(CH<sub>3</sub>)N-Tol)(Cl)]<sub>n</sub> (45) y (46)

	[Pd(Tol-NC(Me)N-Tol)(Cl)] <sub>n</sub>	(45)	(46)
NCN	167.86	167.81	167.81
N-C <sub>Ar</sub>	147.45	147.46	147.46
C <sub>Ar</sub> -CH <sub>3</sub>	133.87	133.90	133.90
C <sup>orto</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub>	129.42	129.44	129.44
C <sup>meta</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub>	127.94	128.00	128.00
CH <sub>3</sub> <sub><i>p</i>-Tol</sub>	21.31	21.31	21.31
CH <sub>3</sub>	20.85	20.85	20.85

Los RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  tanto para **(45)** y **(46)**, cuyos desplazamientos se muestran en la **tabla B-13**, eran prácticamente idénticos a los encontrados para  $[\text{Pd}(\text{p-Tol-NC}(\text{CH}_3)\text{N-Tol})(\text{Cl})_4]_n$ , lo cual hacía suponer que la sustitución no se había llevado a cabo, contradiciendo así los resultados obtenidos tanto por análisis elemental CHN como por ICP-masas.

A la vista de este resultado se realizó un estudio de VC, ya que el cambio en el halógeno puente modificaría notablemente la electronegatividad de cada molécula como conjunto.

Los resultados obtenidos mostraban pequeñas diferencias entre los tres derivados con los distintos halógenos, pero sin duda estas diferencias eran menores a las esperadas. Los resultados obtenidos se muestran en la **tabla B-14**.

**Tabla B-14.** Estudio electroquímico realizado en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte y electrodo de trabajo de bola de platino. Velocidad de barrido  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Los potenciales están referidos al SCE.

	$E^{\circ}_1(\text{ox})$	$E^{\circ}_2(\text{ox})$	$E_p(\text{ox})$
$[\text{Pd}(\text{p-Tol-NC}(\text{CH}_3)\text{N-Tol})(\text{Cl})_4]_n$	1.09 <sup>r</sup>	1.358 <sup>r</sup>	
<b>(45)</b>	1.08 <sup>r</sup>	1.334 <sup>r</sup>	1.64
<b>(46)</b>	1.09 <sup>r</sup>	1.346 <sup>r</sup>	1.63

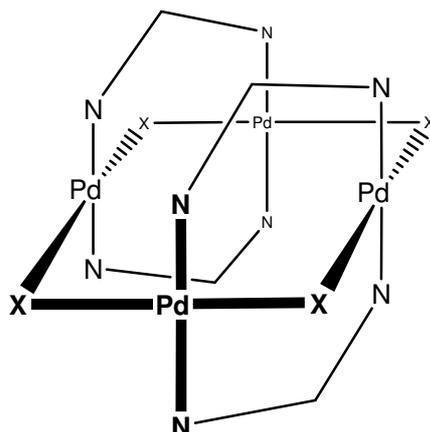
<sup>r</sup> transferencia electrónica reversible.

Estos resultados nos animan a pensar que todos los derivados, en contra de lo propuesto inicialmente, no presentan la misma estructura que presentaban los complejos tetranucleares  $\{[\text{Pd}_2(\text{p-Tol-NNN-Tol})_2]_2(\mu\text{-Cl})_4\}$  y  $\{[\text{Pd}_2(\text{p-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-p})_2]_2(\mu\text{-I})_4\}$  ya que los ligandos acetamidinato tendrían en *trans* un halógeno, lo cual necesariamente debería afectar los desplazamientos en RMN. En cuanto a la VC, si suponemos que las oxidaciones están centradas en el ligando puente de tres átomos  $\mu\text{-NCN}$ ,<sup>56</sup> para esa estructura la presencia en *trans* de un halógeno diferente para cada derivado supondría mayores cambios en los valores de potencial como ocurría en los derivados análogos con el ligando triazenuro puente.<sup>57</sup>

La existencia de dos bandas en el IR, asignables a  $\nu$  (Pd-X) supone la existencia de dos tipos de haluro puente, lo cual nos inclina a proponer que la estructura de estos derivados se corresponde con la representada como **(E)**, donde existen dos tipos de haluro puente y que se muestra a continuación:

<sup>56</sup> Cotton, F.A.; Matusz, M.; Poli, R.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* 110, **1988**, 1144.

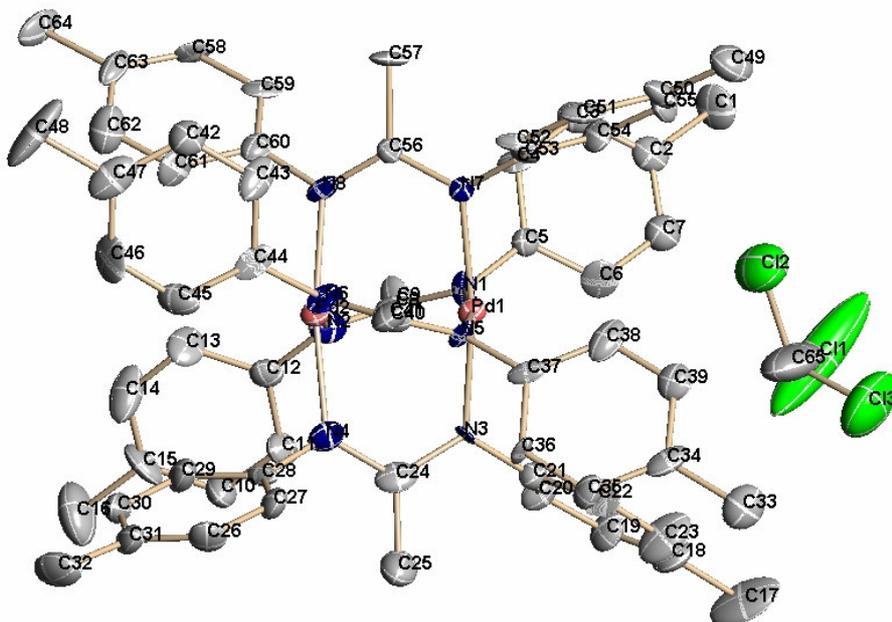
<sup>57</sup> Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. **2001**.



Con el fin de asignar con seguridad la estructura de este compuesto se realizaron análisis de espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>), cuyos resultados no fueron concluyentes.

### B.5.3.2. Estudio de la descomposición de (44)

A partir de la evaporación lenta de una disolución de  $[\{Pd(p\text{-Tol-NC(Me)N-Tol-}p)(\mu\text{-Cl})\}_n]$  (**44**) en  $CDCl_3$  se obtuvo un cristal apto para su estudio por difracción de RX. La estructura de dicho compuesto no concordaba con la fórmula propuesta para (**44**), sino que se trataba de un complejo binuclear de Pd(II) con cuatro ligandos acetamidinato actuando como bidentado puente, siendo el primer linterna descrito con el ligando NC(Me)N.



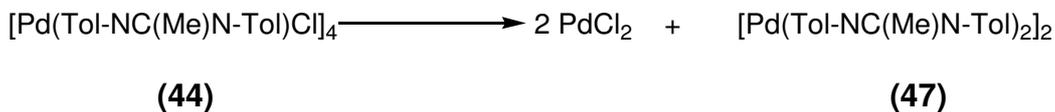
**Figura B-54.** Estructura en estado sólido de  $[\{Pd(p\text{-Tol-NC(Me)N-Tol-}p)_2\}_2]$  (**47**). Los hidrógenos se han omitido por claridad.

Se procedió a caracterizar dicho sólido por RMN de  $^1\text{H}$  observando importantes diferencias entre estos espectros y los correspondientes al complejo con puentes cloruro. **Tabla B-15.**

**Tabla B-15.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.) para los complejos **(44)** y **(47)**.

	$[\{\text{Pd}(\textit{p}\text{-Tol-NC}(\text{Me})\text{N-Tol-}\textit{p})(\mu\text{-Cl})\}_n]$ <b>(44)</b>	$[\{\text{Pd}(\textit{p}\text{-Tol-NC}(\text{Me})\text{N-Tol-}\textit{p})_2\}_2]$ <b>(47)</b>
$\text{H}^{\textit{orto}}$	6.99	6.06
$\text{H}^{\textit{meta}}$	6.69	6.91
$\textit{p}\text{-Me}$	2.29	2.32
Me	1.53	1.56

Se trataba por lo tanto de un producto de descomposición de **(44)**. Si formulámos **(449)** como tetranuclear podemos proponer la siguiente reacción de descomposición, dando lugar a un producto en el cual han desaparecido los puentes cloro, como se muestra en el esquema siguiente:

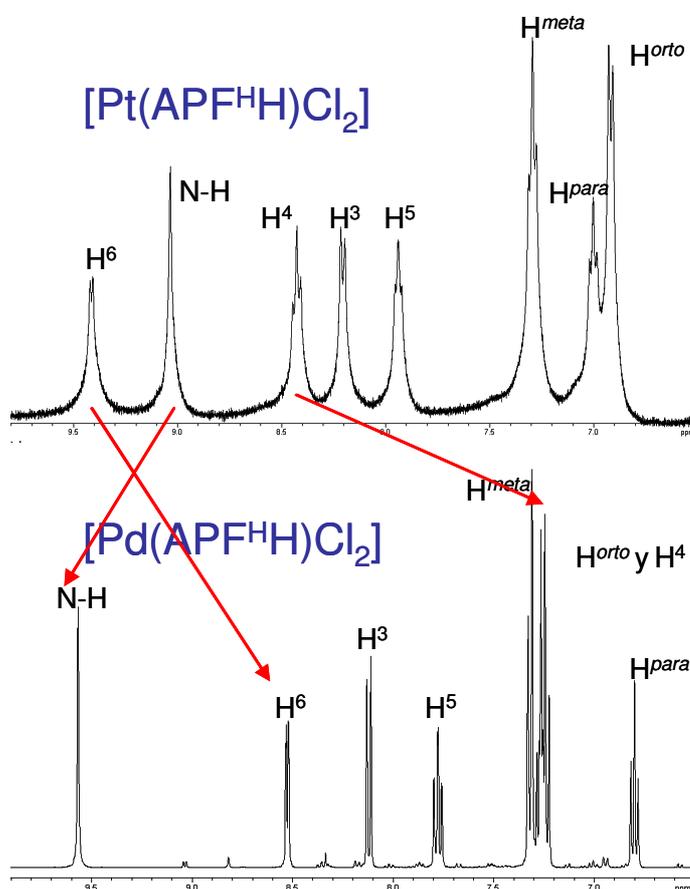


## B.6. COMPLEJO MONONUCLEAR DE PLATINO CON EL LIGANDO 2-ACETILPIRIDINAFENILHIDRAZONA

### B.6.1. COMPLEJO $[\text{Pt}(\text{APF}^{\text{H}}\text{H})\text{Cl}_2]$ (48)

Este sólido fue caracterizado por IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y todos los datos concordaban con la existencia en el complejo de un ligando APFH actuando como bidentado.

Durante la realización de un trabajo anterior de nuestro grupo se sintetizó el complejo análogo con Pd(II):  $[\text{Pd}(\text{APF}^{\text{H}}\text{HCl}_2)]$ .<sup>58</sup> En la **figura B-55** se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ , T.A.) para ambas especies, donde puede verse cómo los protones aromáticos asignables al protón del N-H y a la piridina sufren grandes desplazamientos.



**Figura B-55.** espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ , T.A.) de  $[\text{Pd}(\text{APF}^{\text{H}}\text{H})\text{Cl}_2]$  y de  $[\text{Pt}(\text{APF}^{\text{H}}\text{H})\text{Cl}_2]$  (48).

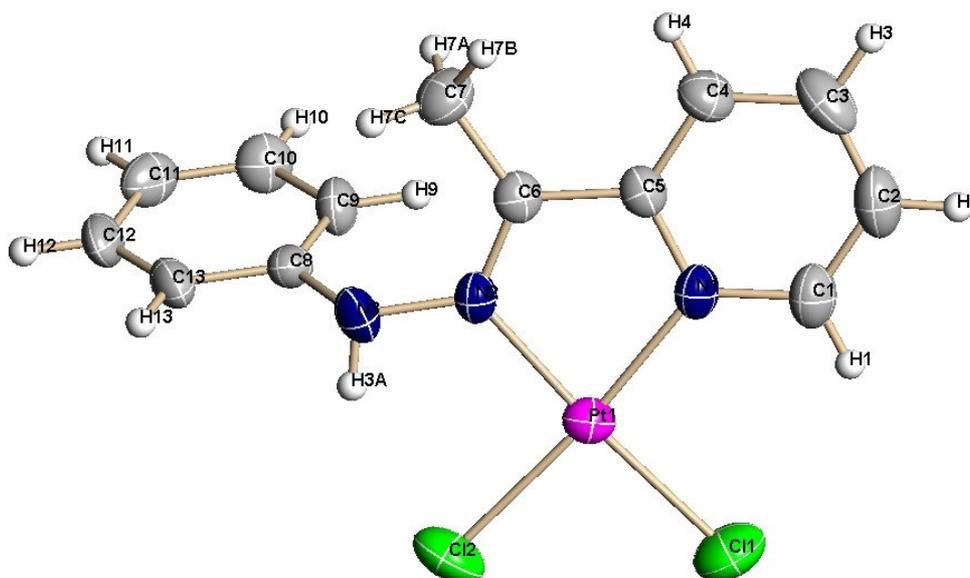
<sup>58</sup> Muñoz, M.A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. 2001.

El protón N-H se desplaza con respecto al complejo con paladio a campos mayores, y en concreto se desplaza 0.53 ppms a menores valores de desplazamiento químico  $\delta$ . Esto implica que el enlace de hidrógeno que forma el complejo de paladio será más fuerte que para el complejo de platino.

Además, los desplazamientos de los protones H<sup>6</sup> y H<sup>4</sup> se desplazan a campos mayores para el complejo de paladio, esto implicará la existencia para dicho complejo de interacciones  $\pi$ - $\pi$  en disolución que no se darán en el complejo análogo de platino. Otra posible razón para el desplazamiento de H<sup>6</sup> en el complejo de platino (**48**) es que este está involucrado en un enlace de hidrógeno intramolecular con un cloro, que se discutirá más adelante.

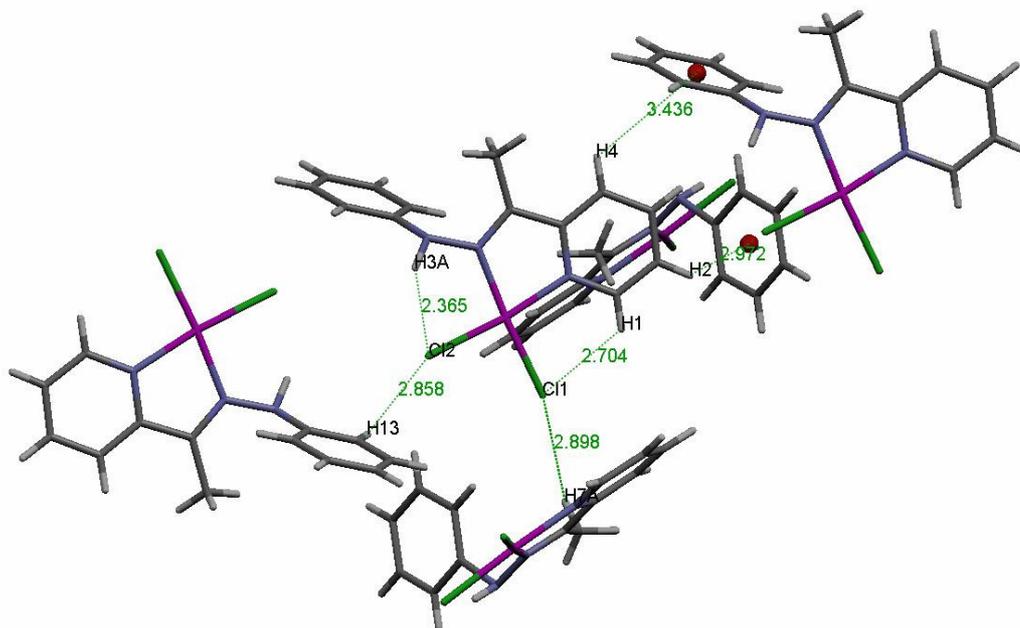
Se obtuvieron además cristales aptos para su estudio por difracción de RX a partir de una disolución en dimetilsulfóxido del complejo.

En la **figura B-56** se muestra una muestra en perspectiva de la estructura molecular con numeración atómica



**Figura B-56.** Estructura molecular de  $[\text{Pt}(\text{APF}^{\text{H}})\text{Cl}_2]$ .

Se trata de un complejo planocuadrado de platino(II) con un ligando acetilpiridinafenilhidrazona, actuando como bidentado, y dos ligandos cloro actuando como terminales.



**Figura B-57.** Interacciones presentes en el complejo (48).

En una búsqueda de las interacciones presentes en esta estructura, y que pueden verse en la **figura B-57**, encontramos:

- a) enlace de hidrógeno intramolecular débil Cl $\cdots$ H-N:

$$\begin{aligned} d(\text{Cl}(2)\text{-H}(3\text{A})) &= 2.365 \text{ \AA} \\ d(\text{Cl}(2)\text{-N}(3)) &= 3.118 \text{ \AA} \\ \alpha &= 147.29^\circ \end{aligned}$$

- b) enlaces de hidrógeno intermoleculares ambos débiles Cl $\cdots$ H-C donde los ángulos y distancias encontrados son:

$$\begin{aligned} d(\text{Cl}(1)\text{-H}(7\text{A})) &= 2.898 \text{ \AA} & d(\text{Cl}(1)\text{-H}(13)) &= 2.858 \text{ \AA} \\ d(\text{Cl}(1)\text{-C}(7)) &= 3.726 \text{ \AA} & d(\text{Cl}(1)\text{-C}(13)) &= 3.549 \text{ \AA} \\ \alpha &= 145.08^\circ & \alpha &= 132.06^\circ \\ \\ d(\text{Cl}(1)\text{-H}(1)) &= 2.704 \text{ \AA} \\ d(\text{Cl}\text{-C}(1)) &= 3.285 \text{ \AA} \\ \alpha &= 121.23^\circ \end{aligned}$$

c) interacción C-H... $\pi$  intermolecular entre un hidrógeno de una molécula y el anillo fenilo de otra molécula. Las distancias entre el hidrógeno y el centroide  $C_{Ph}$  son:

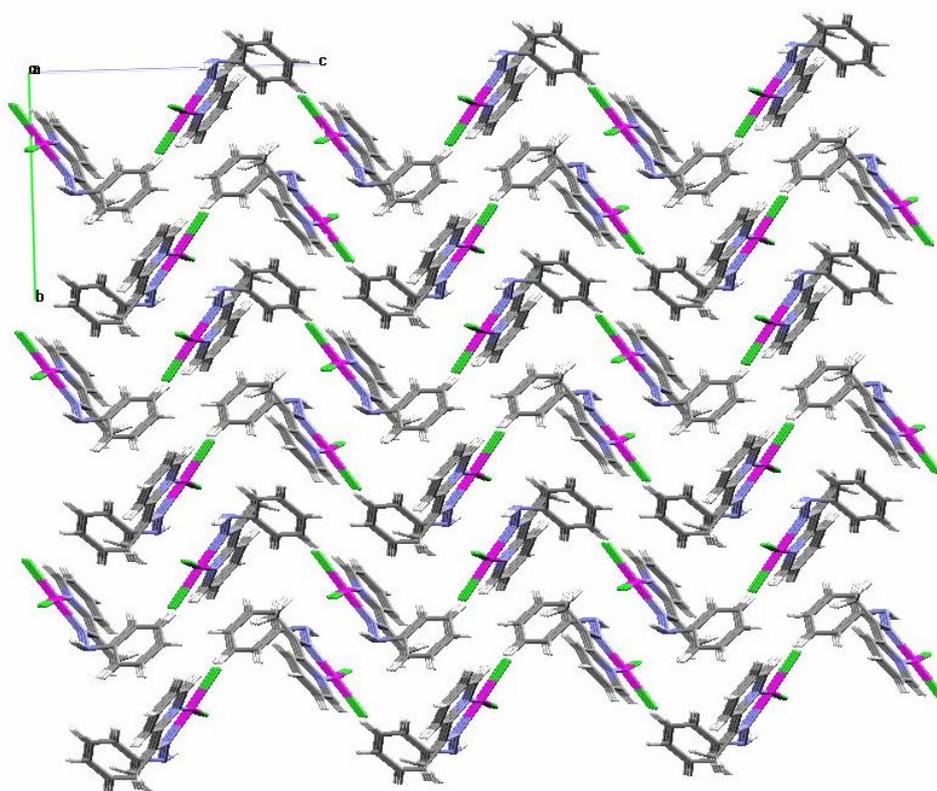
$$d(C_{Ph}-H(2)) = 2.972 \text{ \AA}$$

$$d(C_{Ph}-H(4)) = 3.436 \text{ \AA}$$

$$d(C_{Ph}-C(2)) = 3.538 \text{ \AA}$$

$$d(C_{Ph}-C(4)) = 4.001 \text{ \AA}$$

Todas estas interacciones presentes determinan la forma de empaquetarse las moléculas en la celda unidad como puede verse en la **figura B-58**.



**Figura B-58.** Imagen del empaquetamiento correspondiente a la celda unidad de la estructura (48)

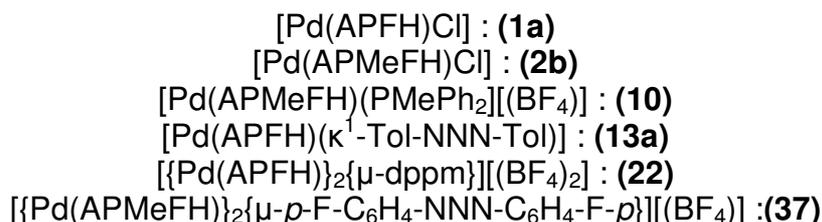
## B.7. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS INTERACCIONES DÉBILES PRESENTES EN DISOLUCIÓN Y EN ESTADO SÓLIDO

Llegados a este punto del trabajo nos propusimos racionalizar, en la medida de lo posible, todas las interacciones débiles presentes en los derivados estudiados por difracción de RX. Realizamos un estudio comparativo de todas las interacciones no covalentes encontradas, las cuales se discutirán a continuación, intentando ampliar el estudio en estado sólido a lo que ocurre con ellas en disolución.

Los datos cristalográficos: de distancias de enlace, de ángulos de desplazamiento, etc...; se han presentado a lo largo de los apartados anteriores de la discusión por lo que no se repetirán a continuación, salvo que se considere oportuno para la discusión.

### B.7.1. INTERACCIONES C-H... $\pi$

Este tipo de interacciones fueron encontradas en estado sólido en los complejos que contienen los ligandos APFH y APMeFH actuando como tridentado que se resumen a continuación, con distancias  $d(C_{Ph}-H)$  entre 2.650 y 3.452 Å:



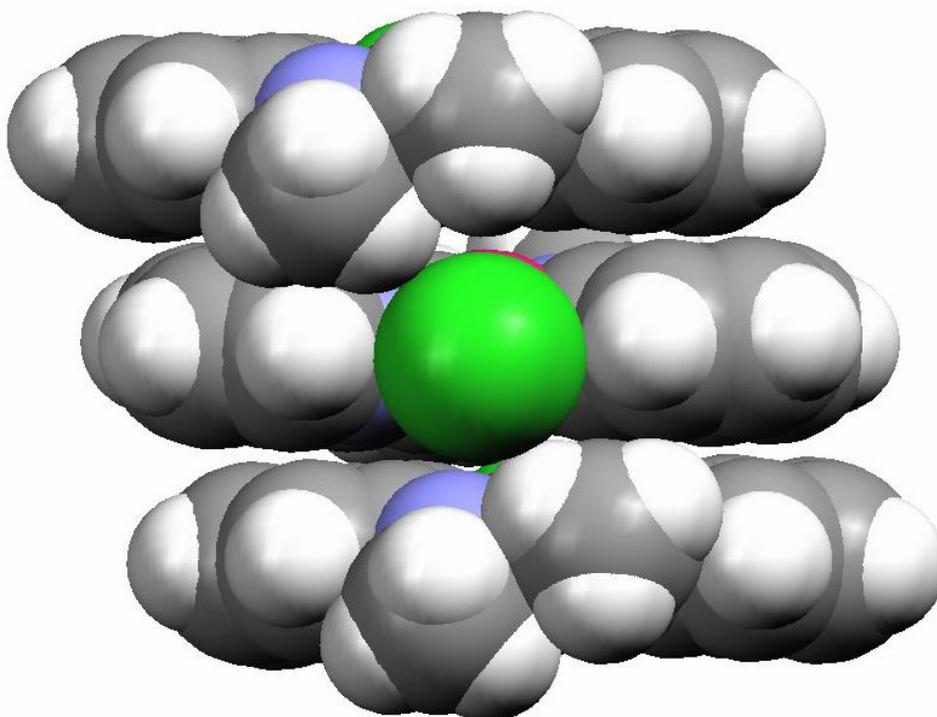
En todos los complejos mononucleares se encontraron interacciones C-H... $\pi$  entre el anillo fenilo del ligando tridentado y distintos átomos de hidrógeno. Para los complejos **(2b)** y **(13a)**, donde podemos encontrar interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intermoleculares*, la interacción se produce con los protones del C-Me del ligando APFH y APMeFH, respectivamente. Sin embargo, para el complejo **(1a)** se produce con el protón H(2) (etiqueta de la estructura de RX -equivale a H<sup>5</sup> en la numeración utilizada en todas las discusiones de RMN con estos ligandos) de la piridina del ligando tridentado. Para el complejo **(10)** se produce con un hidrógeno del grupo Ph del ligando PMePh<sub>2</sub>. Y para los complejos binucleares **(37)** y **(22)**, dicha interacción se produce con un protón del ligando puente.

Por una parte, los resultados anteriores parecen apoyar el hecho de que de entre todos los anillos que presentan deslocalización electrónica (en éstos se encuentran incluidos los dos anillos quelato que forman los ligandos tridentados con participación del metal), el fenilo (enlazado al metal o a un fósforo ligado al metal) es el mejor aceptor del “enlace de hidrógeno” que supone la interacción C-H $\cdots$  $\pi$ .

Por otra parte, y en lo que al dador se refiere, los protones de los C-Me de las hidrazonas y algún hidrógeno de la piridina presentan siempre las interacciones de este tipo más intensas.

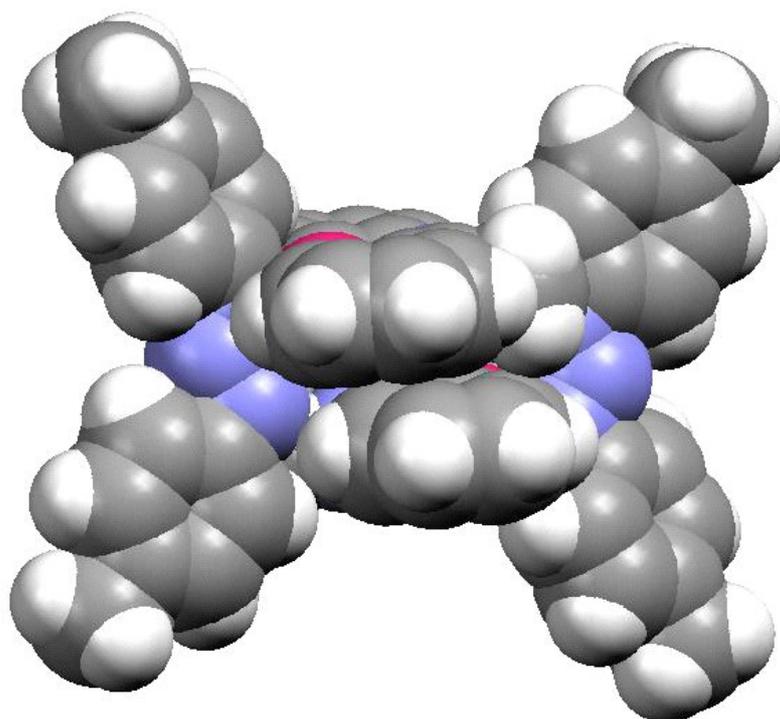
### B.7.2. INTERACCIONES $\pi$ - $\pi$

La resolución por difracción de RX de los monocristales obtenidos de los complejos **(2b)**, **(13a)**, **(22)**, **(37)**, complejo de **Cope-Siekman** y **(39)** mostró la existencia de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se muestran a continuación en figuras obtenidas a partir del programa Mercury 1.3<sup>59</sup> a partir de los datos cristalográficos mostrando los radios de Van der Waals de los átomos.

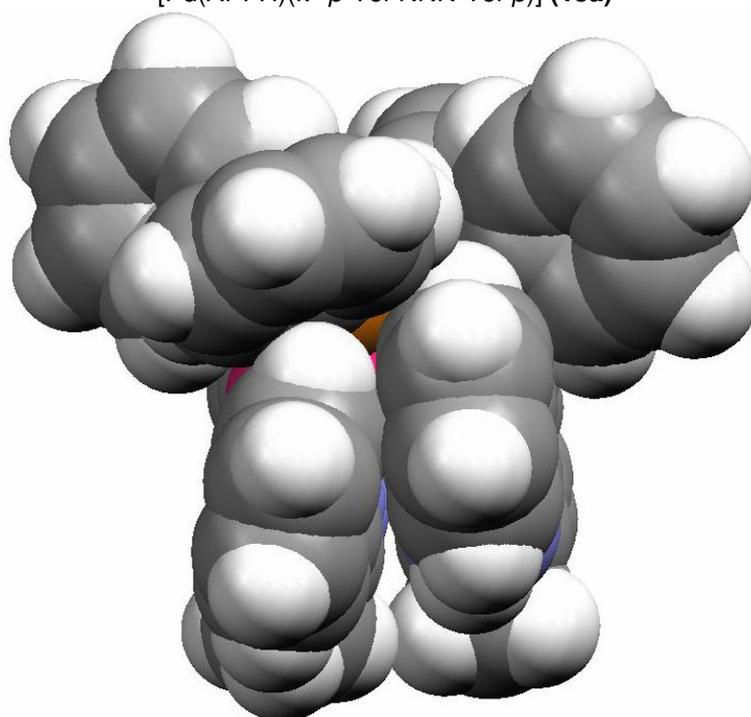


**Figura B-59.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  encontradas para el complejo [Pd(APMeFH)Cl] (**2b**)

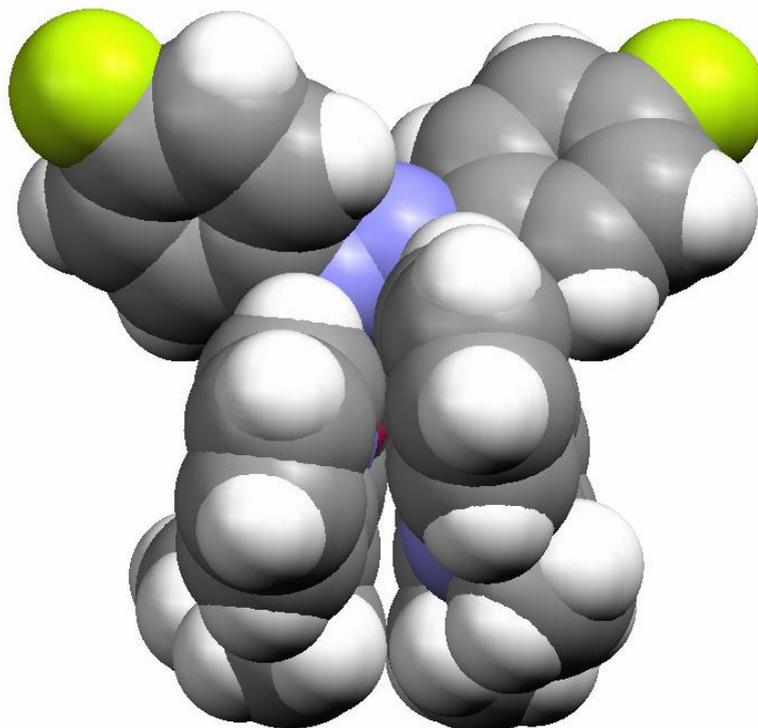
<sup>59</sup> The Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2001-2004.



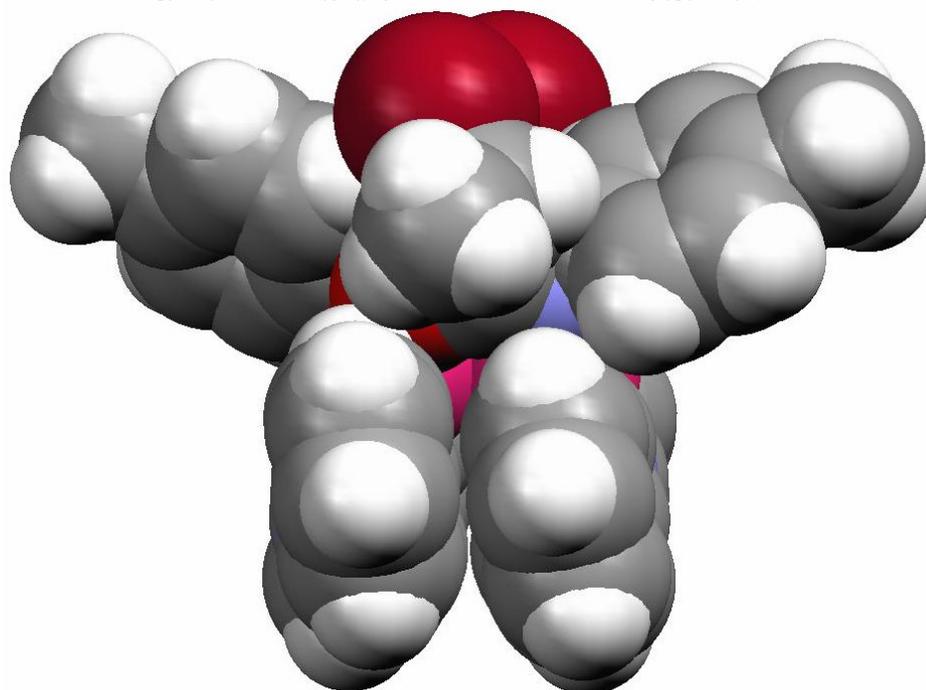
**Figura B-60.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  encontradas para el complejo [Pd(APFH)( $\kappa^1$ -*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)] (**13a**)



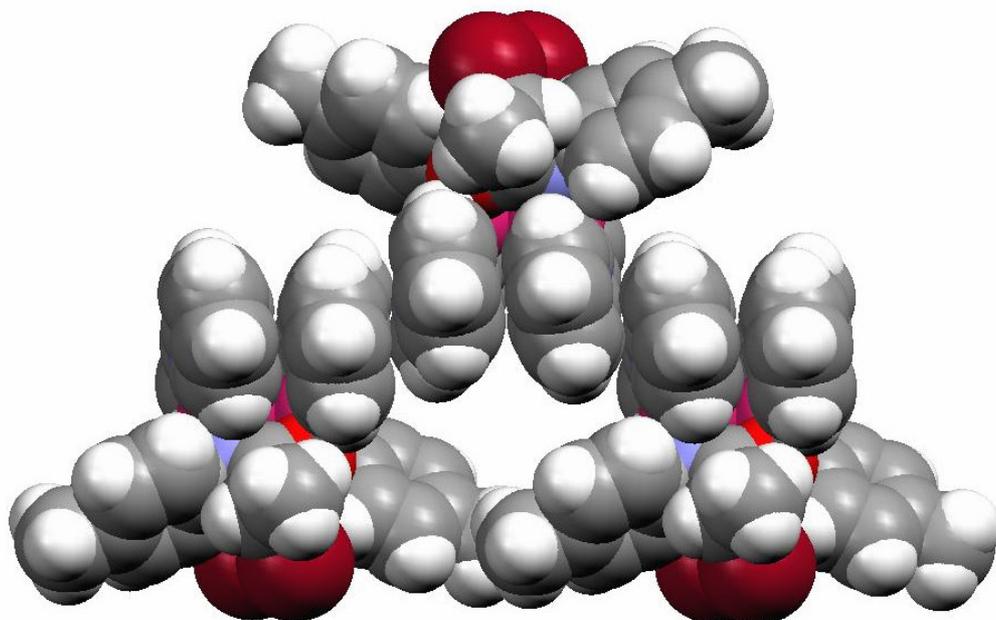
**Figura B-61.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  encontradas para el complejo [Pd(APMeFH)]₂(μ-dppm)](BF₄)₂ (**22**)



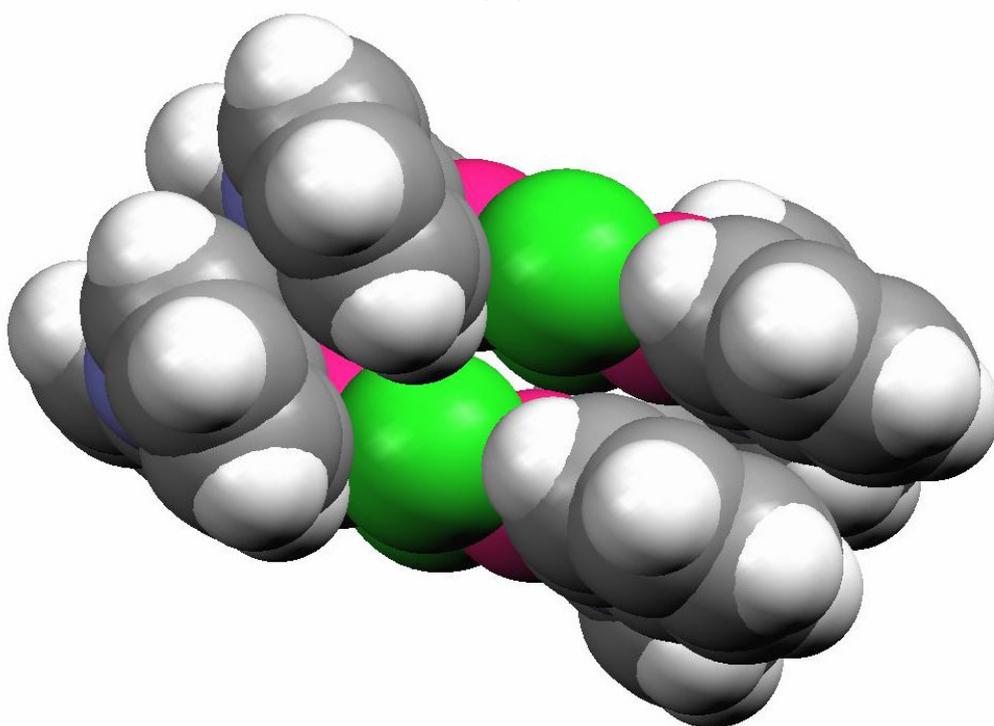
**Figura B-62.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  encontradas para el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2(\mu\text{-}p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p)](\text{BF}_4)$  (**37**)



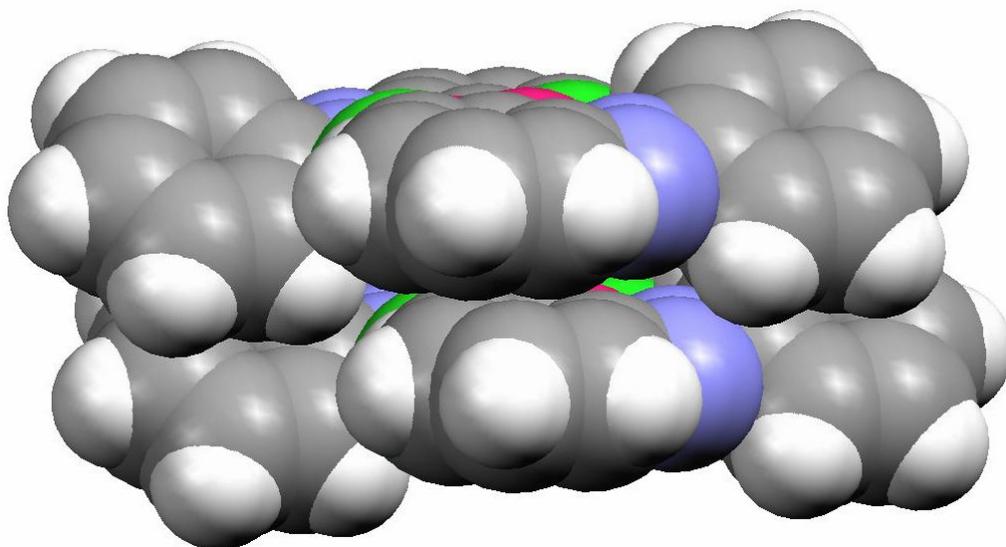
**Figura B-63.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares encontradas para el complejo  $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO-(S)-CH(CH}_3\text{)Br})\}_2]$  (**39**)



**Figura B-64.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intermoleculares* (entre isómeros idénticos) encontradas para el complejo  $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO-(S)-CH(CH}_3\text{)Br})\}_2]$  (39)



**Figura B-65.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  encontradas entre los anillos fenilo sin ortometalar para el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)\text{Cl}\}_2]$  de Cope y Siekman



**Figura B-66.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  encontradas entre los anillos fenilo ortometalados para el complejo  $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}\}_2]$  de **Cope** y **Siekman**

### **Complejos con los ligandos metalados APFH y APM<sub>e</sub>FH**

En el complejo **(1a)** no se encontraron interacciones  $\pi$ - $\pi$ , por lo que parecen ser de otro tipo las fuerzas que determinan la construcción del cristal de esta especie.

Para los complejos **(2b)** y **(13a)**, ambos mononucleares, se encontraron interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intermoleculares* entre el anillo fenilo de un ligando hidrazona y el anillo piridina del ligando tridentado, la disposición es cabeza-cola y cada átomo de paladio tiene en frente el ligando tridentado de la otra molécula (podríamos designarlo como *transoide*).

En el cristal de  $[\text{Pd}(\text{APFH})(\kappa^1\text{-}p\text{-Tol-NNN-Tol-}p)]$  **(13a)** se observa que las moléculas se agrupan formando dímeros. Consideramos que esta asociación molecular se encuentra dirigida por los dos fuertes enlaces de hidrógeno N-H $\cdots$ N que asocian las moléculas de dos en dos.

En la red cristalina de  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})\text{Cl}]$  **(2b)**, cada molécula da interacciones  $\pi$ - $\pi$  con dos moléculas vecinas, pudiéndose observar un apilamiento infinito de las moléculas de **(2b)** las cuales son sistemas  $\pi$ -extensos a lo largo del eje cristalográfico correspondiente.

En los complejos binucleares  $[\{Pd(APFH)\}_2(\mu\text{-dppm})](BF_4)_2$  (**22**) y  $[\{Pd(APMeFH)\}_2(\mu\text{-}p\text{-}FC_6H_4\text{-}NNN\text{-}C_6H_4\text{-}F\text{-}p)](BF_4)$  (**37**) se encontraron también estas interacciones entre los anillos fenilo y piridina pero en estos casos se trata de interacciones  $\pi\text{-}\pi$  *intramoleculares*. Aunque la disposición en estos casos es también cabeza-cola (es decir, piridina en frente de fenilo), el átomo de paladio tiene en frente al otro átomo metálico de la misma molécula (esta disposición podríamos designarla como *cisoide*).

Estos resultados resaltan la capacidad del sistema  $\pi$  formado en estos complejos por los ligandos tridentados APFH y APMeFH enlazados a Pd(II) para formar interacciones  $\pi\text{-}\pi$ , ya sea *intra* o *intermoleculares*.

### Complejos con azobenceno metalado

Para los complejos con el ligando azobenceno  $[\{Pd(C_6H_4\text{-}N=N\text{-}C_6H_5)Cl\}_2]$  (**Cope-Siekman**) (cuya estructura se describió en el **apartado B.4.2.**) y  $[\{Pd_2(C_6H_4\text{-}N=N\text{-}C_6H_5)(\mu\text{-}p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NCO\text{-}(S)\text{-}CH(CH_3)Br)\}_2]$  (**39**) también existen interacciones  $\pi\text{-}\pi$ . En ambos casos se trata de interacciones  $\pi\text{-}\pi$  *intermoleculares*.

Además, en el cristal de (**39**), en el que aparecen dos isómeros ( $\Delta,S,S$ ) y ( $\Lambda,S,S$ ) (discutidos en el **apartado B.4.1.**), existen interacciones  $\pi\text{-}\pi$  de naturaleza *intramolecular*, siempre entre el anillo fenilo metalado de una parte de la molécula y el fenilo libre de la otra parte (por tanto: disposición relativa de los ligandos azobenceno: cabeza-cola; disposición relativa de los planos de coordinación: *cisoide*). Sorprendentemente, las interacciones  $\pi\text{-}\pi$  *intermoleculares* se producen siempre entre isómeros semejantes, es decir, ( $\Delta,S,S$ ) con ( $\Delta,S,S$ ) y ( $\Lambda,S,S$ ) con ( $\Lambda,S,S$ ). Esto podría ser considerado *reconocimiento molecular* a partir de interacciones  $\pi\text{-}\pi$ . En las interacciones  $\pi\text{-}\pi$  *intermoleculares* de la red cristalina (**39**) la disposición relativa de los planos de coordinación de dos moléculas contiguas es *transoide*, y la relativa de los ligandos también cabeza-cola.

En el cristal del complejo de (**Cope y Siekman**) se encontraron interacciones  $\pi\text{-}\pi$  *intermoleculares* y la disposición relativa de los ligandos es *cisoide* y de los planos de coordinación, *cisoide* a su vez.

A modo de resumen, podemos decir que para todos los casos discutidos hasta ahora, tanto con los ligandos hidrazona tridentados (C,N,N'), APFH y APMeFH, como con el ligando bidentado azobenceno

(C,N), parece claro que la planaridad de los mismos una vez coordinados y una gran deslocalización electrónica de los sistemas- $\pi$  (en la que juega un papel importante el centro metálico) favorecen la formación de las mencionadas interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

### **Estudio de las interacciones $\pi$ - $\pi$ en disolución**

En este punto del trabajo de Tesis, nos propusimos extender el estudio realizado de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en estado sólido a lo que ocurría en disolución.

Numerosos autores han descrito cómo las señales asignables a los protones aromáticos de anillos implicados en interacciones  $\pi$ - $\pi$  se desplazan a campos más altos, valores más bajos de  $\delta$ , respecto a especies análogas en las que esta interacción no es posible.<sup>60</sup>

En demasiados casos, se comparaban los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos que dan la interacción  $\pi$ - $\pi$ , con los de los ligandos libres. Todo esto a pesar de que ni las propiedades electrónicas, ni la geometría de los ligandos (por mencionar sólo algunas propiedades) tienen muy poco que ver antes y después de que se produzca la coordinación.

Debido a lo que conocíamos de la literatura científica relacionada, en nuestro estudio hemos hecho uso de la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ , realizando la asignación de *todos* los protones de los ligandos y complejos con distintos experimentos de RMN (tanto 1D, como 2D).

Dado que pretendíamos que nuestro estudio de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en disolución fuera sistemático, decidimos comparar espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de derivados mononucleares con los espectros de especies binucleares, compartiendo los complejos objeto de la comparación el mismo ligando tridentado. Para ello, hemos seguido los desplazamientos químicos correspondientes a los *protones aromáticos* del ligando tridentado que correspondiera en cada caso: APFH, APFH-H y/o APMeFH.

A efectos comparativos, el átomo dador del ligando en la cuarta posición de coordinación del Pd(II) en los complejos mono y en los binucleares o dímeros, siempre coincidía, por ejemplo: cuando el

---

<sup>60</sup> Breault, G.A.; Hunter, C.A.; Mayers, P.C. *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 3402. Granifo, J.; Garland, M.T.; Baggio, R. *Inorg. Chim. Acta.* 348, **2003**, 263.

ligando puente del complejo binuclear era triazenuro, lo comparamos con el complejo mononuclear con la 2,6-dimetilpiridina, que como vimos en el **apartado B.1.1.3.**, no permite la aproximación de los sistemas  $\pi$  de dos moléculas distintas.

Hemos utilizado el mismo disolvente deuterado, o disolventes lo más parecidos posible para comparar los espectros, puesto que la solubilidad de los complejos mono- y binucleares es, en algunos casos, muy diferente.

Con la intención de que los complejos mononucleares fueran lo más parecidos posible a la “mitad” de los binucleares, se sintetizaron los derivados con los ligandos 2,6-dimetilpiridina,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $\text{PMePh}_2$ . En seguida observamos a partir de los NOESY de dichos complejos mononucleares ((**3**), (**4**), (**5**), (**6**), (**7**), (**8**), (**9**) y (**10**)) que únicamente los complejos con 2,6-dimetilpiridina (**3**) y (**4**) y  $\text{PMePh}_2$  (**8**), (**9**) y (**10**) no mostraban evidencias de asociaciones de moléculas en disolución. Pensamos que el volumen mayor de estos dos ligandos (2,6-dimetilpiridina y  $\text{PMePh}_2$ ) impide la aproximación de los planos de coordinación de dos moléculas de complejo en disolución para dar lugar a la interacción  $\pi$ - $\pi$ .

Para los complejos estudiados tenemos evidencia de que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se mantienen en disolución, ya que se observa una disminución en los valores de desplazamiento químico de las señales de los protones aromáticos afectados por la proximidad de la densidad electrónica de otro anillo aromático. Por supuesto, los cuatro protones del anillo metalado y los cuatro protones de la piridina coordinada no responden de igual manera a la interacción, este hecho se discutirá más adelante.

#### **B.7.2.1. Complejos con ligandos fósforo dadores**

En la **tabla B-16**, que se muestra al final de la discusión, se muestran los desplazamientos químicos de los complejos que se discutirán a continuación, todos ellos con ligandos fósforo dadores ocupando la cuarta posición de coordinación. Para facilitar la visualización de la tabla se han marcado en rojo aquellos protones para los cuales no se observa el comportamiento general, mencionado en el último párrafo del subapartado anterior.

En primer lugar, comparamos los complejos mononucleares de naturaleza zwitteriónica con el ligando APFH-H:  $[\text{Pd}(\text{APFH-H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  (**6**) en el que si que ocurre la interacción  $\pi$ - $\pi$  y  $[\text{Pd}(\text{APFH-H})(\text{PMePh}_2)]$

(9) en el que no ocurre dicha interacción. Para el complejo (6), donde el ligando es menos voluminoso vemos cómo las señales aromáticas del ligando tridentado aparecen a campos más altos, valores menores de  $\delta$ , para todos los protones excepto para  $H^6$ , llegando a ser esta diferencia de hasta 1.53 ppm para el protón  $H^3$ .

Al comparar los desplazamientos químicos de los complejos mononucleares con un mismo cuarto ligando [Pd(APFH)(PMePh<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>) (8), [Pd(APFH-H)(PMePh<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>) (9) y [Pd(APMeFH)(PMePh<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>) (10) en los que no es posible la interacción  $\pi$ - $\pi$ , con los derivados binucleares de dos mitades iguales que poseen el mismo ligando tridentado las señales de los protones aromáticos se desplazan en todos los casos a campos más altos, lo que indica la existencia de dichas interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Cabe destacar que el derivado para el que menos se cumple esta tendencia es el complejo [{Pd(APMeFH)}<sub>2</sub>{dppe}](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (27), esto puede ser debido a la gran diferencia en la naturaleza del disolvente deuterado empleado, lo cual necesariamente influye tanto en los desplazamientos químicos como en las interacciones presentes en disolución debido a la diferente capacidad de solvatación del CDCl<sub>3</sub> y del dimetilsulfóxido.

En la **figura B-67** se muestra, a modo de ejemplo, la ampliación de la zona de protones aromáticos de los RMN de <sup>1</sup>H de los complejos [Pd(APMeFH)(PMePh<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>) (10) y [{Pd(APMeFH)}<sub>2</sub>{dpmp}](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (24), donde se puede observar cómo para el complejo (24) las señales aparecen siempre a campos mayores que las correspondientes al ligando tridentado en (10).

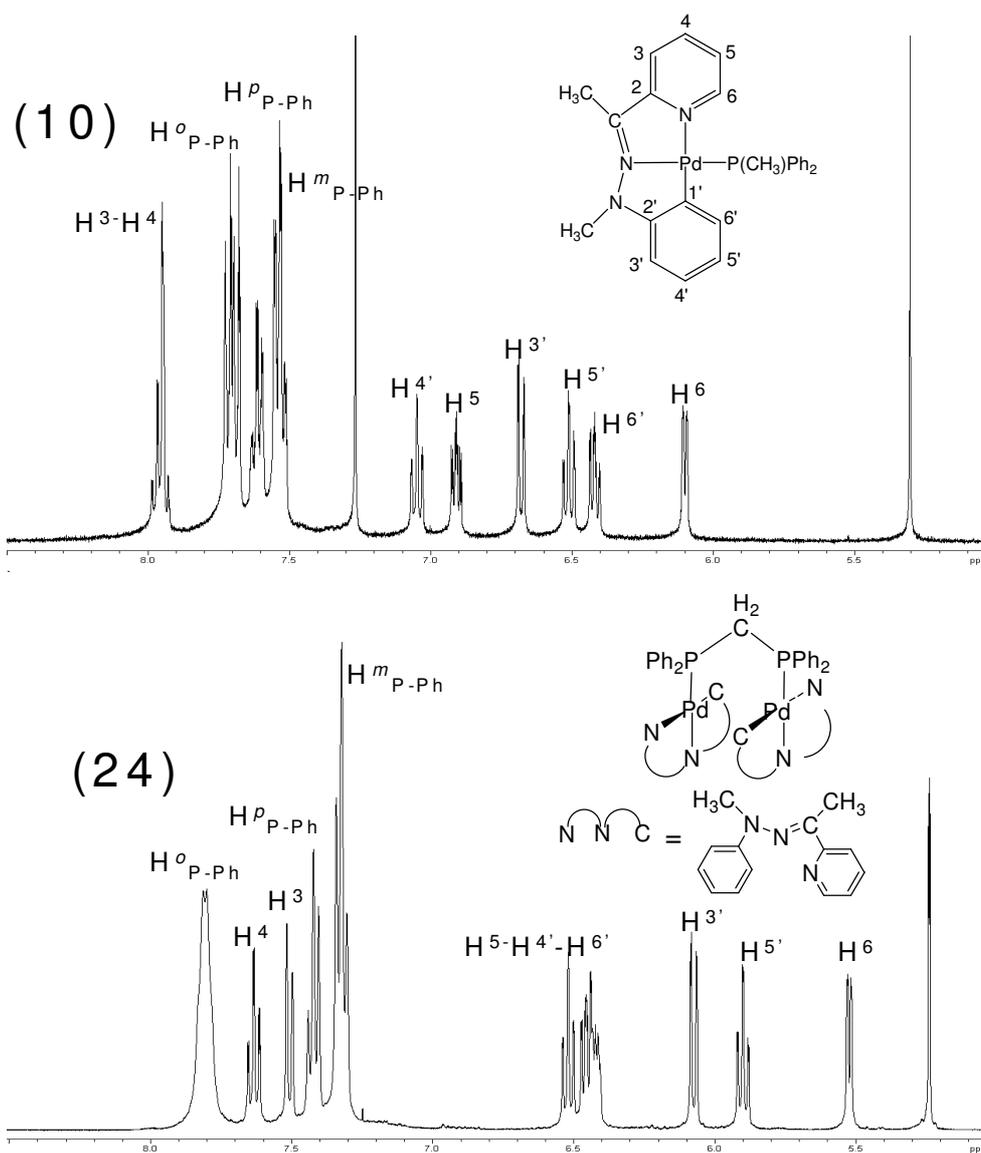


Figura B-67. RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.,  $\text{CDCl}_3$ ) de (10) y RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de (24)

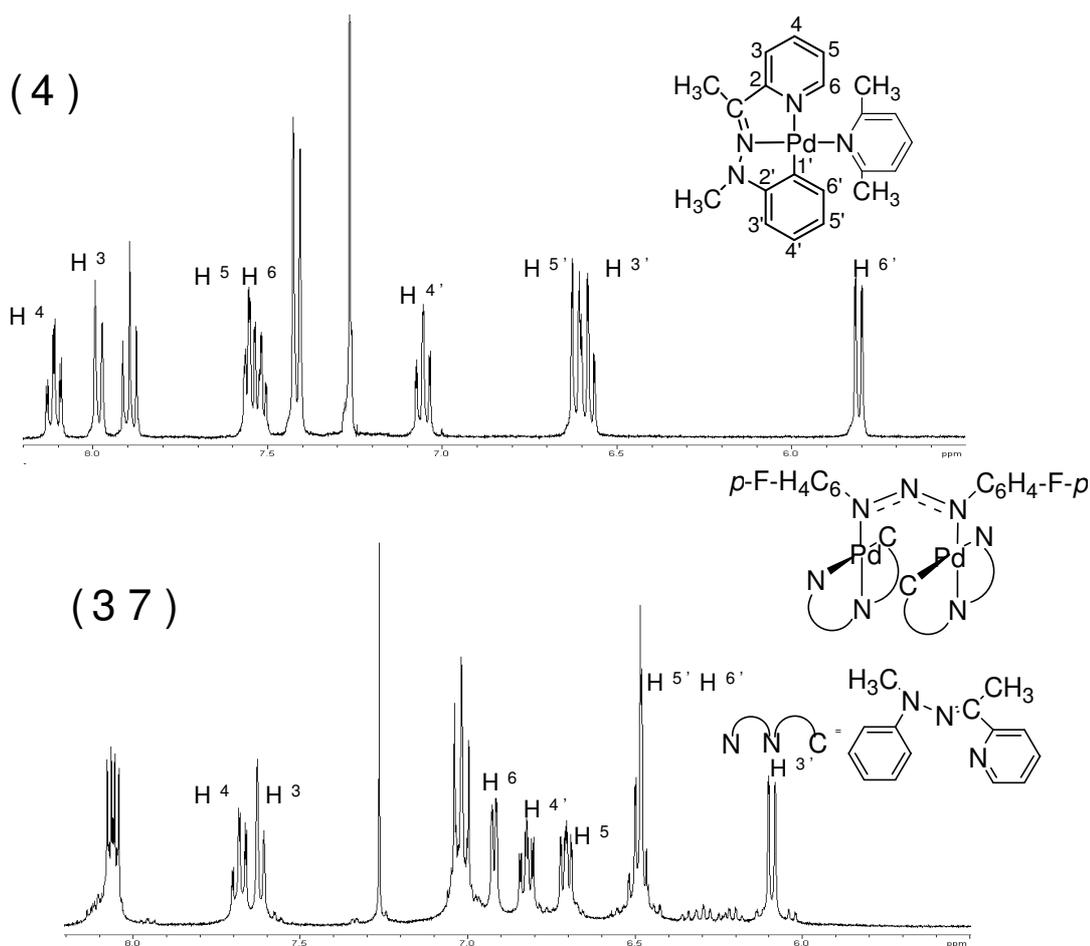
### B.7.2.2. Complejos con ligandos nitrógeno dadores

En la **tabla B-17**, que se muestra al final de la discusión, se recogen los desplazamientos químicos de los complejos que se discutirán en este apartado, todos ellos con ligandos nitrógeno dadores ocupando la cuarta posición de coordinación. Para facilitar la visualización de la tabla se han marcado en rojo aquellos protones para los cuales no se observa un “movimiento” de las señales a campos mayores.

En este caso se compararon los desplazamientos químicos de los complejos  $[\text{Pd}(\text{APFH})(2,6\text{-dimetilpiridina})][\text{BF}_4]$  (**3**) y  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(2,6\text{-dimetilpiridina})][\text{BF}_4]$  (**4**) (con el ligando 2,6-dimetilpiridina que posee un gran impedimento estérico y que no permite las interacciones  $\pi\text{-}\pi$ ), con los derivados mononucleares y binucleares con ligandos triazenuro. En estos triazenuro complejos los protones  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^6'$ , los únicos en los cuales no aumenta el campo en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , debido probablemente a que se encontrarán fuera de la corriente de anillo vecino.

De modo semejante a lo que hicimos en el apartado anterior, en la **figura B-68** se muestra la ampliación de la zona de aromáticos de los RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos  $[\text{Pd}(\text{APMeFH})(2,6\text{-dimetilpiridina})][\text{BF}_4]$  (**4**) y  $[\{\text{Pd}(\text{APMeFH})\}_2\{\mu\text{-}p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-F-}p\}][\text{BF}_4]$  (**37**), la tendencia general se cumple, se observa cómo las señales análogas del ligando tridentado aparecen a campos mayores, excepto para el protón  $\text{H}^6'$ .

Para los derivados mononucleares con el ligando triazenuro hay que tener en cuenta que la formación de dímeros se produce tanto por la existencia de interacciones  $\pi\text{-}\pi$  como por la existencia de enlaces de hidrógeno, como se comentará en el **apartado B.7.3**



### B.7.3. ENLACES DE HIDRÓGENO

En la **tabla B-18** se recogen los desplazamientos para el RMN de  $^1\text{H}$  asignable al N-H de todas las especies sintetizadas con el ligando APFH. Para todos los complejos se observa que esta señal se encuentra desplazada a campos menores, a valores de  $\delta$  superiores a lo habitualmente encontrado tanto para el ligando libre como para complejos análogos con este mismo grupo funcional.

Por otra parte en los espectros de IR la banda correspondiente a la tensión del enlace N-H se mueve a zonas menos energéticas para todos los complejos. En concreto, para los complejos de fórmula general  $[\text{Pd}(\text{APFH})(\mu\text{-Ar-NNN-Ar})]$  (12), (13a), (13b), (13c), (16), (17), (20a), (20b) y (20c), la banda mencionada deja incluso de ser observable pues baja por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , y se confunde con otras bandas del ligando hidrazona, que aparecen en esa región.

**Tabla B-18.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) en distintos disolventes para el protón N-H del ligando APFH.

compuesto	disolvente	N-H
(1a)	DMSO-D <sub>6</sub>	10,72
(1b)	DMSO-D <sub>6</sub>	10,6
(1c)	DMSO-D <sub>6</sub>	10,53
(3)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,32
(5)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,3
(8)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10,03
(12)	CDCl <sub>3</sub>	13,21
(13a)	CDCl <sub>3</sub>	13,14
(13c)	DMSO-D <sub>6</sub>	12,23
(16)	CDCl <sub>3</sub>	13
(17)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	12,96
(20a)	CDCl <sub>3</sub>	10,66
(20b)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10,5
(20c)	DMSO-D <sub>6</sub>	10,66
(22)	Acetona-D <sub>6</sub>	10,1
	DMSO-D <sub>6</sub>	10,8
(25)	Acetona-D <sub>6</sub>	10,04
	DMSO-D <sub>6</sub>	10,67
	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,44
(29)	CDCl <sub>3</sub>	9,25
(34a)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,16
(34b)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,14 y 9,04
(32)	CDCl <sub>3</sub>	9,28
(36)	CDCl <sub>3</sub>	9,53

Lo dicho en los dos párrafos anteriores es indicativo de que este protón amínico de la hidrazona APFH metalada participa en enlaces de hidrógeno.

A continuación clasificaremos los tipos de enlace de hidrógeno presentes en estas especies.

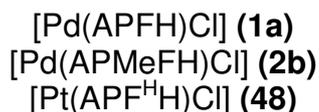
### B.7.3.1. Enlaces de hidrógeno Cl...H-A (donde A = N o C)

#### **Estudio en sólido**

En las estructuras cristalinas hemos observado dos tipos de enlace de hidrógeno en que el aceptor del mismo es un átomo de cloro coordinado a paladio o platino: Cl...H-C y Cl...H-N.

El enlace de hidrógeno Cl...H-N se encontró en las estructuras resueltas de RX de los complejos [Pd(APFH)Cl] (**1a**) y [Pt(APF<sup>H</sup>H)Cl] (**48**), donde las distancias de enlace son  $d(\text{Cl-H}) = 2.576 \text{ \AA}$  y  $d(\text{Cl-H}) = 2.365 \text{ \AA}$  y los ángulos son  $168.68^\circ$  y  $147.29^\circ$ , respectivamente.

El enlace de hidrógeno Cl...H-C está presente en todos los complejos cristalizados con el ligando cloro actuando como terminal, tanto si el ligando hidrazona actúa como tridentado como bidentado, y tanto para la hidrazona con N-H como con N-Me. Los valores de distancias de enlace  $d(\text{Cl-H})$  están entre  $2.859 \text{ \AA}$  y  $2.946 \text{ \AA}$  y los ángulos Cl-H-C entre  $131.95^\circ$  y  $171.45^\circ$ . Los complejos referidos son:



En todas las interacciones del tipo Cl...H-A, las distancias se encuentran en el intervalo correspondiente a interacciones por enlaces de hidrógeno débiles según lo descrito por Jeffrey,<sup>61</sup>. Además, todos los ángulos son mayores de  $130^\circ$ , lo que nos lleva a pensar que se trata de interacciones de carácter electrostático entre débiles y moderados.

#### **Estudio en disolución**

Al estudiar lo que ocurre en disolución, comparamos los desplazamientos de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes al N-H del ligando tridentado, y que recogieron en la **tabla B-17**. En la misma se ve cómo para todos los complejos con el ligando APFH y un cloro terminal (**1a**), (**1b**) y (**1c**) los desplazamientos son muy parecidos y mayores de lo esperados por lo que pensamos que estos enlaces de hidrógeno se mantienen en disolución.

<sup>61</sup> Jeffrey, G.A. *An introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, 1997.

A modo de conclusión de este tipo de enlace de hidrógeno, hemos de destacar que estas interacciones han resultado ser extraordinariamente fuertes. Tal fortaleza en el enlace de hidrógeno, que parece ser determinante sobre la manera en la que las moléculas se empaquetan en el cristal, impidiendo incluso la participación en otras interacciones menos energéticas como son las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y CH- $\pi$ , como parece ser el caso de **(1a)** y **(48)**.

### B.7.3.2. Enlaces de hidrógeno N...H-N

#### **Estudio en sólido**

Este tipo de enlace de hidrógeno fue encontrado en un estudio más detallado de la estructura cristalina del complejo [Pd(APFH)(*p*-Tol-NNN-Tol-*p*)] **(13a)**, donde la disposición de las moléculas de dos en dos, permite que tenga lugar la interacción  $\pi$ - $\pi$ , discutida en el **apartado B.1.1.5**. Cada molécula del complejo **(13a)**<sup>62</sup> está asociada mediante dos enlaces de hidrógeno a otra. Por lo tanto, una molécula de este derivado posee un grupo de la hidrazona N-H, N dador y un átomo de nitrógeno sin coordinar del ligando triazenuro monodentado Pd-N(Ar)-N=N(Ar), que actuará como aceptor del enlace de hidrógeno.

#### **Estudio en disolución**

Los espectros de RMN de protón para todas las especies análogas a **(13a)**, con fórmula general [Pd(APFH)( $\mu$ -Ar-NNN-Ar)], muestran como la señal asignable al protón N-H (ver **tabla B-17**) se desplazan a campos más bajos, valores de  $\delta$  mayores, respecto a aquellas especies que no poseen el ligando triazenuro monodentado. De hecho, estos valores de  $\delta$  son los más altos de todos los observados para dicho protón N-H.

En lo que a RMN de  $^1\text{H}$  se refiere para estos compuestos, hemos de añadir que en los experimentos NOESY de esta serie de complejos, aparecen picos de cruce NOE (picos de cruce que poseen signo opuesto al de la diagonal), que sólo pueden ser explicados por la asociación de dos moléculas en disolución, en una disposición análoga a como lo hacen en estado sólido.

En cuanto a la estabilidad de tales dímeros, sólo podemos decir que estos se mantienen el tiempo suficiente como para que la

---

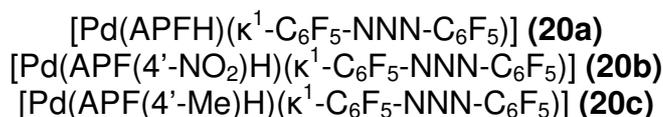
<sup>62</sup> García Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García Granda, S. *Organometallics*. 13, 1994, 1775.

magnetización pueda transferirse y se construya el pico NOE. Recordemos que el comportamiento de estos complejos en disolución resulta ser extraordinariamente complicado ya que para estos complejos, además, se produce transferencia de magnetización por intercambio químico (picos de cruce que poseen el mismo signo al de la diagonal) en todos los casos.

Lo dicho en los párrafos anteriores, junto con la desaparición de la banda correspondiente a la tensión de enlace N-H de su región habitual en los espectros de IR (realizados en disolución) prueban que el enlace de hidrógeno del tipo N...H-N se presenta en disolución para los compuestos de fórmula general: [Pd(APFH)(Ar-NNN-Ar)].

Podemos decir que el enlace de hidrógeno más fuerte lo presenta el complejo (**12**), aquel en el que el arilo (MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) aporta más carga (efecto +M del grupo OMe en *para*)

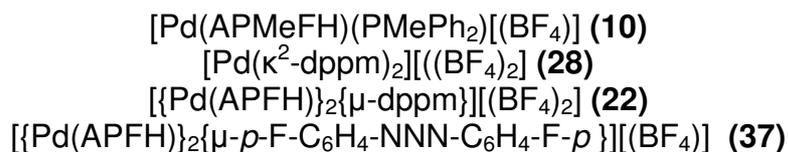
Los complejos con Ar = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> merecen ser comentados separadamente, ya que la señal correspondiente al N-H se desplaza en los espectros de RMN de protón a valores de ppm más bajos pero semejantes a pesar de la gran diferencia en el sustituyente del anillo metalado. Estos complejos presentan el enlace de hidrógeno más débil observado.



De todo lo expuesto se deduce que el efecto electrónico del grupo arilo del triazenuro se traslada a través del paladio a toda la molécula poniéndose especialmente de manifiesto en la variación de la fortaleza de este enlace de hidrógeno. Este hecho parece probar que la deslocalización de carga en los dímeros se produce a través del átomo de paladio y afecta a toda la molécula.

### B.7.3.3. Enlaces de hidrógeno F...H-C

El estudio de estas interacciones resulta de gran interés, ya que podemos decir que siempre que exista en el cristal el anión BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, son las que existen siempre independientemente de la existencia de otro tipo de interacciones, con un rango de distancias d(F-H) entre 2.368 y 3.196 Å y ángulos F...H-C entre 118.88 y 172.37 °, para los derivados siguientes:



La disposición de los aniones y los cationes en el cristal parece ser aquella que permite la maximización de las interacciones de enlace de hidrógeno. Aunque para todos los casos las distancias de enlace pueden ser consideradas como de interacción débil, la existencia para **(28)** de un ángulo de  $172.37^\circ$  nos da una idea de la fuerza de esta interacción, pudiendo incluso clasificarla como de naturaleza entre moderada y fuerte según la clasificación de Jeffrey, teniendo una componente tanto electrostática como covalente.

**Tabla B-16.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) para especies con ligandos fósforo dadores. En la primera fila de cada pareja se muestra el complejo para el cual no se produce la interacción  $\pi$ - $\pi$ .

compuesto	disolvente	N-H	3	4	5	6	3'	4'	5'	6'	N-Me	C-Me
(9)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,69	8,2	6,98-7,03	6,71	7,58-7,61	7,58-7,61	6,89	6,98-7,03		3,05
(6)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,11	6,67	6,7	7,27	6,94	7,0	6,39	6,64		2,4
(8)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10,03	7,35	6,72	7,72-7,67	5,99	6,33-6,32	6,93-6,86	6,93-6,86	6,33-6,32		2,47
(22)	dmsO-D <sub>6</sub>	10,8	7,57-7,46	7,72	6,53	5,54	6,03	6,22	5,69	6,32		2,39
(9)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,69	8,2	6,98-7,03	6,71	7,58-7,61	7,58-7,61	6,89	6,98-7,03		3,05
(23)	CDCl <sub>3</sub>		6,62	7,15	5,9	5,85-5,81	6,65-6,64	6,65-6,64	5,85-5,81	6		2,12
(10)	CDCl <sub>3</sub>		7,99-7,92	7,99-7,92	6,91	6,1	6,68	7,05	6,51	6,43	3,52	2,75
(24)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,51	7,63	6,54-6,4	5,52	6,07	6,54-6,4	5,9	6,54-6,4	3,11	2,6
(8)	Acetona-D <sub>6</sub>	13,31	7,8	8	7,02	6,26	6,73	6,91	6,36	6,45		2,85
(25)	Acetona-D <sub>6</sub>	10,04	7,65	7,9	6,9	6,23	6,72	6,56	5,28	6,15		2,38
(9)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,69	8,2	6,98-7,03	6,71	7,58-7,61	7,58-7,61	6,89	6,98-7,03		3,05
(26)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		6,62	7,15	5,9	5,85-5,81	6,65-6,64	6,65-6,64	5,85-5,81	6		2,08
(10)	CDCl <sub>3</sub>		7,99-7,92	7,99-7,92	6,91	6,1	6,68	7,05	6,51	6,43	3,52	2,75
(27)	dmsO-D <sub>6</sub>		7,82	8,01	7,07	6,5	6,57	6,72	5,59	5,98	3,43	2,58

**Tabla B-17.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (399.941 MHz, T.A.) para especies con ligandos nitrógeno dadores. En la primera fila de cada grupo se muestra el complejo para el cual no se produce la interacción  $\pi$ - $\pi$ .

compuesto	disolvente	N-H	3	4	5	6	3'	4'	5'	6'	C-Me	N-Me
(3)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,32	7,52	7,93	7,26	7,44	6,79	6,93	6,42	5,76	2,45	
(12)	CDCl <sub>3</sub>	13,21	6,53	7,47	7,88-7,95	7,66	6,01	5,95	6,16	6,51	1,92	
(16)	CDCl <sub>3</sub>	13	6,68	7,49	6,94-7,01	7,7	6,05	6,17	6,47	6,52	1,93	
(20a)	CDCl <sub>3</sub>	10,66	6,78	7,65	7,2	8,0	6,41	6,3	6,13	5,79	1,99	
(20b)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10,5	6,78	7,66	7,2	8,0	5,64		6,13	6,24	2,03	
(3)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,32	7,52	7,93	7,26	7,44	6,79	6,93	6,42	5,76	2,45	
(29)	CDCl <sub>3</sub>	9,25	7,02	7,57	6,94	7,5	6,62	6,5	5,62	6,07	2,15	
(34a)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,16	6,9	7,7	7,29	8,05	6,56-6,55	6,56-6,55	5,63	5,76	2,12	
(34b)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,14 y 9,04	7,02-6,98	7,74-7,67	7,3-7,26	8,05-8	6,56-6,54 y 5,7-5,6	5,7-5,6	6,38 y 5,77	6,56-6,54 y 5,39	2,12-2,11	
(4)	CDCl <sub>3</sub>		7,98	8,11	7,57-7,5	7,57-7,5	6,62	7,06	6,58	5,81	3,5	2,74
(15)	CDCl <sub>3</sub>		7,45	7,77	7,16	8,02	6,49	6,92	6,57	6,74	3,46	2,49
(19)	CDCl <sub>3</sub>		7,49	7,83	7,23	8,03	6,51	6,96-6,89	6,58	6,69	3,48	2,53
(21)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,58	7,95	7,42	8,19	6,51	6,96	6,65-6,59	6,65-6,59	3,39	2,53
(4)	CDCl <sub>3</sub>		7,98	8,11	7,57-7,5	7,57-7,5	6,62	7,06	6,58	5,81	3,5	2,74
(31)	CDCl <sub>3</sub>		7,58	7,65	6,67	6,2	6,07	6,79	6,45	6,51	2,98	2,6
(35)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		7,57	7,94	7,41	8,19	6,5	6,95	6,65-6,1	6,65-6,1	2,53	3,39
(37)	CDCl <sub>3</sub>		7,62	7,68	6,71	6,92	6,09	6,82	6,52-6,46	6,52-6,46	2,98	2,61



## **C.PARTE EXPERIMENTAL**



## **C.0. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN**

Únicamente las reacciones con reactivos sensibles al aire se llevaron a cabo bajo N<sub>2</sub> seco.

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

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

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

Las cromatografías se llevaron a cabo con gel de sílice comercial (Merck, 230-400 mesh). Las cromatografías en capa fina se llevaron a cabo utilizando placas de sílica gel 60 con indicador F<sub>254</sub>, revelando las mismas por exposición al I<sub>2</sub>.

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

## **C.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS**

### **C.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL**

Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador LECO CHNS932 con unidad VTF9000.

### **C.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en:

1. Nicolet FT-IR Impact 410 con intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Realizados en estado sólido en pastilla de bromuro de potasio.
2. Jasco FT-IR 6300 con intervalo de 600-150 cm<sup>-1</sup>. Realizados en suspensión de nujol y ventana de polipropileno.

### C.1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Todos los espectros se han registrado en un equipo Varian Unity Inva-400 con unidad de control de temperatura.

Los valores de los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia la señal del tetrametilsilano (TMS). Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hz. Los disolventes empleados fueron cloroformo, acetona, dimetilsulfóxido, diclorometano, benceno y metanol deuterados.

Los espectros de  $^{19}\text{F}$  fueron llevados a cabo con un desacoplamiento total de  $^1\text{H}$  y se expresan como  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Los espectros de  $^{13}\text{C}$  fueron llevados a cabo con un desacoplamiento total de  $^1\text{H}$  y se expresan como  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Los espectros de  $^{31}\text{P}$  fueron llevados a cabo con un desacoplamiento total de  $^1\text{H}$  y se expresan como  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

La asignación de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se llevó a cabo a través de la utilización de las siguientes técnicas bidimensionales: g-HMQC, g-HMBC, g-COSY y NOESY.

### C.1.4. DIFRACCIÓN DE RX

La determinación estructural para los compuestos de esta memoria mediante RX fue realizada por las Dras. Virginia Díez Gómez y Arancha Carbayo Martín de la Universidad de Burgos. Los equipos empleados fueron sendos difractómetros SMART APEX CCD (Bruker), del SCAI de la Universidad de Burgos y de la School of Chemistry de la Universidad de Bristol.

### C.1.5. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

El estudio electroquímico de las especies recogidas en esta memoria se realizó en un equipo EG&G VersaStat, utilizando una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó bola de platino; como electrodo auxiliar, hilo de platino; y como electrodo de referencia el saturado de calomelanos.

En todos los casos se utilizó una referencia interna ferroceno. Como electrolito soporte se utilizó la sal  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en concentración 0.1 M. Las disoluciones de los complejos se prepararon en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en una concentración  $10^{-4}\text{M}$ .

### **C.1.6. ICP-MS**

Los experimentos fueron realizado en un equipo Agilent 7500 i de la Universidad de Burgos.

### **C.1.7. FAB<sup>+</sup>**

Los experimentos fueron realizados por el Prof. Mariano Laguna de la Universidad de Zaragoza.

## C.2. PREPARACIÓN DE PRODUCTOS DE PARTIDA

Los productos de partida no comerciales fueron sintetizados según los métodos publicados: APFH,<sup>1</sup> APFMeH,<sup>1</sup> R-NNNH-R,<sup>1</sup> R-NHC(R')O,<sup>1</sup> R-NC(Me)N-R,<sup>2</sup> [Pd(APFH)Cl],<sup>3</sup> [Pd(APFMeH)I],<sup>3</sup> [Pd(APFH)(Ar-NNN-Ar)],<sup>4</sup> [{Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>},<sup>5</sup> [{Pd(R-NC(Me)N-R)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>}.<sup>3</sup>

Las disoluciones de NaOCH<sub>3</sub> en CH<sub>3</sub>OH y NaOCD<sub>3</sub> en CD<sub>3</sub>OD se prepararon disolviendo Na metal en CH<sub>3</sub>OH y NaOCD<sub>3</sub> respectivamente. Las disoluciones se valoraron para calcular su concentración exacta y se utilizó el volumen requerido en la estequiometría de cada reacción.

El resto de reactivos fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación.

---

<sup>1</sup> Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific and Technical, Essex, **1989**.

<sup>2</sup> Taylor, R.E.; Ehrhart, G.W. *J. Chem. Soc.* **34**, **1995**, 3190.

<sup>3</sup> Muñoz, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. **2001**.

<sup>4</sup> García-Herbosa, G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; García-Granda, S. *Organometallics*. **13**, **1994**, 1775.

<sup>5</sup> Cope, A.C.; Siekman, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 3272.

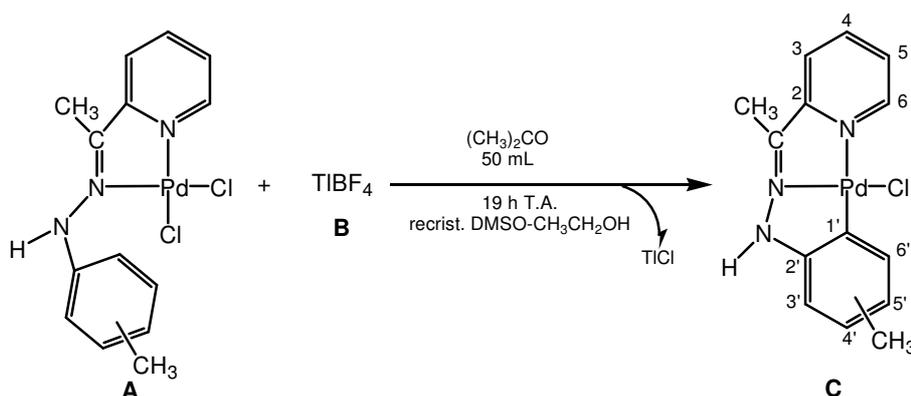
### C.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS, ANALÍTICOS Y ELECTROQUÍMICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

La síntesis de los complejos de este trabajo se recoge esquemáticamente por familias, con el fin de simplificar la lectura. En el esquema que aparece en cada apartado se nombran tanto los reactivos como el producto que nos interesa, asignándoles una letra a cada uno de ellos por orden alfabético. También se recoge en el esquema el disolvente utilizado, el tiempo de reacción, la temperatura y el sistema de disolventes utilizado para la recristalización del producto obtenido.

En cada tabla se pueden encontrar otros datos de interés, como por ejemplo: las cantidades necesarias, el rendimiento y el color que presentan los productos, entre otros.

Todos los derivados desprotonados del ligando APFH han sido preparados a partir de 10 mg del compuesto a desprotonar, a los que se les añadió, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, una disolución de NaOCD<sub>3</sub> en CD<sub>3</sub>OD hasta que se observó un cambio completo del color de la disolución, verificando en todos los casos la total desaparición de la señal de RMN de <sup>1</sup>H asignable al N-H. En ningún caso se especifica el rendimiento de la reacción ya que no fue posible aislar dichos complejos en estado sólido.

#### C.3.1. SÍNTESIS DE (1b) y (1c)



Compuesto	R	Reactivo A	Reactivo B	Producto C
(1b)	4'-Me	100 mg 0.248 mmol	72.4 mg 0.248 mmol	62.6 mg 79 % naranja
(1c)	5'-Me	87 mg 0.216 mmol	63 mg 0.216 mmol	58.5 mg 73.8 % naranja

### C.3.1.1. Datos espectroscópicos de (1b)

RMN de  $^1\text{H}$ : (399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta$  =

- 10.64 (s, 1H, N-H),  
 8.32 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.1$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  
 8.02 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.0$  Hz,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.0$  Hz,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.7$  Hz,  $\text{H}^4$ ),  
 7.68 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.0$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
 7.52 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 8.0$  Hz,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 5.1$  Hz,  $\text{H}^5$ ),  
 6.97 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{6'}) = 7.6$  Hz,  $\text{H}^{6'}$ ),  
 6.35 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ),  
 6.32 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 7.6$  Hz,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ),  
 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ).

RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (100.576 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta$  =

- 157.7 ( $\text{C}^2$ ),  
 155.57 ( $\text{C}^2$ ),  
 143.62 ( $\text{C=N}$ ),  
 140.25 ( $\text{C}^4$ ),  
 134.85 ( $\text{C}^6$ ),  
 133.97 ( $\text{C}^4$ ),  
 130.7 ( $\text{C}^1$ ),  
 125.48 ( $\text{C}^5$ ),  
 122.82 ( $\text{C}^3$ ),  
 119.81 ( $\text{C}^5$ ),  
 109.16 ( $\text{C}^3$ ),  
 20.93 ( $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ),  
 12.49 ( $\text{N=C-CH}_3$ ).

### C.3.1.2. Datos espectroscópicos de (1c)

RMN de  $^1\text{H}$ : (399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta$  =

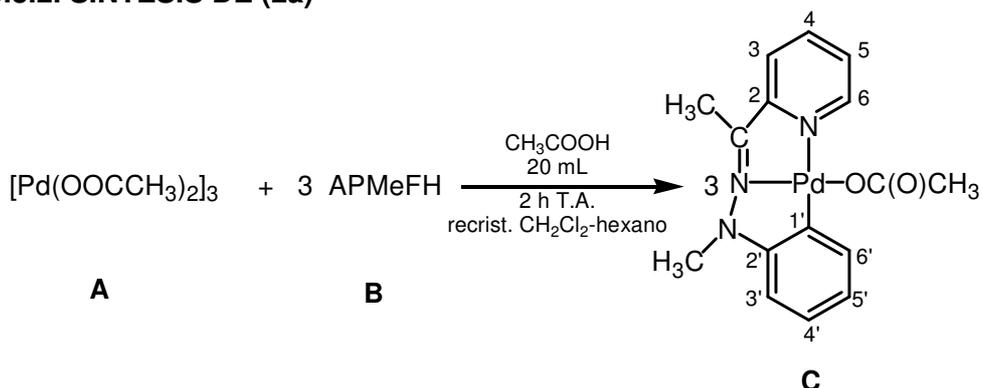
- 10.64 (s, 1H, N-H),  
 8.31 (dt, 1H,  $\text{H}^6$ ),  
 8.03 (td, 1H,  $\text{H}^4$ ),  
 7.68 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.9$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
 7.51 (t, 1H,  $\text{H}^5$ ),  
 6.94 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ),

6.65 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{4'}) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{4'}$ ),  
 6.40 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{3'}) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{3'}$ ),  
 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ ),  
 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$

158.46 ( $\text{C}^2$ ),  
 154.12 ( $\text{C}^2$ ),  
 148.96 ( $\text{C}^6$ ),  
 143.79 ( $\text{C}=\text{N}$ ),  
 141.01 ( $\text{C}^4$ ),  
 136.54 ( $\text{C}^6$ ),  
 135.2 ( $\text{C}^{1'}$ ),  
 128.22 ( $\text{C}^{5'}$ ),  
 126.1 ( $\text{C}^{4'}$ ,  $\text{C}^5$ ),  
 123.41 ( $\text{C}^3$ ),  
 108.74 ( $\text{C}^3$ ),  
 21.36 ( $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ),  
 13.10 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

### C.3.2. SÍNTESIS DE (2a)



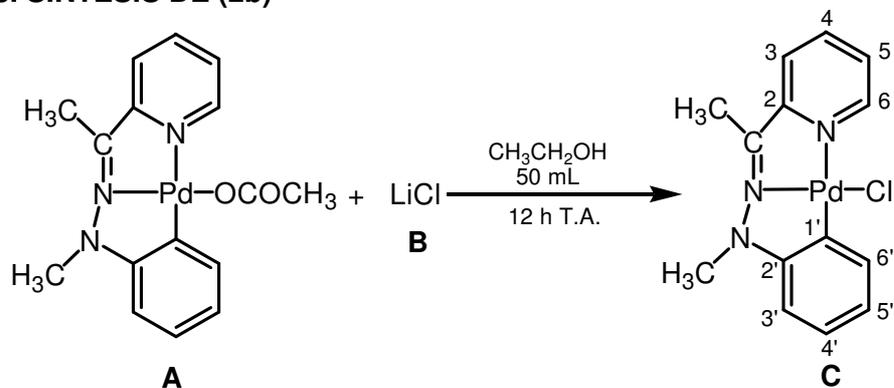
Compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Producto C
(2a)	20 mg 0.0297 mmol	20.2 mg 0.089 mmol	27 mg 80 % naranja

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$

8.55 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),  
 7.87 (td, 1H,  $\text{H}^4$ ),  
 7.49 (dt, 1H,  $\text{H}^3$ ),  
 7.44 (ddd, 1H,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 7.05 (dd, 1H,  $\text{H}^{6'}$ ),  
 7.01 (td, 1H,  $\text{H}^{4'}$ ),

6.81 (dt, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}) = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 6.49 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{3'}) = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{3'}$ ),  
 3.34 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N),  
 2.16 (s, 3H, OCOCH<sub>3</sub>).

### C.3.3. SÍNTESIS DE (2b)



Compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Producto C
(2b)	44 mg 0.113 mmol	4.8 mg 0.113 mmol	36.4 mg 88 % naranja

**Análisis calculados para C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>ClPd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 39.94; H, 3.58; N 9.32.  
**Experimentales:** C, 39.45; H, 3.39; N, 9.37.

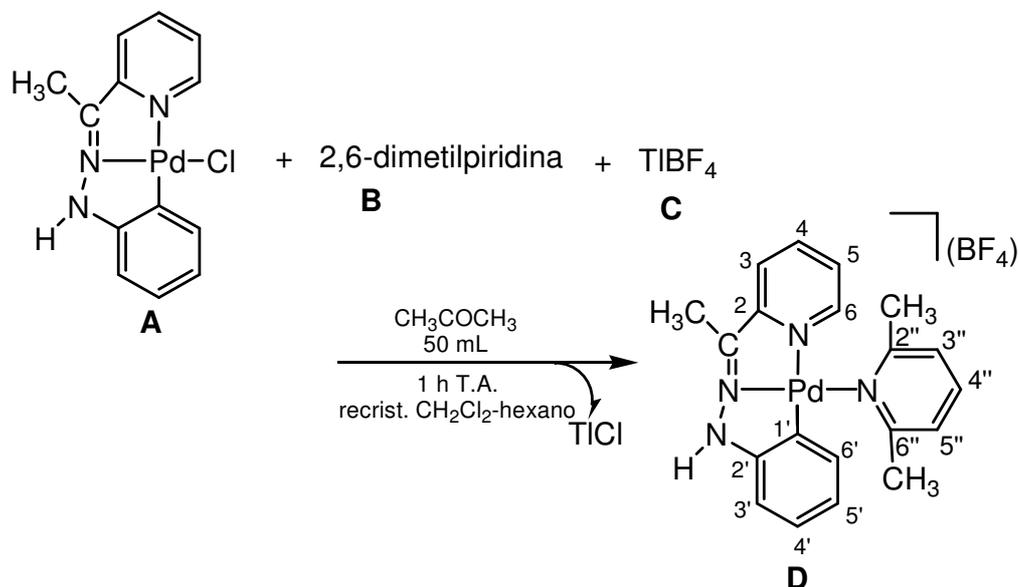
**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1594.68 (m); otras bandas: 1548.70 (d); 1564.95 (m); 1440.48 (f); 1269.90 (d); 1106.80 (m); 1015.02 (d); 780.19 (d); 1079.61 (d); 743.40 (m); 912.62 (m); 737.50 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 8.62 (d, 1H, H<sup>6</sup>),  
 7.9 (t, 1H, H<sup>4</sup>),  
 7.53-7.47 (m, 1H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>),  
 7.35 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{6'}) = 7.6 \text{ Hz}$ , H<sup>6'</sup>),  
 7.0 (t, 1H, H<sup>4'</sup>),  
 6.72 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}) = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 7.2 \text{ Hz}$ , H<sup>5'</sup>),  
 6.52 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{3'}) = 7.8 \text{ Hz}$ , H<sup>3'</sup>),  
 3.37 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.5 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =

149.25 (C<sup>5</sup>),  
 139.67 (C<sup>3</sup>),  
 135.54 (C<sup>6</sup>),  
 126.86 (C<sup>4'</sup>),  
 125.73 (C<sup>6</sup>),  
 123.57 (C<sup>4</sup>),  
 122.21 (C<sup>5</sup>),  
 112.52 (C<sup>3'</sup>),  
 47.00 (N-CH<sub>3</sub>),  
 17.47 (N=C-CH<sub>3</sub>).

### C.3.4. SÍNTESIS DE (3)



Compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
(3)	50 mg 0.142 mmol	10 µL 0.142 mmol	41.3 mg 0.142 mmol	22 mg 31 % naranja

**Análisis calculados para C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Pd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 42.35; H, 3.89; N, 9.41. **Experimentales:** C, 42.51; H, 3.65; N, 9.53.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν(C=N): 1599 (m), ν(BF<sub>4</sub>): 1077.98 (f); otras bandas: 3275.51 (d); 1581.08 (d); 1563.15 (d); 1472.39 (m); 1452.22 (f); 1381.63 (d); 1270.71 (d); 1239.33 (m); 1205.72 (d); 1172.1 (d); 1122.80 (m); 1108.24 (m); 1019.72 (m); 790.02 (d); 777.28 (m); 748.50 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ = 9.32 (s, 1H, N-H); 7.93 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.1, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.1, <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.1 Hz, H<sup>4</sup>),

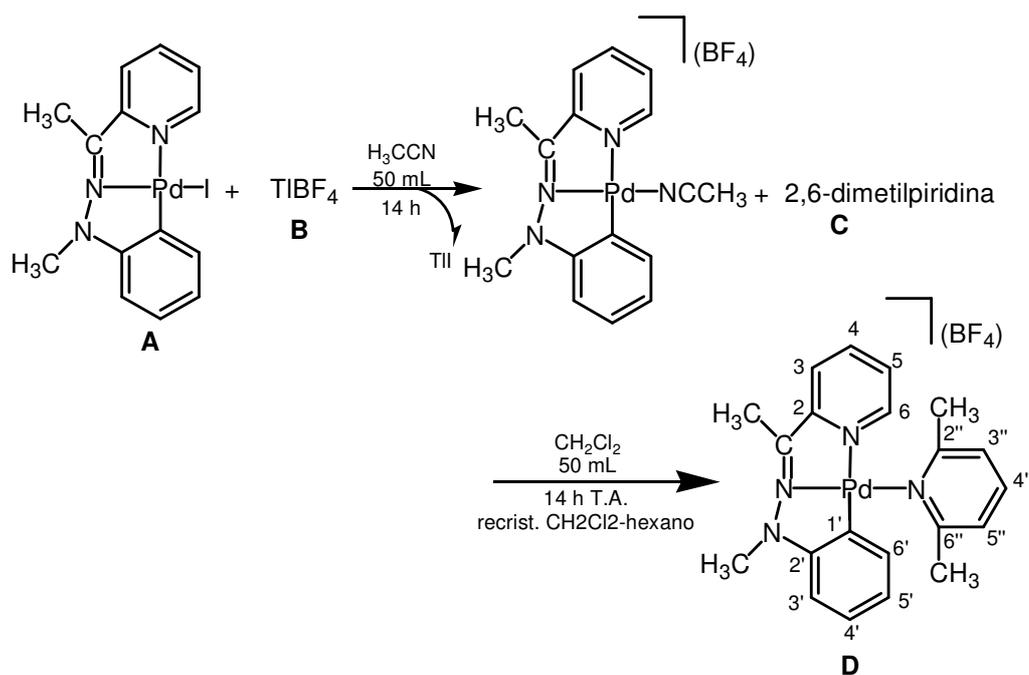
- 7.87 (t, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{3''}, \text{H}^{4''}) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^{5''}, \text{H}^{4''}) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{4''}$ ),  
 7.52 (dt, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^3) = 8.1 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^5, \text{H}^3) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^6, \text{H}^3) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 7.44 (dc, 1H,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.1 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^4, \text{H}^6) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^3, \text{H}^6) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 7.39 (d, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{4''}, \text{H}^{3''}) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{3''}$ ,  $\text{H}^{5''}$ ),  
 7.26 (ddd, 1H,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 8.1 \text{ Hz}$  y  ${}^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 5.1 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 6.93 (td, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{4'}) = 7.8 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{4'}) = 7.2 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^6', \text{H}^{4'}) = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{4'}$ ),  
 6.79 (dd, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{3'}) = 7.8 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{3'}) = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{3'}$ ),  
 6.42 (td, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^5) = 7.2 \text{ Hz}$  y  ${}^3J(\text{H}^6', \text{H}^5) = 7.7 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^{3'}, \text{H}^5) = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 5.76 (dd, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^6) = 7.7 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^{4'}, \text{H}^6) = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6'$ ),  
 3.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -2,6-dimetilpiridina),  
 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -C=N).

**RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 159.72 ( $\text{C}^{2''}$ ,  $\text{C}^{6''}$ ), 127.11 ( $\text{C}^{4'}$ ),  
 158.66 ( $\text{C}^2$ ), 125.90 ( $\text{C}^5$ ),  
 155.36 ( $\text{C}^2$ ), 123.83 ( $\text{C}^{3'}$ ,  $\text{C}^{5''}$ ),  
 148.89 ( $\text{C}^6$ ), 123.45 ( $\text{C}^3$ ),  
 144.38 ( $\text{CH}_3$ -C=N), 120.66 ( $\text{C}^5$ ),  
 140.98 ( $\text{C}^4$ ), 110.20 ( $\text{C}^3$ ),  
 139.94 ( $\text{C}^{4'}$ ), 27.87 ( $\text{CH}_3$ -2,6-dimetilpiridina),  
 132.40 ( $\text{C}^6$ ), 12.29 ( $\text{CH}_3$ -C=N),  
 132.36 ( $\text{C}^{1'}$ ),

**RMN de  ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 -151.41 (s, 4F,  $\text{BF}_4$ ).

### C.3.5. SÍNTESIS DE (4)

Compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
(4)	100 mg 0.22 mmol	63.7 mg 0.22 mmol	19.23 mL 0.17 mmol	77.5 mg 87 % naranja



**Análisis calculados para C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Pd:** C, 48.07; H, 4.42; N, 10.68.  
**Experimentales:** C, 47.50; H, 4.46; N, 10.61.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1596.41(m),  $\nu(\text{BF}_4)$ : 1059.47 (mf); otras bandas: 1581.54 (m); 1541.84 (m); 1468.30 (m); 1450.66 (m); 1440.36 (m); 769.75 (m); 750.69 (m); 733.01 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 8.11 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.1 y <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.8 Hz, H<sup>4</sup>),  
 7.98 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.1 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>3</sup>) = 0.9 Hz, H<sup>3</sup>),  
 7.9 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3''</sup>,H<sup>4''</sup>) = 7.8 Hz, H<sup>4''</sup>),  
 7.57-7.5 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>),  
 7.42 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>4''</sup>,H<sup>3''</sup>) = 7.8 Hz, H<sup>3''</sup>, H<sup>5''</sup>),  
 7.06 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 8 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.4 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 1.5 Hz, H<sup>4'</sup>),  
 6.62 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 8 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 1.1 Hz, H<sup>3'</sup>),  
 6.58 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.4 Hz y <sup>3</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.5 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 1.1 Hz, H<sup>5'</sup>),  
 5.81 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 7.5 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 1.5 Hz, H<sup>6'</sup>),  
 3.5 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 3.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-2,6-dimetilpiridina),  
 2.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

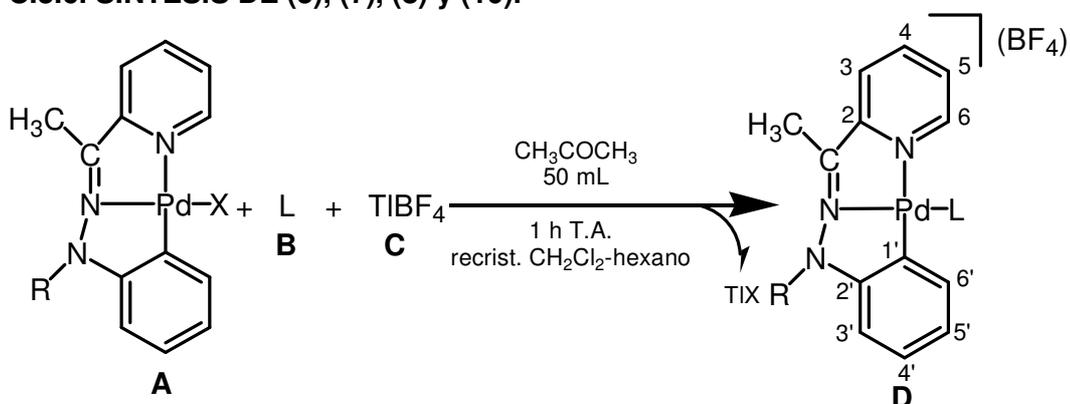
**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 161.86 (C<sup>2</sup>), 159.59 (C<sup>2''</sup>+C<sup>6''</sup>),

158.03 (C <sup>2</sup> ),	127.05 (C <sup>5'</sup> ),
156.84 (CH <sub>3</sub> -C=N),	126.08 (C <sup>3</sup> ),
148.7 (C <sup>6</sup> ),	123.98 (C <sup>3'</sup> +C <sup>5'</sup> ),
141.61 (C <sup>4</sup> ),	122.59 (C <sup>3'</sup> ),
140.08 (C <sup>4''</sup> ),	113.29 (C <sup>4'</sup> ),
136.28 (C <sup>1'</sup> ),	47.10 (N-CH <sub>3</sub> ),
132.43 (C <sup>6'</sup> ),	28.1 (CH <sub>3</sub> -2,6-dimetilpiridina),
128.19 (C <sup>5</sup> ),	18.04 (CH <sub>3</sub> -C=N).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**: (376.279 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ = -153.702 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

**CV**: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>0</sup><sub>1(ox)</sub> = 1.235 V; E<sub>p</sub> = -1.265 V.

### C.3.6. SÍNTESIS DE (5), (7), (8) y (10).



	R	L	X	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
<b>(5)</b>	H	PMe <sub>2</sub> Ph	Cl	40 mg 0.114 mmol	0.017 mL 0.114 mmol	33.2 mg 0.114 mmol	47.3 mg 76.6 % naranja
<b>(7)</b>	Me	PMe <sub>2</sub> Ph	I	40 mg 0.088 mmol	0.012 mL 0.088 mmol	25.7 mg 0.088 mmol	36 mg 73.5 % naranja
<b>(8)</b>	H	PMePh <sub>2</sub>	Cl	30 mg 0.085 mmol	0.016 mL 0.085 mmol	24.8 mg 0.085 mmol	42 mg 81 % naranja
<b>(10)</b>	Me	PMePh <sub>2</sub>	I	40 mg 0.088 mmol	0.012 mL 0.088 mmol	25.7 mg 0.088 mmol	42 mg 75.3 % naranja

### C.3.6.1. Datos espectroscópicos de (5)

**Análisis calculados para C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>PPd 1.75CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> :** C, 39.59; H, 3.87; N 6.1. **Experimentales:** C, 39.31; H, 3.51; N, 6.72.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$ (C=N): 1568.93 (m);  $\nu$ (N-H): 3285.44 (m);  $\nu$ (BF<sub>4</sub>): 1079.61 (mf); otras bandas: 3052.43 (d); 1600 (f); 1452.43 (f); 1262.14 (m); 1238.83 (m); 1211.65 (m); 1017.48 (f); 955.34 (m) 912.62 (m); 745.63 (m); 695.15 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 9.3 (s, 1H, N-H),  
 7.78-7.87 (m, 3H, H<sup>4</sup>, H<sup>o</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 7.49-7.59 (m, 3H, H<sup>m</sup><sub>P-Ph</sub>, H<sup>p</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 7.37 (d, 1H, H<sup>3</sup>),  
 7.22 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>6</sup>) = 5.3 Hz, H<sup>6</sup>),  
 7.06 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>) = 5.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>5</sup>) = 5.3 Hz, H<sup>5</sup>),  
 6.92 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.3 Hz, H<sup>4</sup>),  
 6.77 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 7.3 Hz, H<sup>3</sup>),  
 6.62 (d, 1H, H<sup>6</sup>),  
 6.52 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>) = 7.3 Hz, H<sup>5</sup>),  
 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N),  
 2.00 (d, 6H, <sup>2</sup>J(P,H) = 9.8 Hz, P-CH<sub>3</sub>)

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 159.60 (C<sup>2</sup>),  
 156.28 (C<sup>2</sup>),  
 143.50 (C=N),  
 135.90-135.81 (C<sup>6</sup>,  
 C<sup>6</sup>),  
 133.23-132.11 (C<sup>o</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 131.97 (C<sup>o</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 131.36 (C<sup>1</sup>),  
 131.02-131.091 (C-P),  
 129.65-129.55 (C<sup>m</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 127.49 (C<sup>4</sup>),  
 125.23 (C<sup>5</sup>),  
 123.27 (C<sup>3</sup>),  
 120.89-120.94 (C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>),  
 111.27 (C<sup>3</sup>),  
 15.05-14.73 (P-CH<sub>3</sub>),  
 12.24 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}:** (376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 -151.35 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}:** (161.899 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 5.53 (s, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)

### C.3.6.2. Datos espectroscópicos de (7)

**Análisis calculados para  $C_{22}H_{25}N_3BF_4PPd \cdot 0.5CH_2Cl_2$ :** C, 45.18; H, 4.38; N 7.03. **Experimentales:** C, 45.05; H, 4.347; N, 7.16.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(BF_4)$  1052.43 (mf); otras bandas: 1603.88 (d) 1460.25 (d); 1440.8 (d); 1087.38 (f); (f); 912.62 (d); 757.28 (d).

**RMN de  $^1H$ :** (399.941 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 8.04 (td, 1H,  $H^4$ ),  
 7.59 (m, 3H,  $H^3$ ,  $H^m_{P-Ph}$ ),  
 7.84-7.92 (m, 4H,  $H^6$ ,  $H^o_{P-Ph}$ ,  $H^p_{P-Ph}$ ),  
 7.38 (ddd, 1H,  $H^5$ ),  
 7.08 (m, 1H,  $H^6$ ),  
 6.64-6.69 (m, 3H,  $H^3$ ,  $H^4$ ,  $H^5$ ),  
 3.49 (s, 3H, N- $CH_3$ ),  
 2.72 (s, 3H,  $CH_3$ -C=N),  
 2.03 (d, 6H,  $^2J(P,H) = 9.8$  Hz, P- $CH_3$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ :** (100.576 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 163 ( $C^2$ ), 131.33 (C-P),  
 159 ( $C^2$ ), 129.78-129.68 ( $C^o_{P-Ph}$ ),  
 157 (C=N), 127.72 ( $C^5$ ),  
 151.04 ( $C^6$ ), 127.37 ( $C^6$ ),  
 141.34 ( $C^4$ ), 126.02 ( $C^3$ ),  
 136.09 ( $C^1$ ), 122.70 ( $C^5$ ),  
 135.99 ( $C^4$ ), 114.37 ( $C^3$ ),  
 132.31-139.19 47.44 (N- $CH_3$ ),  
 ( $C^m_{P-Ph}$ ), 18.02 (N=C- $CH_3$ ),  
 132.11 ( $C^o_{P-Ph}$ ), 15.38-15.07 (P- $CH_3$ ).

**RMN de  $^{19}F\{^1H\}$ :** (376.279 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 -153.41 (s, 4F,  $BF_4$ ).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ :** (161.899 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 5.79 (s, P $CH_3(C_6H_5)_2$ )

### C.3.6.3. Datos espectroscópicos de (8)

**Análisis calculados para  $C_{26}H_{25}N_3BF_4PPd$  :** C, 51.73; H, 4.17; N 6.96.  
**Experimentales:** C, 51.24; H, 4.03; N, 7.32.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(BF_4)$ :  $\nu(N-H)$ : 3293.2 (m); 1071.84 (mf);  $\nu(C=N)$ :  
 1565.05 (m); otras bandas: 3056.31 (d); 1600.0 (f); 1452.43 (f);

1266.02 (m); 1242.72 (m); 1207.77 (m); 1168.93 (d); 893.2 (d);  
749.51 (m); 699.03 (m); 516.5 (m).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

10.03 (s, 1H, N-H),  
7.72-7.67 (m, 5H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^m_{\text{P-Ph}}$ ),  
7.60-7.56 (m, 2H,  $\text{H}^p_{\text{P-Ph}}$ ),  
7.52-7.48 (m, 4H,  $\text{H}^o_{\text{P-Ph}}$ ),  
7.35 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.1$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
6.93-6.86 (m, 2H,  $\text{H}^{4'}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ),  
6.72 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7.1$  Hz,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7.1$  Hz,  $\text{H}^4$ ),  
6.33-6.32 (m, 2H,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{6'}$ ),  
5.99 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),  
2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ),  
2.37 (d, 3H,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 9.5$  Hz,  $\text{P-CH}_3$ )

(399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$

13.31 (s, 1H, N-H),  
8.00 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.9$  Hz,  $\text{H}^4$ ),  
7.93-7.88 (m, 4H,  $\text{H}^o_{\text{P-Ph}}$ ),  
7.80 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.4$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
7.70-7.65 (m, 2H,  $\text{H}^p_{\text{P-Ph}}$ ),  
7.66-7.58 (m, 4H,  $\text{H}^m_{\text{P-Ph}}$ ),  
7.02 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.2$  Hz,  $\text{H}^5$ ),  
6.91 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{4'}) = 7.6$  Hz,  $^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{4'}) = 7.6$  Hz,  $\text{H}^{4'}$ ),  
6.73 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{3'}) = 7.6$  Hz,  $\text{H}^{3'}$ ),  
6.45 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{6'}) = 7.3$  Hz,  $\text{H}^{6'}$ ),  
6.36 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}) = 7.6$  Hz,  $^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 7.3$  Hz,  $\text{H}^{5'}$ ),  
6.26 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.1$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  
2.55 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ,  $\text{P-CH}_3$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

159.79 ( $\text{C=N}$ ),	129.9 ( $\text{C-P}$ ),
156.72 ( $\text{C}^{2'}$ ),	129.68-129.58 ( $\text{C}^o_{\text{P-Ph}}$ ),
150.17 ( $\text{C}^3$ ),	127.29 ( $\text{C}^{6'}$ ),
143.44 ( $\text{C}^2$ ),	124.57 ( $\text{C}^4$ ),
140.44 ( $\text{C}^5$ ),	123.05 ( $\text{C}^{6'}$ ),
136.55 ( $\text{C}^4$ ),	120.64 ( $\text{C}^5$ ),
133.53-133.42 ( $\text{C}^m_{\text{P-Ph}}$ ),	111.51 ( $\text{C}^3$ ),
	47.44 ( $\text{N-CH}_3$ ),
132.13 ( $\text{C}^o_{\text{P-Ph}}$ ),	13.85-13.52 ( $\text{P-CH}_3$ ),
130.4 ( $\text{C}^{1'}$ ),	12.69 ( $\text{N=C-CH}_3$ ).

(100.576 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$

159.66 ( $\text{C}^2$ ),	150.41 ( $\text{C}^6$ ),
156.81 ( $\text{C}^2$ ),	144.77 ( $\text{C=N}$ ),

141.18 (C <sup>3</sup> ),	129.66-129.55 (C <sup>m</sup> <sub>P-Ph</sub> ),
136.97 (C <sup>6</sup> ),	126.99 (C <sup>4'</sup> ),
133.67-133.57 (C <sup>o</sup> <sub>P-Ph</sub> ),	125.21 (C <sup>4</sup> ),
132.12 (C <sup>o</sup> <sub>P-Ph</sub> ),	123.98 (C <sup>5</sup> ),
131.76 (C <sup>1'</sup> ),	120.56 (C <sup>5</sup> ),
130.87-130.37 (C-P),	110.57 (C <sup>3'</sup> ),
	12.23-11.99 (P-CH <sub>3</sub> , N=C-CH <sub>3</sub> ).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**: (376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ = -151.66 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).  
(376.279 MHz, CD<sub>3</sub>CO CD<sub>3</sub>, T.A.): δ = -151.89 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}**: (161.899 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ = 23.03 (s, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)  
(161.899 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ = 22.33 (s, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)

#### C.3.6.4. Datos espectroscópicos de (10)

**Análisis calculados para C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>PPd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** : C, 47.86; H, 4.16; N 5.98. **Experimentales**: C, 47.99; H, 4.08; N, 6.34.

**IR**: (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν(BF<sub>4</sub>) 1050.36(mf); otras bandas: 1603.41 (d); 1439.54 (d); 753.34 (d); 512.56 (d); 461.45 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H**: (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
7.99-7.92 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>),  
7.73-7.68 (m, 4H, H<sup>o</sup><sub>P-Ph</sub>),  
7.64-7.60 (m, 2H, H<sup>o</sup><sub>P-Ph</sub>),  
7.55-7.51 (m, 4H, H<sup>m</sup><sub>P-Ph</sub>),  
7.05 (std, 1H, H<sup>4'</sup>),  
6.91 (td, 1H, H<sup>5</sup>),  
6.68 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>, H<sup>3'</sup>) = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5'</sup>, H<sup>3'</sup>) = 1.4 Hz, H<sup>3'</sup>),  
6.51 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>, H<sup>5</sup>) = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6'</sup>, H<sup>5</sup>) = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>3'</sup>, H<sup>5</sup>) = 1.4 Hz, H<sup>5</sup>),  
6.43 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>, H<sup>6'</sup>) = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4'</sup>, H<sup>6'</sup>) = 1.3 Hz, H<sup>6'</sup>),  
6.1 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>) = 5.3 Hz, H<sup>6</sup>),  
3.52 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
2.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N),  
2.37 (d, 6H, <sup>2</sup>J(P, H) = 9.8 Hz, P-CH<sub>3</sub>)

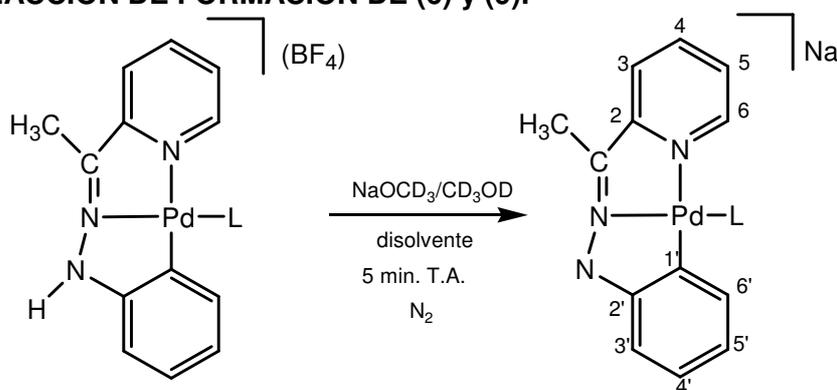
**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}**: (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =

163.1 (C <sup>2'</sup> ),	130.21 (C-P),
159.28 (C=N),	129.89-129.78 (C <sup>m</sup> <sub>P-Ph</sub> ),
157.33 (C <sup>2</sup> ),	127.35 (C <sup>4'</sup> ),
149.6 (C <sup>6</sup> ),	126.61 (C <sup>5</sup> ),
141.46 (C <sup>4</sup> ),	126.29 (C <sup>3</sup> ),
136.6 (C <sup>6'</sup> ),	122.48 (C <sup>5</sup> ),
135.56 (C <sup>1</sup> ),	114.36 (C <sup>3'</sup> ),
133.55-133.43 (C <sup>o</sup> <sub>P-Ph</sub> ),	47.44 (N-CH <sub>3</sub> ),
Ph),	18.05 (N=C-CH <sub>3</sub> ),
132.3 (C <sup>p</sup> <sub>P-Ph</sub> ),	14.32-13.99 (P-CH <sub>3</sub> ),

RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}: (376.279 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ = -153.70 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: (161.899 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ = 22.94 (s, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)

### C.3.7. REACCIÓN DE FORMACIÓN DE (6) y (9).



Compuesto	L	Disolvente
(6)	PMe <sub>2</sub> Ph	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>
(9)	PMePh <sub>2</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

#### C.3.7.1. Datos espectroscópicos de (6)

RMN de <sup>1</sup>H: (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ =  
 8.15-8.20 (m, 2H, H<sup>o</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 7.77-7.84 (m, 3H, H<sup>m</sup><sub>P-Ph</sub>, H<sup>p</sup><sub>P-Ph</sub>),  
 6.67 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.1 Hz, H<sup>4</sup>),  
 7.27 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>6</sup>) = 7.1 Hz, H<sup>6</sup>),  
 7.11 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, H<sup>3</sup>),  
 7.00 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.3 Hz, H<sup>4'</sup>),

6.94 (d, 1H,  $^3J(H^{4'}, H^{3'}) = 7.3$  Hz,  $H^{3'}$ ),  
 6.70 (t, 1H,  $^3J(H^4, H^5) = 7.1$  Hz,  $^3J(H^6, H^5) = 7.1$  Hz,  $H^5$ ),  
 6.64 (d, 1H,  $^3J(H^{5'}, H^{6'}) = 7.3$  Hz,  $H^{6'}$ ),  
 6.39 (t, 1H,  $^3J(H^{4'}, H^{5'}) = 7.3$  Hz,  $^3J(H^{6'}, H^{5'}) = 7.3$  Hz,  $H^{5'}$ ),  
 2.40 (s, 3H,  $CH_3-C=N$ ),  
 2.17 (d, 6H,  $^2J(P, H) = 8.5$  Hz, P- $CH_3$ ).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ :** (161.899 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 2.93 (s,  $PCH_3(C_6H_5)_2$ )

### C.3.7.2. Datos espectroscópicos de (9)

**RMN de  $^1H$ :** (399.941 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T.A.):  $\delta =$

8.63-8.67 (m, 4H,  $H^p_{P-Ph}$ ),  
 8.42-8.49 (m, 6H,  $H^o_{P-Ph}$ ,  $H^m_{P-Ph}$ ),  
 8.2 (t, 1H,  $^3J(H^3, H^4) = 8.3$  Hz,  $H^4$ ),  
 7.69 (d, 1H,  $^3J(H^4, H^3) = 8.3$  Hz,  $H^3$ ),  
 7.58-7.61 (m, 2H,  $H^3$ ,  $H^4$ ),  
 6.98-7.03 (m, 2H,  $H^5$ ,  $H^6$ ),  
 6.89 (t, 1H,  $H^5$ ),  
 6.71 (d, 1H,  $H^6$ ),  
 3.23 (d, 3H,  $^2J(P, H) = 8.4$  Hz, P- $CH_3$ ),  
 3.05 (s, 3H,  $CH_3-C=N$ ).

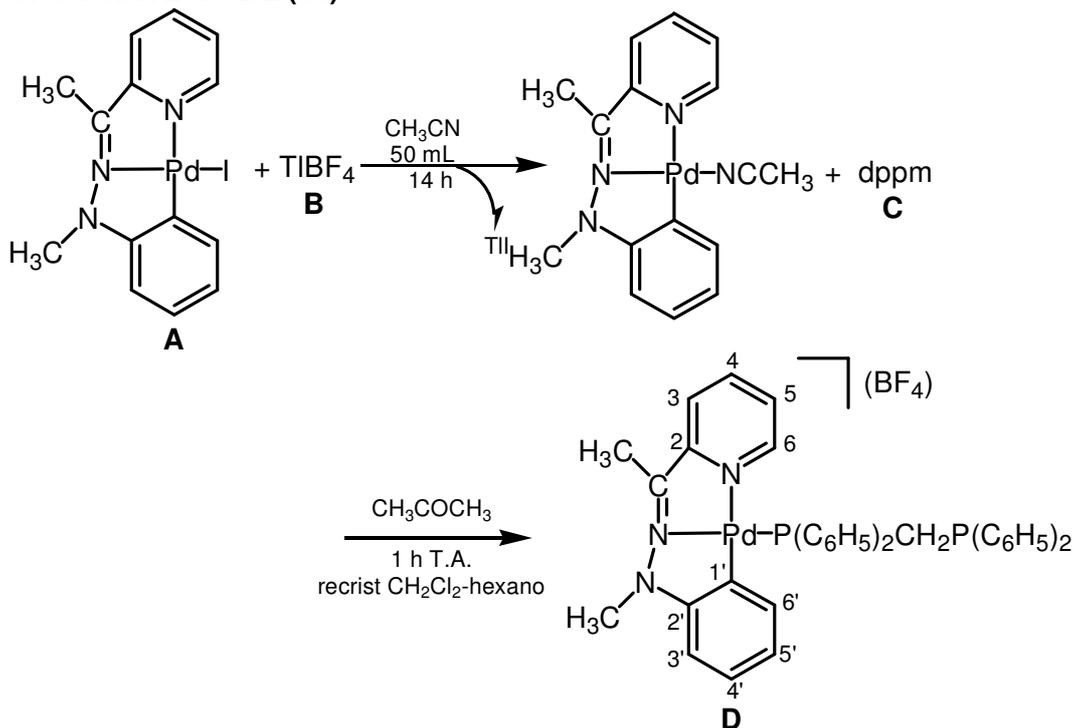
(399.941 MHz,  $CD_3COCD_3$ , T.A.):  $\delta =$

7.78-7.74 (m, 4H,  $H^m_{P-Ph}$ ),  
 7.56-7.49 (m, 6H,  $H^o_{P-Ph}$ ,  $H^p_{P-Ph}$ ),  
 7.25 (t, 1H,  $^3J(H^3, H^4) = 8.4$  Hz,  $^3J(H^5, H^4) = 8.4$  Hz,  $H^4$ ),  
 6.70 (d, 1H,  $^3J(H^4, H^3) = 8.4$  Hz,  $H^3$ ),  
 6.59 (dd, 1H,  $^3J(H^{4'}, H^{3'}) = 6.8$  Hz,  $H^{3'}$ ),  
 6.53 (td, 1H,  $^3J(H^{3'}, H^{4'}) = 6.8$  Hz,  $^3J(H^{5'}, H^{4'}) = 6.8$  Hz,  $H^{4'}$ ),  
 6.00-5.94 (m, 2H,  $H^5$ ,  $H^6$ ),  
 5.81 (t, 1H,  $^3J(H^{4'}, H^{5'}) = 6.8$  Hz,  $^3J(H^{6'}, H^{5'}) = 6.8$  Hz,  $H^{5'}$ ),  
 5.72 (d, 1H,  $^3J(H^5, H^6) = 5.3$  Hz,  $H^6$ ),  
 2.32-2.31 (m, 6H,  $CH_3-C=N$ , P- $CH_3$ ).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ :** (161.899 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 21.03 (m,  $PCH_3(C_6H_5)_2$ ).

(161.899 MHz,  $CD_3COCD_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 20.87 (m,  $PCH_3(C_6H_5)_2$ ).

C.3.8. SÍNTESIS DE (11)



Compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
(11)	50 mg 0.109 mmol	31.8 mg 0.109 mmol	37.7 mg 0.981 mmol	31 mg 40 % naranja

**Análisis calculados para  $C_{39}H_{36}N_3BF_4P_2Pd \cdot 1/2CH_2Cl_2$ :** C, 56.19; H, 4.42; N, 4.20. **Experimentales:** C, 56.63; H, 4.68; N, 4.65.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(C=N)$ : 1597.70 (d);  $\nu(BF_4)$ : 1057.35 (mf); otras bandas: 3048.82 (d); 1455.28 (d); 1434.21 (M); 1159.31 (d); 1085.15 (M); 779.25 (d); 745.54 (d); 694.98 (d); 520.54 (d).

**RMN de  $^1H$ :** (399.941 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T.A.):  $\delta$  =  
 7.97 (td, 1H,  $^3J(H^{3'},H^{4'}) = 7.8$  Hz,  $^3J(H^{5'},H^{4'}) = 7.8$  Hz,  $^4J(H^{6'},H^{4'}) = 8.0$  Hz,  $H^{4'}$ ),  
 7.77 (d, 1H,  $^3J(H^{4'},H^{3'}) = 7.8$  Hz,  $H^{3'}$ ),  
 7.62 (t, 8H,  $H^{o_{P-Ph}}$ ),  
 7.36 (t, 4H,  $^3J(H^{m_{P-Ph}},H^{p_{P-Ph}}) = 6.3$  Hz,  $H^{p_{P-Ph}}$ ),  
 7.28 (t, 8H,  $^3J(H^{o_{P-Ph}},H^{m_{P-Ph}}) = 6.3$  Hz,  $^3J(H^{p_{P-Ph}},H^{m_{P-Ph}}) = 6.3$  Hz,  $H^{m_{P-Ph}}$ ),

- 7.03 (ddd, 1H,  $^3J(H^{4'},H^{5'}) = 7.8$  Hz,  $^3J(H^{6'},H^{5'}) = 4.9$  Hz,  $^4J(H^{3'},H^{5'}) = 1.1$  Hz,  $H^{5'}$ ),  
 6.94 (td, 1H,  $^3J(H^3,H^4) = 8.2$  Hz,  $^3J(H^5,H^4) = 8.2$  Hz,  $^4J(H^6,H^4) = 1.3$  Hz,  $H^4$ ),  
 6.66 (d, 1H,  $^3J(H^{5'},H^{6'}) = 4.9$  Hz,  $H^{6'}$ ),  
 6.55 (dd, 1H,  $^3J(H^4,H^3) = 8.2$  Hz,  $^4J(H^5,H^3) = 1.3$  Hz,  $H^3$ ),  
 6.32 (td, 1H,  $^3J(H^4,H^5) = 8.2$  Hz,  $^3J(H^6,H^5) = 8.2$  Hz,  $^4J(H^3,H^5) = 1.3$  Hz,  $H^5$ ),  
 6.11 (d, 1H,  $^3J(H^5,H^6) = 8.2$  Hz,  $^4J(H^4,H^6) = 1.3$  Hz,  $H^6$ ),  
 3.53 (t, 2H, P-CH<sub>2</sub>),  
 3.62 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

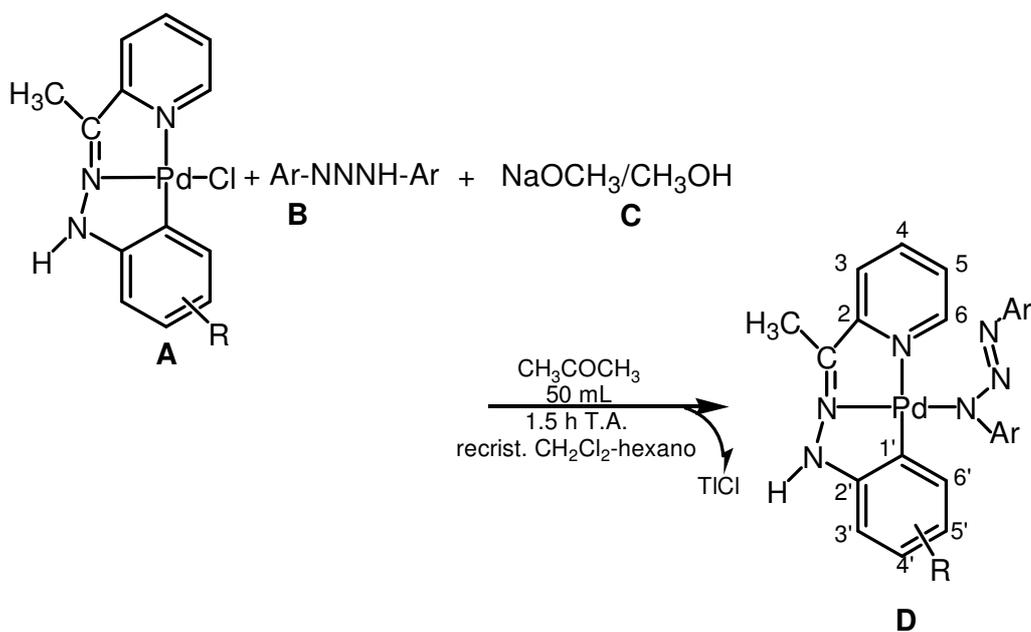
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta =$

162.34 (C <sup>2</sup> ),	129.19-129.10 (C <sup>m</sup> <sub>P-Ph</sub> ),
159.07 (C <sup>2</sup> ),	126.70 (C <sup>4</sup> ),
154.82 (C=N),	126.60 (C <sup>5</sup> ),
150.67 (C <sup>6</sup> ),	125.19 (C <sup>3</sup> ),
141.01 (C <sup>4</sup> ),	121.98 (C <sup>5</sup> ),
136.69 (C <sup>6</sup> ),	113.80 (C <sup>3</sup> ),
135.97 (C <sup>1</sup> ),	47.22 (N-CH <sub>3</sub> ),
133.47-133.30 (C <sup>o</sup> <sub>P-Ph</sub> ),	24.55 (P-CH <sub>2</sub> ),
	17.99 (N=C-CH <sub>3</sub> ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta =$   
 -153.10 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :** (161.899 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta =$   
 -23.64 (s, P)  
 26.28 (s, P).

C.3.9. SÍNTESIS DE (12), (13b), (13c), (16), (17), (20a), (20b) y (20c).



Com	R	Ar	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
(12)	H	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	40 mg 0.114 mmol	29.2 mg 0.114 mmol	0.52 mL 0.114 mmol	50 mg 79 % marrón
(13b)	5'-Me	<i>p</i> -Tol	29.5 mg 0.081 mmol	18.2 mg 0.081 mmol	0.915 mL 0.081 mmol	30 mg 67 % marrón
(13c)	5'-NO <sub>2</sub>	<i>p</i> -Tol	50 mg 0.126 mmol	28.34 mg 0.126 mmol	1.43 mL 0.126 mmol	58.3 mg 79 % negro
(16)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	25 mg 0.071 mmol	14 mg 0.071 mmol	0.32 mL 0.071 mmol	25 mg 69.4 % marrón
(17)	H	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50 mg 0.14 mmol	50 mg 0.14 mmol	0.64 mL 0.14 mmol	54 mg 70 % naranja
(20a)	H	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -	50 mg 0.14 mmol	52.8 mg 0.14 mmol	1.6 mL 0.14 mmol	66.5 mg 65 % marrón
20b	4'-Me	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -	54.7 mg 0.15 mmol	56.2 mg 0.15 mmol	1.7 mL 0.15 mmol	88 mg 83 % naranja
20c	5'-Me	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -	25 mg 0.068 mmol	25.6 mg 0.068 mmol	0.77 mL 0.068 mmol	49 mg 80 % marrón

### C.3.9.1. Datos espectroscópicos de (12)

**Análisis calculados para  $C_{27}H_{26}N_6O_2Pd \cdot 1.5CH_2Cl_2$ :** C, 48.88; H, 4.17; N 12.00. **Experimentales:** C, 49.22; H, 4.03; N, 12.59.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(N-H)$ : 3048.54 (d);  $\nu(C=N)$ : 1502.91 (f);  $\nu(NNN)$ : 1359.22 (m); otras bandas: 1596.12 (m); 1444.66 (m); 1238.83 (f); 1203.88 (f); 1036.89 (m); 838.83 (m).

**RMN de  $^1H$ :** (399.941 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 13.21 (s, 1H, N-H),  
 8.047 (d, 2H,  $^3J_{AB} = 8.9$  Hz,  $H_{B2}+H_{B2'}$ ),  
 7.66 (d, 2H,  $^3J_{AB} = 8.2$  Hz,  $H_{B1}+H_{B1'}$ ,  $H^6$ ),  
 7.47 (td, 1H,  $^3J(H^3,H^4) = 7.9$  Hz,  $^3J(H^5,H^4) = 7.9$  Hz,  $^4J(H^6,H^4) = 1.8$  Hz,  $H^4$ ),  
 7.88-7.95 (m, 3H,  $H_{A1}+H_{A1'}$ ,  $H^5$ ),  
 6.84 (d, 1H,  $^3J_{AB} = 8.9$  Hz,  $H_{A2}+H_{A2'}$ ),  
 6.53 (d, 1H,  $^3J(H^4,H^3) = 7.9$  Hz,  $H^3$ ),  
 6.51 (d, 1H,  $J(H^5,H^6) = 7.5$  Hz,  $H^6$ ),  
 6.16 (td, 1H,  $^3J(H^4',H^5) = 7.5$  Hz,  $^3J(H^6',H^5) = 7.5$  Hz,  $H^5$ ),  
 6.01 (d, 1H,  $^3J(H^4',H^3) = 6.6$  Hz,  $H^3$ ),  
 5.95 (t, 1H,  $^3J(H^3',H^4) = 6.6$  Hz,  $H^4$ ),  
 3.81 (s, 3H,  $OCH_3$  1),  
 3.81 (s, 3H,  $OCH_3$  2),  
 1.92 (s, 3H,  $CH_3-C=N$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ :** (100.576 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 158.15 ( $C^2$ ),  
 157.11 ( $C^2$ ),  
 155.9 ( $C_1-O$ ),  
 155.42 ( $C_2-O$ ),  
 149.38 ( $C^6$ ),  
 147.49 ( $C_1-N$ ),  
 146.25 ( $C_2-N$ ),  
 145.1 ( $C=N$ ),  
 138.4 ( $C^4$ ),  
 136.54 ( $C^6$ ),  
 136.05 ( $C^1$ ),  
 125.42 ( $C^3$ ),  
 124.31 ( $C^5$ ),  
 122.76 ( $C^3$ ),  
 121.53 ( $C_{BB' 2}$ ),  
 120.31 ( $C_{BB' 1}$ ),  
 119.26 ( $C^5$ ),  
 114.68 ( $C_{AA' 1-2}$ ),  
 108.78 ( $C^4$ ),  
 55.72 (O- $CH_3$ ),  
 14.33 (N=C- $CH_3$ ).

### C.3.9.2. Datos espectroscópicos de (13b)

**Análisis calculados para  $C_{28}H_{28}N_6Pd \cdot 0.6CH_2Cl_2$ :** C, 56.69; H, 4.86; N 13.87. **Experimentales:** C, 56.71; H, 4.71; N, 14.07.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1591.16 (m),  $\nu(\text{NNN})$ : 1348.98 (f); otras bandas: 1557.10 (d); 1504.13 (f); 1454.93 (f); 1318.71 (f); 1278.98 (f); 1201.40 (f); 1165.46 (m); 1106.80 (d); 813.54 (d); 766.24 (d).

### C.3.9.3. Datos espectroscópicos de (13c)

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1593.17 (m),  $\nu(\text{NNN})$ : 1338.69 (f); otras bandas: 1562.45 (d); 1521.48 (m); 1449.79 (m); 1316.49 (m); 1219.19 (m); 1157.44 (f); 1066.82 (f); 1015.04 (d).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 12.23 (s, 1H, N-H),  
 8.1 (dt, 1H,  $\text{H}^6$ ),  
 7.77 (td, 1H,  $\text{H}^4$ ),  
 7.5-7.47 (m, 2H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 7.41-7.08 (m, 10 H,  $\text{H}_A+\text{H}_{A'}$ ,  $\text{H}_B+\text{H}_{B'}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 6.26 (d, 1H,  $\text{H}^{3'}$ ),  
 2.29 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  
 2.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ ).

### C.3.9.4. Datos espectroscópicos de (16)

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1590.23 (m);  $\nu(\text{NNN})$ : 1345.78 (f); otras bandas: 1442.64 (m); 1313.49 (f); 1201.25 (f); 1164.35 (m); 766.15 (m); 749.23 (m); 693.88 (m).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 13.00 (s, 1H, N-H),  
 8.17 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^m, \text{H}^o) = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^o_{\text{Ph-1}}$ ),  
 7.76 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^m, \text{H}^o) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^o_{\text{Ph-2}}$ ),  
 7.7 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 7.49 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.00 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 7.45 (t, 2H,  $^3J_{\text{AB}}(\text{H}^o, \text{H}^m) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AB}}(\text{H}^o, \text{H}^m) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^m_{\text{Ph-2}}$ ),  
 7.28 (t, 2H,  $^3J_{\text{AB}}(\text{H}^o, \text{H}^m) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AB}}(\text{H}^o, \text{H}^m) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^m_{\text{Ph-1}}$ ),  
 7.07 (t, 1H,  $^3J_{\text{AB}}(\text{H}^m, \text{H}^o) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^o_{\text{Ph-2}}$ ),  
 6.94-7.01 (m, 2H,  $\text{H}^o_{\text{Ph-1}}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 6.68 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 6.52 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 6.17 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 6.05 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 6.17 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 1.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$

158.16 ( $\text{C}^2$ ),	128.69 ( $\text{C}^m_{\text{Ph-1}}$ ),
156.99 ( $\text{C}^2$ ),	125.49 ( $\text{C}^4$ ),
153.55 ( $\text{C}_{\text{Ph-2-N}}$ ),	124.45 ( $\text{C}^5$ ),
152.28 ( $\text{C}_{\text{Ph-1-N}}$ ),	123.23 ( $\text{C}^p_{\text{Ph-2}}$ ),
149.44 ( $\text{C}^6$ ),	122.61 ( $\text{C}^3$ , $\text{C}^p_{\text{Ph-1}}$ ),
145.23 ( $\text{C}=\text{N}$ ),	121.06 ( $\text{C}^o_{\text{Ph-1}}$ ),
138.47 ( $\text{C}^4$ ),	119.85 ( $\text{C}^o_{\text{Ph-2}}$ ),
136.64 ( $\text{C}^6$ ),	119.39 ( $\text{C}^5$ ),
135.81 ( $\text{C}^1$ ),	108.85 ( $\text{C}^3$ ),
129.38 ( $\text{C}^m_{\text{Ph-2}}$ ),	14.33 ( $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).

### C.3.9.5. Datos espectroscópicos de (17)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{F}_2\text{Pd} \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 47.06; H, 3.43; N 12.43. **Experimentales:** C, 47.37; H, 3.13; N, 12.91.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3429.13 (d); 1600.0 (d); 1495.15 (f); 1351.46 (m); 1444.66 (m); 1351.46 (m); 1231.07 (d); 1188.35 (f); 1110.68 (d); 834.95 (d).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , T.A.):  $\delta =$

- 12.96 (s, 1H, N-H),
- 8.40-8.43 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{A}2}+\text{H}_{\text{A}2'}$ ),
- 7.93-7.96 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{A}1}+\text{H}_{\text{A}1'}$ ),
- 7.66 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),
- 7.16-7.11 (m,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_{\text{B}1}+\text{H}_{\text{B}1'}$ ),
- 7.00-7.05 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{B}2}+\text{H}_{\text{B}2'}$ ),
- 6.76 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),
- 6.39 (t, 1H,  $\text{H}^4$ ),
- 6.16 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ),
- 6.08 (t, 1H,  $\text{H}^5$ ),
- 5.80-5.88 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^4$ ),
- 5.76 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ),
- 1.55 (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , T.A.):  $\delta =$

- 121.77 (m),
- 120.77 (m).

### C.3.9.6. Datos espectroscópicos de (20a)

**Análisis calculados para  $C_{25}H_{12}N_6F_{10}Pd \cdot 2.5CH_2Cl_2$ :** C, 36.49; H, 1.89; N 9.28. **Experimentales:** C, 36.45; H, 1.98; N, 9.50.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(C=N)$ : 1512.94 (f);  $\nu(NNN)$ : 1346.91 (f); otras bandas: 1596.70 (m); 1445.63 (m); 1318.49 (m); 1046.26 (m); 990.9 (d); 977.45 (f); 790.48 (d); 748.60 (d); 775.52 (d).

**RMN de  $^1H$ :** (399.941 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 10.66 (s, 1H, N-H),  
 8.0 (d, 1H,  $H^6$ ),  
 7.65 (t, 1H,  $H^4$ ),  
 7.2 (t, 1H,  $H^5$ ),  
 6.78 (d, 1H,  $H^3$ ),  
 6.41 (d, 1H,  $H^3$ ),  
 6.3 (t, 1H,  $H^4$ ),  
 6.13 (t, 1H,  $H^5$ ),  
 5.79 (d, 1H,  $H^6$ ),  
 1.99 (s, 3H,  $CH_3-C=N$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ :** (100.576 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 157.34 ( $C^{2'}$ ), 126.29 ( $C^5$ ),  
 155.99 ( $C^2$ ), 124.93 ( $C^5$ ),  
 149.80 ( $C^6$ ), 122.86 ( $C^3$ ),  
 139.52 (m,  $C_6F_5$ ), 119.87 ( $C^4$ ),  
 139.65 ( $C^4$ ), 108.47 ( $C^6$ ),  
 136.99 (m,  $C_6F_5$ ), 13.58 (N=C- $CH_3$ ),  
 133.85 ( $C^3$ ),

**RMN de  $^{19}F\{^1H\}$ :** (376.279 MHz,  $CDCl_3$ , T.A.):  $\delta$  =  
 -163.33 (m,  $F^o_{C_6F_5}$ ),  
 -152.19 (dm  $F^p_{C_6F_5}$ ),  
 -115.17 (dm,  $F^m_{C_6F_5}$ ),

### C.3.9.7. Datos espectroscópicos de (20b)

**Análisis calculados para  $C_{26}H_{14}N_6F_{10}Pd \cdot 0.33C_6H_{14}$ :** C, 45.72; H, 2.76; N 11.43. **Experimentales:** C, 44.18; H, 2.32; N, 11.57.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(N-H)$ : 3137.86 (d);  $\nu(C=N)$ : 1514.56 (m);  $\nu(NNN)$ : 1359.22 (m); otras bandas: 2963.11 (d); 1262.14 (f); 1091.26 (f); 1021.36 (f); 994.17 (m); 974.76 (m); 800.0 (f).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 10.50 (s, 1H, N-H),  
 8.00 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.0$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  
 7.66 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.3$  Hz,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.3$  Hz,  $\text{H}^4$ ),  
 7.20 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 8.3$  Hz,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 5$  Hz,  $\text{H}^5$ ),  
 6.78 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.3$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
 6.24 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8.1$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  
 6.13 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 8.1$  Hz,  $\text{H}^5$ ),  
 5.64 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ),  
 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).  
 1.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 -151.34 (m,  $\text{F}^o_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),  
 -153.58 (m,  $\text{F}^p_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),  
 -163.02 (m,  $\text{F}^m_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),

### C.3.9.8. Datos espectroscópicos de (20c)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{F}_{10}\text{Pd} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 43.17; H, 2.24; N 11.01. **Experimentales:** C, 43.12; H, 2.37; N, 11.06.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C=N})$ : 1515.42 (f);  $\nu(\text{NNN})$ : 1347.68 (m); otras bandas: 2915.51 (d); 1597.02 (d); 1558.9 (d); 1507.48 (f); 1456.48 (m); 1347.68 (m); 1319.34 (d); 1260.41 (d); 1236.60 (d); 1107.4 (d); 1045.06 (m); 991.79 (m); 975.92 (m).

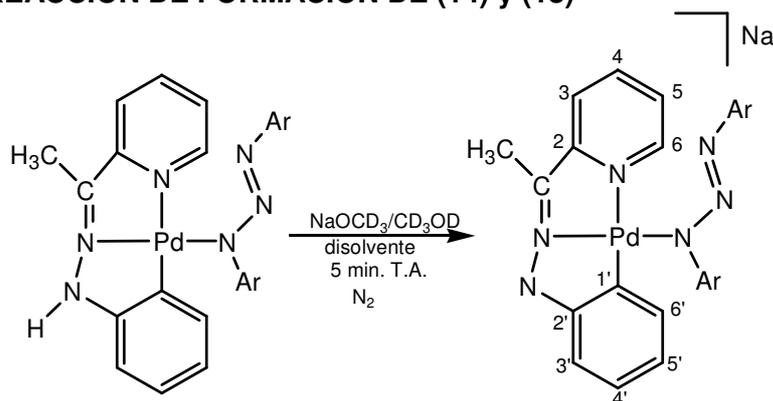
**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 10.66 (s, 1H, N-H),  
 8.04 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.3$  Hz,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.3$  Hz,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.8$  Hz,  $\text{H}^4$ ),  
 7.97 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),  
 7.22 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.3$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
 7.43 (t, 1H,  $\text{H}^5$ ),  
 6.62 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ),  
 6.41 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.9$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
 6.2 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ),  
 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).  
 1.97 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 158.28 ( $\text{C}^2$ ), 144.34 ( $\text{C=N}$ ),  
 154.02 ( $\text{C}^2$ ), 140.93 ( $\text{C}^4$ ),  
 150.59 ( $\text{C}^6$ ), 134.94 ( $\text{C}^6$ ),

134.42 (C<sup>5</sup>),  
 128.4 (C<sup>4</sup>),  
 126.29 (C<sup>5</sup>),  
 123.23 (C-CH<sub>3</sub>-Ph),  
 123.62 (C<sup>3</sup>),  
 108.92 (C<sup>3</sup>),  
 21.36 (CH<sub>3</sub>-Ph),  
 13.22 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**: (376.279 MHz, CD<sub>3</sub>SO CD<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
 -152.97 (d, <sup>3</sup>J(F<sup>m</sup>, F<sup>o</sup>) = 20.31 Hz, F<sup>o</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>),  
 -164.28 (t, <sup>3</sup>J(F<sup>m</sup>, F<sup>p</sup>) = 22.95 Hz, F<sup>p</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>),  
 -164.98 (t, <sup>3</sup>J(F<sup>o</sup>, F<sup>m</sup>) = 22.2 Hz, <sup>3</sup>J(F<sup>p</sup>, F<sup>m</sup>) = 22.2 Hz, F<sup>m</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>).

### C.3.10. REACCIÓN DE FORMACIÓN DE (14) y (18)



Compuesto	Ar	Disolvente
(14)	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> CN
(18)	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>

#### C.3.10.1. Datos espectroscópicos de (14)

**RMN de <sup>1</sup>H**: (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
 7.61 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 7.7 Hz, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),  
 7.27-7.32 (m, 2H, H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup>),  
 6.93 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 7.7 Hz, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),  
 6.74 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>, H<sup>3</sup>) = 7.8 Hz, H<sup>3</sup>),  
 6.50 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>, H<sup>6'</sup>) = 7.3 Hz, H<sup>6'</sup>),  
 6.44 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>) = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>, H<sup>5</sup>) = 7.3 Hz, H<sup>5</sup>),  
 6.36 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>) = 6.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>, H<sup>5</sup>) = 6.3 Hz, H<sup>5</sup>),  
 6.23 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>, H<sup>3'</sup>) = 7.2 Hz, H<sup>3'</sup>),  
 5.87 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>) = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>, H<sup>4</sup>) = 7.2 Hz, H<sup>4</sup>),  
 2.2 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  
 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).  
 (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>CN, T.A.): δ =  
 7.56 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 7.7 Hz, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),  
 7.34 (ddd, 1H, H<sup>4</sup>),

7.27 (ddd, 1H, H<sup>6</sup>),  
 7.0 (dd, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = Hz, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),  
 6.8 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>3</sup>) = 0.9 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>3</sup>) = 0.9 Hz, H<sup>3</sup>),  
 6.51 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 1.6 Hz, H<sup>5'</sup>),  
 6.45-6.40 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6'</sup>),  
 6.1 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 2.2 Hz, H<sup>3'</sup>),  
 5.92 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 1.6 Hz, H<sup>4'</sup>),  
 2.24 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  
 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

### C.3.10.2. Datos espectroscópicos de (18)

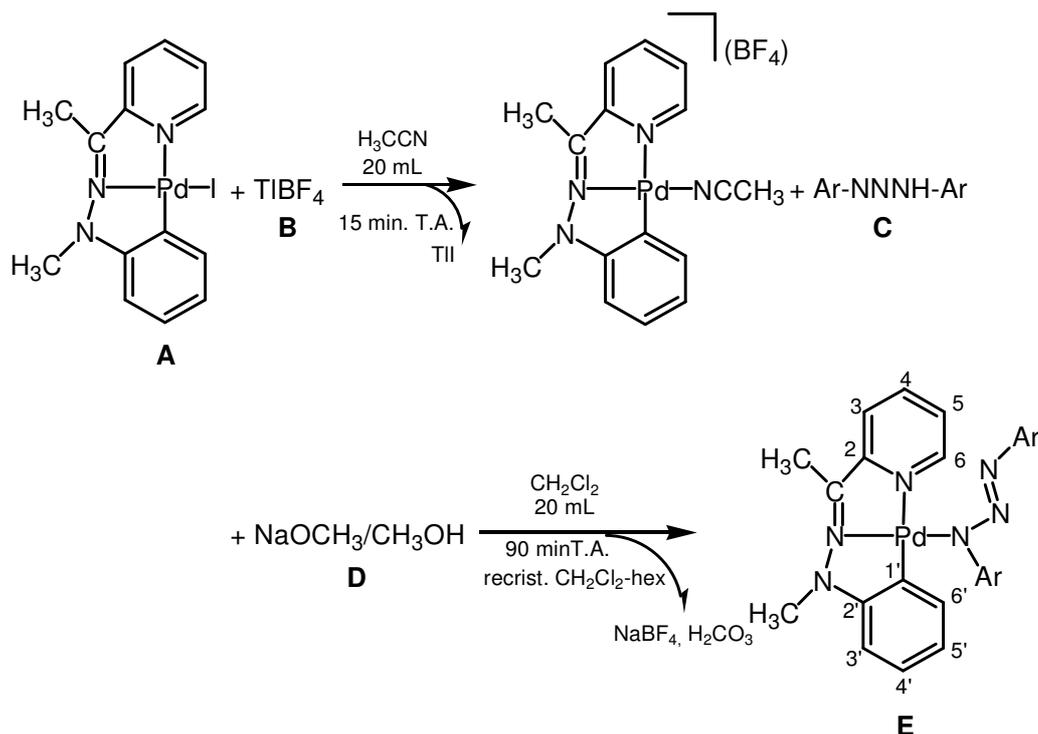
RMN de <sup>1</sup>H: (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =

7.69-7.64 (m, 4H, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),  
 7.29 (d, 1H, H<sup>4</sup>),  
 7.24 (d, 1H, H<sup>6</sup>),  
 6.89 (st, 4H, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),  
 6.71 (d, 1H, H<sup>6'</sup>),  
 6.64 (d, 1H, H<sup>3</sup>),  
 6.44 (td, 1H, H<sup>5'</sup>),  
 6.34 (t, 1H, H<sup>5</sup>),  
 6.14 (d, 1H, H<sup>3'</sup>),  
 5.87 (td, 1H, H<sup>4'</sup>),  
 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}: (376.279 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
 -126.27 (m).

### C.3.11. SÍNTESIS DE (15), (19) y (21)

	Ar	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Reactivo D	Producto E
(15)	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	100 mg 0.22 mmol	63.7 mg 0.22 mmol	47 mg 0.21 mmol	0.7 mL 0.21 mmol	109 mg 91.5 % marrón
(19)	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	30 mg 0.066 mmol	19.1 mg 0.066 mmol	15.4 mg 0.065 mmol	0.75 mL 0.065 mmol	25.5 mg 83% marrón
(21)	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -	20 mg 0.044 mmol	13.12 mg 0.044 mmol	16.6 mg 0.044 mmol	0.5 mL 0.044 mmol	26 mg 85 % marrón



### C.3.11.1. Datos espectroscópicos de (15)

**Análisis calculados para C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Pd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 54.43; H, 4.73; N 13.13.

**Experimentales:** C, 54.97; H, 4.711; N, 13.13.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1599.23 (m);  $\nu(\text{NNN})$ : 1368.69 (f); otras bandas: 1500.3 (m); 1450.83 (m); 1439.84 (m); 1280.44 (m); 1207.77 (m); 1087.38 (m); 818.75 (d); 752.59 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 8.02 (d, 1H, H<sup>6</sup>),  
 7.77 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>6</sup>) = 1.8 Hz, H<sup>4</sup>),  
 7.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.4 Hz, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),  
 7.45 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 7.9 Hz, H<sup>3</sup>),  
 7.16 (sdd, 1H, H<sup>5</sup>),  
 7.02 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.4 Hz, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),  
 6.92 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.4 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 0.9 Hz, H<sup>4'</sup>),  
 6.74 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 0.9 Hz, H<sup>6'</sup>),  
 6.57 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.4 Hz y <sup>4</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 0.9 Hz, H<sup>5'</sup>),

6.49 (d, 1H, H<sup>3</sup>),  
 3.46 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N),  
 2.28 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}**: (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =

161.63 (C <sup>1</sup> ),	126.04 (C <sup>5</sup> ),
158.47 (C <sup>2</sup> ),	125.3 (C <sup>4</sup> ),
155.46 (C <sup>1</sup> ),	122.86 (C <sup>3</sup> ),
151.06 (C=N),	122.39 (C <sup>5</sup> ),
139.08 (C <sup>4</sup> ),	120.11 (C <sup>o</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),
137.67 (C <sub>Ar</sub> -N),	112 (C <sup>3</sup> ),
136.8 (C <sup>6</sup> ),	46.61 (N-CH <sub>3</sub> ),
131.05 (C <sup>p</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),	21.05 ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),
129.25 (C <sup>m</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),	17.59 (C-CH <sub>3</sub> ).

**Masas FAB+ (M/Z)**: 886 ([M+Pd(APMeFH)]<sup>+</sup>), 554 ([M]<sup>+</sup>).

**CV**: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>o</sup><sub>1(ox)</sub> = 1.085 V;  
 E<sup>o</sup><sub>2(ox)</sub> = 1.358 V.

### C.3.11.2. Datos espectroscópicos de (19)

**Análisis calculados para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>F<sub>2</sub>Pd 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**: C, 52.58; H, 3.83; N 13.88. **Experimentales**: C, 52.71; H, 4.14; N, 13.55.

**IR**: (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν(C=N): 1589.95 (m); ν(NNN): 1354.69 (f); otras bandas: 1539.04 (d); 1493.64 (f); 1464.75 (d); 1450.99 (d); 1439.79 (d); 1305.16 (m); 1276.27 (m); 1222.6 (d); 1208.85 (d); 1168.04 (f); 1163.45 (d); 1105.67 (d); 1086.41 (d); 831.88 (m); 771.35 (d); 747.96 (d); 669.54 (d); 515.45 (d).

**RMN de <sup>1</sup>H**: (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =

8.03 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>5</sup>) = 4.9 Hz, H<sup>6</sup>),  
 7.83 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.8 Hz, H<sup>4</sup>),  
 7.61 (m, 4H, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),  
 7.49 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8 Hz, H<sup>3</sup>),  
 7.23 (m, 1H, H<sup>5</sup>),  
 6.96-6.89 (t, 4H, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>, H<sup>4</sup>),  
 6.69 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>6</sup>) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>6</sup>) = 1.5 Hz, H<sup>6</sup>),  
 6.58 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>) = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>5</sup>) = 1 Hz, H<sup>5</sup>),  
 6.51 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>3</sup>) = 1 Hz, H<sup>3</sup>),  
 3.48 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),

2.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).  
 (399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 8.09 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.2$  Hz,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.8$  Hz,  $\text{H}^4$ ),  
 7.95 (ddd, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.1$  Hz,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^6) = 0.9$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^6) = 0.9$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  
 7.91 (dt, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^5, \text{H}^3) = 0.9$  Hz,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^3) = 0.9$  Hz,  $\text{H}^3$ ),  
 7.64 (m, 4H,  $\text{H}_B + \text{H}_{B'}$ ),  
 7.48 (ddd, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 0.9$  Hz,  $\text{H}^5$ ),  
 6.98-6.87 (t, 4H,  $\text{H}_A + \text{H}_{A'}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 6.61-6.56 (m, 2H,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 6.47 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}) = 7.4$  Hz,  $^4J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{5'}) = 1.3$  Hz,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 3.54 (s, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ),  
 2.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 164.15 ( $\text{C}^1$ ), 126.18 ( $\text{C}^5$ ),  
 161.67 ( $\text{C}^2$ ), 125.49 ( $\text{C}^4$ ),  
 160.25 ( $\text{C}^2$ ), 122.69 ( $\text{C}^3$ ),  
 157.85 ( $\text{C-F}$ ), 122.51 ( $\text{C}^5$ ),  
 151.19 ( $\text{C}^6$ ), 121.02-120.95 ( $\text{C}_{\text{BB}'}$ ),  
 150.78 ( $\text{C=N}$ ), 115.19-114.97 ( $\text{C}_{\text{AA}'}$ ),  
 149.45 ( $\text{C-NNN}$ ), 112.1 ( $\text{C}^{3'}$ ),  
 139.11 ( $\text{C}^4$ ), 46.73 ( $\text{N-CH}_3$ ),  
 136.56 ( $\text{C}^6$ ), 17.61 ( $\text{N=C-CH}_3$ ).  
 (100.576 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 159.94 ( $\text{C}^2$ ), 125.15 ( $\text{C}^4$ ),  
 158.78 ( $\text{C}^2$ ), 124.35 ( $\text{C}^3$ ),  
 157.58 ( $\text{C-F}$ ), 121.47 ( $\text{C}^5$ ),  
 153.75 ( $\text{C=N}$ ), 120.68-120.60 ( $\text{C}_{\text{BB}'}$ ),  
 150.21 ( $\text{C}^6$ ), 114.97-114.75 ( $\text{C}_{\text{AA}'}$ ),  
 140.0 ( $\text{C}^4$ ), 112.25 ( $\text{C}^{3'}$ ),  
 137.83 ( $\text{C}^1$ ), 46.0 ( $\text{N-CH}_3$ ),  
 135.83 ( $\text{C}^6$ ), 16.97 ( $\text{N=C-CH}_3$ ).  
 126.70 ( $\text{C}^5$ ),

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 - 123.69 (s).  
 (376.279 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 - 125.36 (s).

### C.3.11.3. Datos espectroscópicos de (21)

**Análisis calculados para C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>F<sub>10</sub>Pd:** C, 44.18; H, 2.00; N 11.79.  
**Experimentales:** C, 43.79; H, 2.05; N, 11.24.

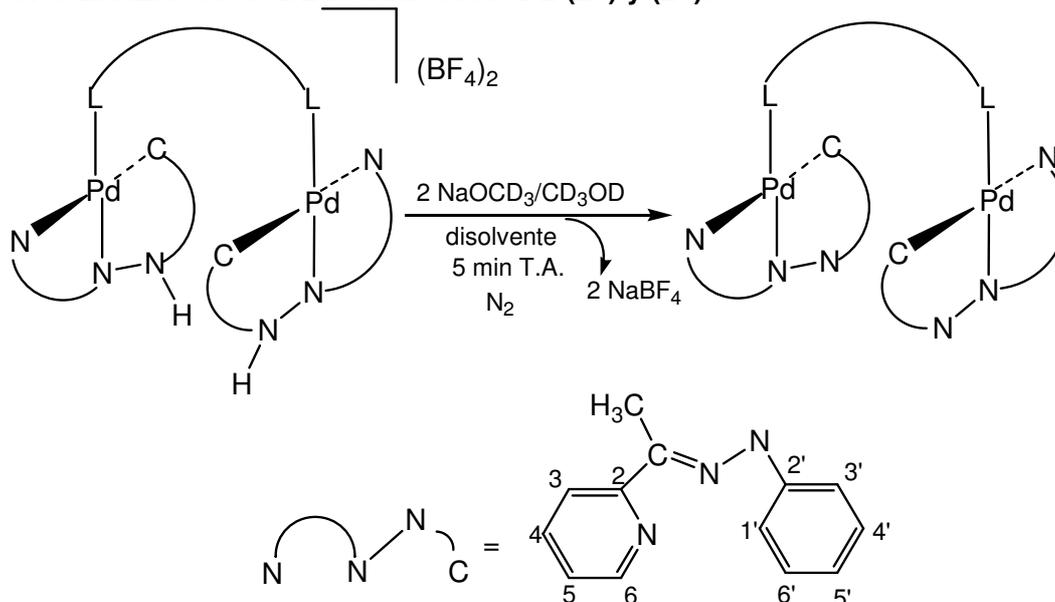
**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1506.91 (f);  $\nu(\text{NNN})$ : 1360.49 (m); otras bandas: 1595.0 (d); 1441.88 (d); 1319.11 (d); 1236.34 (m); 1045.97 (d); 986.66 (d); 971.48 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 8.19 (d, 1H, H<sup>6</sup>),  
 7.95 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.7 Hz, H<sup>4</sup>),  
 7.58 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>3</sup>) = 1.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>3</sup>) = 1.0 Hz, H<sup>3</sup>),  
 7.42 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>5</sup>) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>5</sup>) = 1.2 Hz, H<sup>5</sup>),  
 6.96 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 6.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>4'</sup>) = Hz, H<sup>4'</sup>),  
 6.65-6.59 (m, 2H, H<sup>5'</sup>, H<sup>6'</sup>),  
 6.51 (s, 1H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 1.1 Hz, H<sup>3'</sup>),  
 3.39 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 161.87 (C<sup>2</sup>),  
 158.23 (C<sup>2</sup>),  
 153.57 (C=N),  
 150.81 (C<sup>6</sup>),  
 140.72 (C<sup>1</sup>),  
 139.8 (C<sup>4</sup>),  
 134.16 (C<sup>6</sup>),  
 126.75 (C<sup>5</sup>),  
 126.05 (C<sup>4</sup>),  
 123.53 (C<sup>3</sup>),  
 122.53 (C<sup>5</sup>),  
 112.61 (C<sup>3</sup>),  
 46.88 (N-CH<sub>3</sub>),  
 17.79 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}:** (376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 -153.26 (d, <sup>3</sup>J(F<sup>m</sup>,F<sup>o</sup>) = 20.2 Hz, F<sup>o</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  
 -165.39 (t, <sup>3</sup>J(F<sup>m</sup>,F<sup>p</sup>) = 22.1 Hz, F<sup>p</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  
 -165.90 (t, <sup>3</sup>J(F<sup>o</sup>,F<sup>m</sup>) = 20.2 Hz, <sup>3</sup>J(F<sup>p</sup>,F<sup>m</sup>) = 22.1 Hz, F<sup>m</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).</sub></sub></sub>

**C.3.12. REACCIÓN DE FORMACIÓN DE (23) y (26).**



Compuesto	L	Disolvente
(23)	dppm	CDCl <sub>3</sub>
(26)	dppe	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

**C.3.12.1. Datos espectroscópicos de (23)**

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =

- 7.63-7.58 (m, 8H, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>),
- 7.43 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>) = 7.3 Hz, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>),
- 7.32 (t, 8H, <sup>3</sup>J(H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>) = 7.3 Hz, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>),
- 7.15 (dd, 2H, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup>) = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>, H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>) = 7.1 Hz, H<sup>4</sup>),
- 6.65-6.64 (m, 4H, H<sup>3'</sup>, H<sup>4'</sup>),
- 6.62 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz, H<sup>3</sup>),
- 6.00 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>, H<sup>5</sup>) = 7.8 Hz, H<sup>6</sup>),
- 5.9 (td, 2H, <sup>4</sup>J(H<sup>5</sup>, H<sup>3</sup>) = 1.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>, H<sup>4</sup>) = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>) = 7.1 Hz, H<sup>5</sup>),
- 5.85-5.81 (m, 4H, H<sup>6</sup>, H<sup>5'</sup>),
- 4.1 (t, 4H, <sup>3</sup>J(P, H) = 11 Hz, CH<sub>2</sub>),
- 2.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}:** (161.899 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =

- 31.29 (s, P-Ph).

### C.3.12.2. Datos espectroscópicos de (26)

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

- 7.63-7.58 (m, 8H,  $\text{H}^{\text{o}}_{\text{Ph}}$ ),  
 7.43 (t, 4H,  $^3J(\text{H}^{\text{m}}_{\text{Ph}}, \text{H}^{\text{p}}_{\text{Ph}}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{p}}_{\text{Ph}}$ ),  
 7.32 (t, 8H,  $^3J(\text{H}^{\text{p}}_{\text{Ph}}, \text{H}^{\text{m}}_{\text{Ph}}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{m}}_{\text{Ph}}$ ),  
 7.15 (std, 2H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 6.65-6.64 (m, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 6.62 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 6.00 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 5.9 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 5.85-5.81 (m, 4H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 3.21 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  
 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

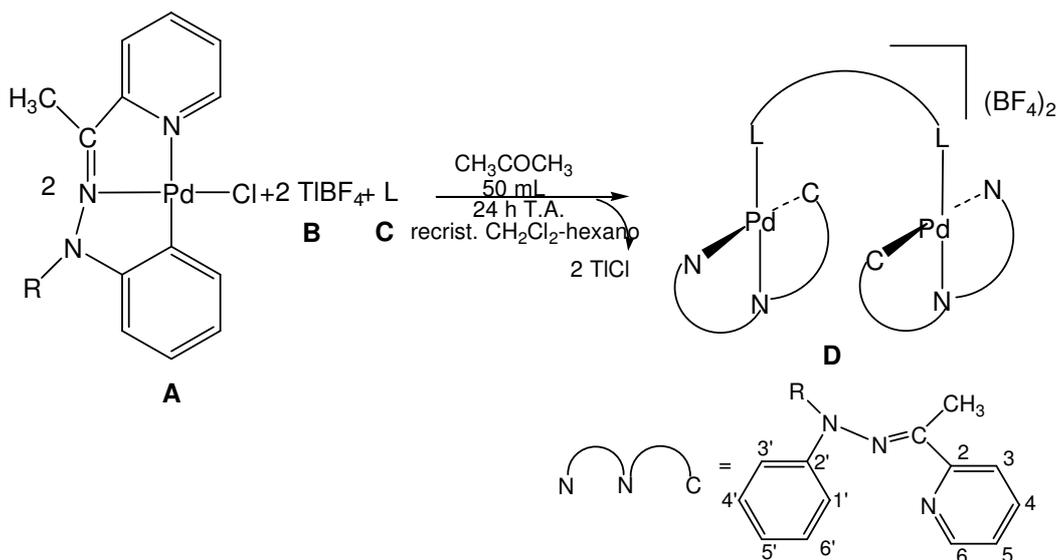
- 176.08 ( $\text{C}^2$ ), 128.3 ( $\text{C-P}$ ),  
 164.35 ( $\text{N=C}$ ), 127.83 ( $\text{C}^{2'}$ ),  
 150.16 ( $\text{C}^1$ ), 127.03 ( $\text{C}^3$ ),  
 149.54 ( $\text{C}^6$ ), 117.85 ( $\text{C}^3$ ),  
 138.67 ( $\text{C}^4$ ), 116.99 ( $\text{C}^5$ ),  
 136.27 ( $\text{C}^6$ ), 116.38 ( $\text{C}^5$ ),  
 133.55 ( $\text{C}^{\text{o}}_{\text{Ph}}$ ), 114.55 ( $\text{C}^4$ ),  
 131.24 ( $\text{C}^{\text{p}}_{\text{Ph}}$ ), 24.44 (t,  $^2J(\text{P}, \text{C}) = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  
 129.28 ( $\text{C}^{\text{m}}_{\text{Ph}}$ ), 11.13 ( $\text{N=C-CH}_3$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :** (161.899 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

- 35.09 (s,  $\text{P-Ph}$ ).

### C.3.13. SÍNTESIS DE (24), (25) y (27)

	R	L	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
(24)	H	dppe	200 mg 0.44 mmol	128.12 mg 0.44 mmol	84.57 mg 0.22 mmol	228.33 mg 87.2 % naranja
(25)	H	dppm	100 mg 0.28 mmol	81.5 mg 0.28 mmol	50.6 mg 0.14 mmol	121 mg 89 % naranja
(27)	Me	dppe	100 mg 0.22 mmol	64.06 mg 0.22 mmol	43.8 mg 0.11 mmol	105.5 mg 77.7 % naranja



### C.3.13.1. Datos espectroscópicos de (24)

**Análisis calculados para  $C_{53}H_{50}B_2F_8N_6Pd_2P_2 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ :** C, 50.92; H, 4.07; N 6.74. **Experimentales:** C, 50.98; H, 4.55; N, 6.74.

**IR:** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu(C=N)$ : 1603.88(f);  $\nu(BF_4)$  1067.96 (mf); otras bandas: 1440.78 (m), 753.40, 706.80 (m), 524.27 (m).

**RMN de  $^1H$ :** (399.941 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T.A.):  $\delta$  =

- 7.81 (sd, 8H,  $H^{o_{Ph}}$ ),
- 7.63 (td, 2H,  $^3J(H^3, H^4) = 7.5$  Hz,  $^3J(H^5, H^4) = 7.5$  Hz,  $^4J(H^6, H^4) = 1.0$  Hz,  $H^4$ ),
- 7.51 (d, 2H,  $^3J(H^4, H^3) = 7.8$  Hz,  $H^3$ ),
- 7.42 (t, 4H,  $^3J(H^m_{Ph}, H^o_{Ph}) = 7.5$  Hz,  $H^o_{Ph}$ ),
- 7.32 (t, 8H,  $^3J(H^o_{Ph}, H^m_{Ph}) = 7.5$  Hz,  $^3J(H^p_{Ph}, H^m_{Ph}) = 7.5$  Hz,  $H^m_{Ph}$ ),
- 6.54-6.4 (m, 6H,  $H^5$ ,  $H^4$ ,  $H^6$ ),
- 6.07 (dd, 2H,  $^3J(H^4, H^3) = 8.0$  Hz,  $^4J(H^5, H^3) = 1.2$  Hz,  $H^3$ ),
- 5.9 (td, 2H,  $^3J(H^4, H^5) = 7.5$  Hz,  $^3J(H^6, H^5) = 7.5$  Hz,  $^4J(H^3, H^5) = 1.4$  Hz,  $H^5$ ),
- 5.52 (dd, 2H,  $^3J(H^5, H^6) = 5.4$  Hz,  $^4J(H^4, H^6) = 1.0$  Hz,  $H^6$ ),
- 4.46 (t, 2H,  $^3J(H, P) = 12.4$  Hz,  $CH_2$ ),
- 3.11 (s, 6H, N- $CH_3$ ),
- 2.60 (s, 6H, N=C- $CH_3$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ :** (100.576 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T.A.):  $\delta$  =

- 161.90 ( $C^{2'}$ ),
- 158.35 ( $C^2$ ),
- 155.47 ( $C=N$ ),
- 150.92 ( $C^6$ ),
- 140.01 ( $C^6$ ),
- 138.23 ( $C^4$ ),

134.63 (C <sup>1'</sup> ),	124.75 (C <sup>3</sup> ),
133.69 (C <sup>o</sup> <sub>Ph</sub> ),	121.69 (C <sup>5</sup> ),
132.37 (C <sup>p</sup> <sub>Ph</sub> ),	113.8 (C <sup>3'</sup> ),
131.12 (t, C-P),	46.80 (N-CH <sub>3</sub> ),
129.70 (C <sup>m</sup> <sub>Ph</sub> ),	20.03 (t, <sup>3</sup> J(C,P) =
128.09 (C <sup>4'</sup> ),	22.4 Hz, CH <sub>2</sub> ),
126.0 (C <sup>5</sup> ),	18.62 (CH <sub>3</sub> -C=N).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**:(376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ =  
-151.95 (s, 8F, BF<sub>4</sub>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}**:(376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ =  
38.05 (s, P-Ph).

**Masas FAB+** (m/z): 1132 ([M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1045 ([M-2BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 716 ([M-Pd(APMeFH)]<sup>+</sup>).

**VC:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 200 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>0</sup><sub>1(ox)</sub> = 1.188 V;  
E<sub>p1(red)</sub> = -1.298, E<sub>p2(red)</sub> = -1.554 V, E<sub>p3(red)</sub> = -1.916 V.

### C.3.13.2. Datos espectroscópicos de (25)

**Análisis calculados para Pd<sub>2</sub>C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub> 2.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 46.17; H, 3.77; N, 5.93. **Experimentales:** C, 46.25; H, 3.88; N, 6.33.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν(N-H):3293.20 (d), ν(C=N):1599.81 (m), ν(BF<sub>4</sub>):  
1065.40 (mf); otras bandas: 1579.81 (d); 1562.56 (d); 1450.81  
(f); 1436.48 (m); 1264.55 (d); 1240.19 (d); 1211.54 (d); 1162.82  
(d); 758.79 (m); 697.18(m);520.95 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
9.71 (sd, 2H, N-H);  
8.10-8.05 (m, 8H, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>),  
7.90 (td, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>4</sup>) =  
1.9 Hz, H<sup>4</sup>),  
7.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 7.9 Hz, H<sup>3</sup>),  
7.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>,H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>) = 7.2 Hz, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>),  
7.44 (t, 8H, <sup>3</sup>J(H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>,H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>) = 7.2 Hz, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>),  
6.90 (t, 2H, H<sup>5</sup>),  
6.72 (dd, 2H, <sup>4</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>3'</sup>) = 1.2 Hz, H<sup>3'</sup>),  
6.56 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.7 Hz, H<sup>4'</sup>),  
6.23 (d, 2H, H<sup>6</sup>),  
6.15 (sd, 2H, H<sup>6</sup>),

5.28 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{5'}) = 1.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 3.95 (d, 4H,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  
 2.38 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta = -150.75$  (s,  $\text{BF}_4$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :** (161.899 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta = 37.75$  (s,  $\text{P-Ph}$ ).

### C.3.13.3. Datos espectroscópicos de (27)

**Análisis calculados para  $\text{Pd}_2\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{P}_2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 50.11; H, 4.13; N, 6.37. **Experimentales:** C, 50.53; H, 4.25; N, 6.75.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C=N})$ : 1600.00 (m),  $\nu(\text{BF}_4)$ : 1067.46(mf); otras bandas: 3048.54 (d); 1440.78 (m); 110.68 (f); 753.40 (m); 699.03 (m); 532.04 (m).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ , T.A.):  $\delta =$   
 8.01 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 7.88 (m, 8H,  $\text{H}^{\text{pPh}}$ ),  
 7.82 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 7.53 (t, 4H,  $^3J(\text{H}^{\text{mPh}}, \text{H}^{\text{pPh}}) = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{pPh}}$ ),  
 7.44 (t, 8H,  $^3J(\text{H}^{\text{pPh}}, \text{H}^{\text{mPh}}) = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{mPh}}$ ),  
 7.07 (t, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 6.72 (t, 2H,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 6.57 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 6.50 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 5.98 (m, 2H,  $\text{H}^{6'}$ ),  
 5.59 (t, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{5'}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 3.52 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  
 3.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ),  
 2.58 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ , T.A.):  $\delta =$

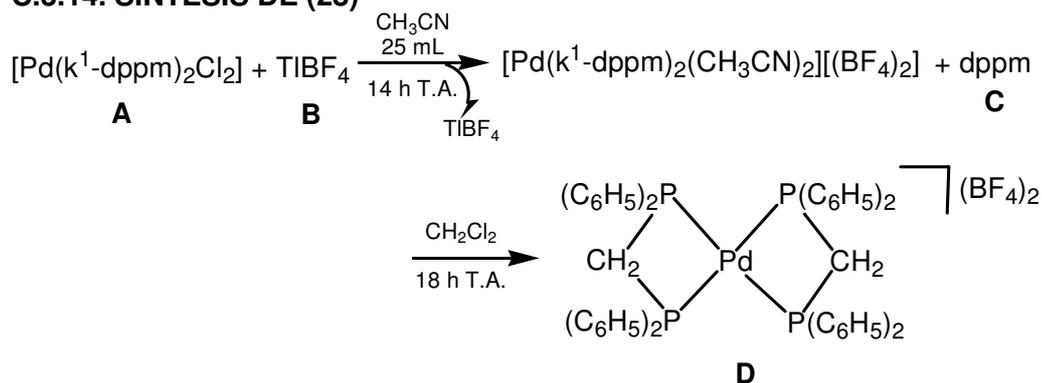
162.72 ( $\text{C}^1$ ),	133.64 ( $\text{C}^{\text{oPh}}$ ),
159.82 ( $\text{C}^2$ ),	132.35 ( $\text{C}^{\text{pPh}}$ ),
155.06 ( $\text{N=C}$ ),	130.40 ( $\text{C-P}$ ),
150.28 ( $\text{C}^6$ ),	129.93 ( $\text{C}^{\text{mPh}}$ ),
141.57 ( $\text{C}^4$ ),	127.36 ( $\text{C}^4$ ),
136.67 ( $\text{C}^6$ ),	127.02 ( $\text{C}^5$ ),
135.31 ( $\text{C}^2$ ),	126.03 ( $\text{C}^3$ ),

121.41 (C<sup>5</sup>),  
114.11 (C<sup>3</sup>),  
46.59 (N-CH<sub>3</sub>),  
20.18 (CH<sub>2</sub>),  
18.37 (N=C-CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**: (376.279 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, T.A.): δ =  
-148.67 (s, BF<sub>4</sub>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}**: (161.899 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, T.A.): δ =  
36.97 (s, P-Ph).

### C.3.14. SÍNTESIS DE (28)



compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
<b>(28)</b>	25 mg 0.045 mmol	12.96 mg 0.045 mmol	16.9 mg 0.045 mmol	21 mg 50 % blanco

**Análisis calculados para C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Pd 1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 52.59; H, 4.03.  
**Experimentales:** C, 52.35; H, 3.94.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3502.65 (d); 2989.52 (d); 2924.09 (d); 1586.56 (d);  
1483.75 (m); 1437.23 (f); 1366.59 (m); 1335.00 (d); 1312.6 (d);  
1283.3 (d); 1190.01 (m); 1163.59 (d); 1121.66 (m); 1099.26 (f);  
1063.08 (f); 1029.77 (f); 995.31 (f); 804.62 (m); 752.35 (m);  
738.57 (f); 716.81 (f); 686.37 (f); 548.53 (d); 532.44 (m); 503.73  
(f); 470.99 (f); 460.65 (m).

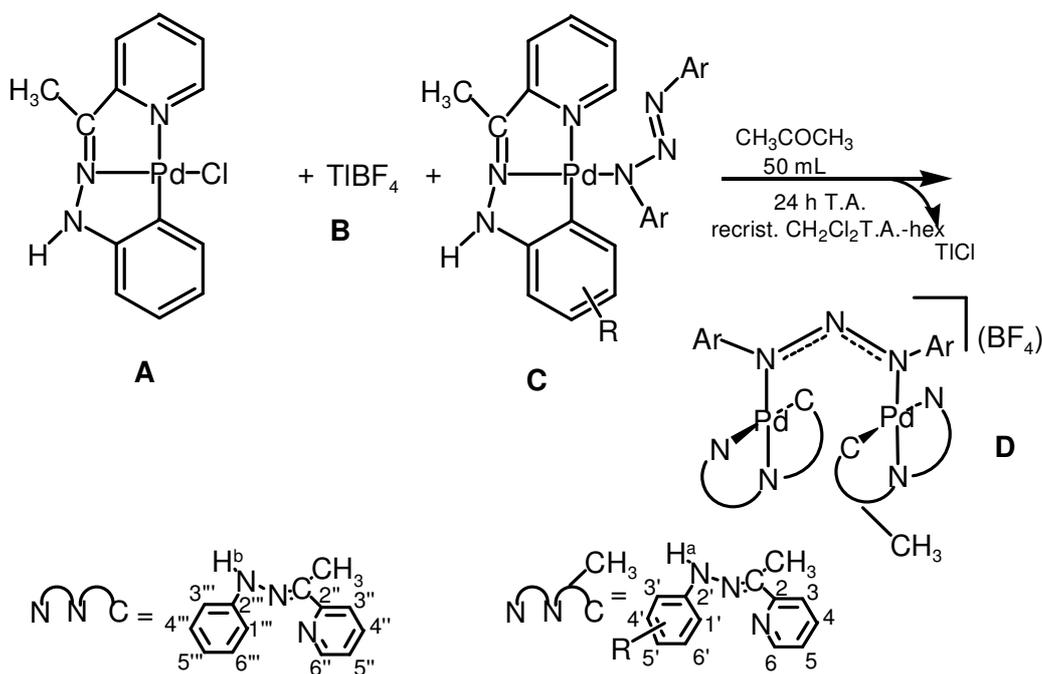
**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.): δ =  
7.96 (m, 8H, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>),  
7.57 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>) = 7.7 Hz, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>),  
7.49 (t, 8H, <sup>3</sup>J(H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>) = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>) = 7.7 Hz, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>),  
4.25 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H, P) = 10.7 Hz, CH<sub>2</sub>).

RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (100.576 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta$  =  
 133.43 (t,  $\text{C}^{\text{O}}_{\text{Ph}}$ ), 129.46 (C-P),  
 132.92 ( $\text{C}^{\text{P}}_{\text{Ph}}$ ), 39.08 (m,  $\text{CH}_2$ ).  
 129.65 (t,  $\text{C}^{\text{m}}_{\text{Ph}}$ ),

RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ : (376.279 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta$  =  
 -152.86 (s, 8F,  $\text{BF}_4$ ).

RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : (161.899 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta$  =  
 -53.71 (s).

### C.3.15. SÍNTESIS DE (29), (34a) y (34b)



comp	R	Ar	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
<b>(29)</b>	H	<i>p</i> -Tol	130.3 mg 0.37 mmol	107.84 mg 0.37 mmol	200 mg 0.37 mmol	272.9 mg 87.8 % naranja
<b>(34a)</b>	H	$\text{C}_6\text{F}_5$ -	10.2 mg 0.029 mmol	8.4 mg 0.029 mmol	20 mg 0.029 mmol	20 mg 70% naranja
<b>(34b)</b>	4'-Me	$\text{C}_6\text{F}_5$ -	14.6 mg 0.041 mmol	12 mg 0.041 mmol	25 mg 0.041 mmol	24 mg 58 % naranja

**C.3.15.1. Datos espectroscópicos de (29)**

**Análisis calculados para Pd<sub>2</sub>C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>9</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 47.84; H, 3.92; N, 12.25. **Experimentales:** C, 47.8; H, 4.07; N, 12.65.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1596.12 (m),  $\nu(\text{BF}_4)$ : 1083.38 (mf); otras bandas: 1448.54 (f); 1378.64 (f); 1207.77 (f); 481.55 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  =

9.25 (s, 2H, N-H),  
 8.11 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.3 Hz, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),  
 7.57 (td, 2H, H<sup>4</sup>),  
 7.5 (d, 2H, H<sup>6</sup>),  
 7.13 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.3 Hz, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),  
 7.02 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.2 Hz, H<sup>3</sup>),  
 6.94 (dd, 2H, H<sup>5</sup>),  
 6.62 (d, 2H, H<sup>3'</sup>),  
 6.50 (t, 2H, H<sup>4</sup>),  
 6.07 (d, 2H, H<sup>6</sup>),  
 5.62 (td, 2H, H<sup>5</sup>),  
 2.32 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  
 2.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  =

159.408 (C <sup>1</sup> ),	129.78 (C <sup>m</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),
161.07 (C=N),	125.74 (C <sup>4</sup> ),
157.54 (C <sup>2</sup> ),	124.39 (C <sup>5</sup> ),
155.05 (C <sup>2</sup> ),	122.99 (C <sup>3</sup> ),
149.12 (C <sub><i>p</i>-Tol</sub> -N),	121.87 (C <sup>o</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),
148.88 (C <sup>6</sup> ),	119.68 (C <sup>5</sup> ),
138.5 (C <sup>4</sup> ),	109.28 (C <sup>3</sup> ),
134.43 (C <sup>6</sup> ),	20.91 ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),
134.42 (C <sup>1</sup> ),	11.92 (C-CH <sub>3</sub> ).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}:** (376.279 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  =

-149.95 (m, 4F, BF<sub>4</sub>).

**CV:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 200 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>0</sup><sub>1(ox)</sub> = 1.237 V;  
 E<sup>0</sup><sub>1(ox)</sub> = 1.063 V; E<sub>p1(red)</sub> = -1.047 V; E<sub>p2(red)</sub> = -1.158 V;  
 E<sub>p3(red)</sub> = -1.482 V.

### C.3.15.2. Datos espectroscópicos de (34a)

**Análisis calculados para Pd<sub>2</sub>C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>14</sub>N<sub>9</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 39.66; H, 2.22; N, 10.67. **Experimentales:** C, 39.78; H, 2.60; N, 10.28.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$ (N-H): 3304.76 (d);  $\nu$ (C=N): 1597.63 (m);  $\nu$ (BF<sub>4</sub>): 1049.33 (f); otras bandas: 1739.53 (d); 1519.72 (f); 1504.88 (f); 1453.87 (m); 1355.56 (f); 1232.04 (d); 1203.46 (d); 1107.01 (f); 987.19 (f); 746.06 (d); 462.59 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 9.16 (s, 2H, N-H),  
 8.05 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>6</sup>) = 4.7 Hz, H<sup>6</sup>),  
 7.7 (td, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz <sup>4</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.7 Hz, H<sup>4</sup>),  
 7.29 (ddd, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>) = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6</sup>,H<sup>5</sup>) = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>5</sup>) = 0.8 Hz, H<sup>5</sup>),  
 6.9 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, H<sup>3</sup>),  
 6.56-6.55 (m, 4H, H<sup>3'</sup>, H<sup>4'</sup>),  
 5.76 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 7.6 Hz, H<sup>6'</sup>),  
 5.63 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.6 Hz, H<sup>5'</sup>),  
 2.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 157.1 (C=N),  
 154.59 (C<sup>2'</sup>),  
 149.12 (C<sup>6</sup>),  
 144.75 (C<sup>2</sup>),  
 139.43 (C<sup>4</sup>),  
 134.0 (C<sup>6'</sup>),  
 133.95 (C<sup>1</sup>),  
 125.91 (C<sup>4'</sup>),  
 124.93 (C<sup>5</sup>),  
 123.06 (C<sup>3</sup>),  
 119.91 (C<sup>5'</sup>),  
 109.3 (C<sup>3'</sup>),  
 11.9 (C-CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}:** (376.279 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T.A.):  $\delta$  =  
 -149.1 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).  
 -150.45 (d, <sup>3</sup>J(F<sup>m</sup>,F<sup>o</sup>) = 23.9 Hz, F<sup>o</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>),  
 -158.54 (t, 2F, <sup>3</sup>J(F<sup>m</sup>,F<sup>p</sup>) = 22.6 Hz, F<sup>p</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>),  
 -163.01 (td, 4F, <sup>3</sup>J(F<sup>o</sup>,F<sup>m</sup>) = 23.3 Hz, <sup>3</sup>J(F<sup>p</sup>,F<sup>m</sup>) = 23.3 Hz, F<sup>m</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>).

### C.3.15.3. Datos espectroscópicos de (34b)

**Análisis calculados para Pd<sub>2</sub>C<sub>39</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>14</sub>N<sub>9</sub> 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 38.47; H, 2.36; N, 9.85. **Experimentales:** C, 38.18; H, 2.54; N, 9.61.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1597.60 (m),  $\nu(\text{NNN})$ : 1350.92 (f);  $\nu(\text{BF}_4)$ : 1085.84 (mf), otras bandas: 3298.44 (d); 1518.44 (f); 1505.56 (f); 1452.17 (m); 984.59 (f); 793.14 (d); 745.28 (d).

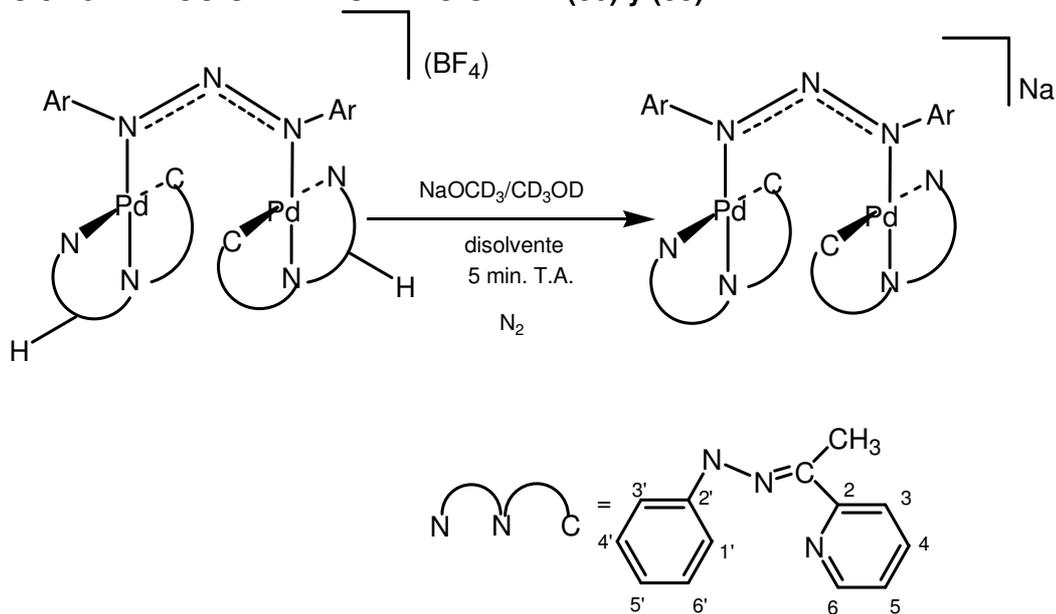
**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

9.14 (d, 1H, N-H<sup>a</sup>),  
 9.04 (d, 1H, N-H<sup>b</sup>),  
 8.05-8.00 (m, 2H, H<sup>6</sup>, H<sup>6''</sup>),  
 7.74-7.67 (m, 2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4''</sup>),  
 7.30-7.26 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5''</sup>),  
 7.02-6.98 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>3''</sup>),  
 6.56-6.54 (m, H<sup>3'</sup>, H<sup>6'''</sup>),  
 6.38 (dd, 1H, H<sup>5'</sup>),  
 5.77 (dd, 1H, H<sup>5'''</sup>),  
 5.7-5.6 (m, 2H, H<sup>3'''</sup>, H<sup>4'''</sup>),  
 5.39 (d, 1H, H<sup>6'</sup>),  
 2.00-1.99 (2s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ),  
 2.12-2.11 (2s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

-149 (s, 4F,  $\text{BF}_4$ )  
 -150.51- -153.39 (m, 8F,  $\text{F}^o_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),  
 -158.83- -158.43 (m, 4F,  $\text{F}^p_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),  
 -162.96 -163.21 (m, 8F,  $\text{F}^m_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ).

**C.3.16. REACCIÓN DE FORMACIÓN DE (30) y (33).**



compuesto	Ar	disolvente
(30)	<i>p</i> -Tol	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>
(33)	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>

### C.3.16.1. Datos espectroscópicos de (30)

RMN de <sup>1</sup>H: (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =

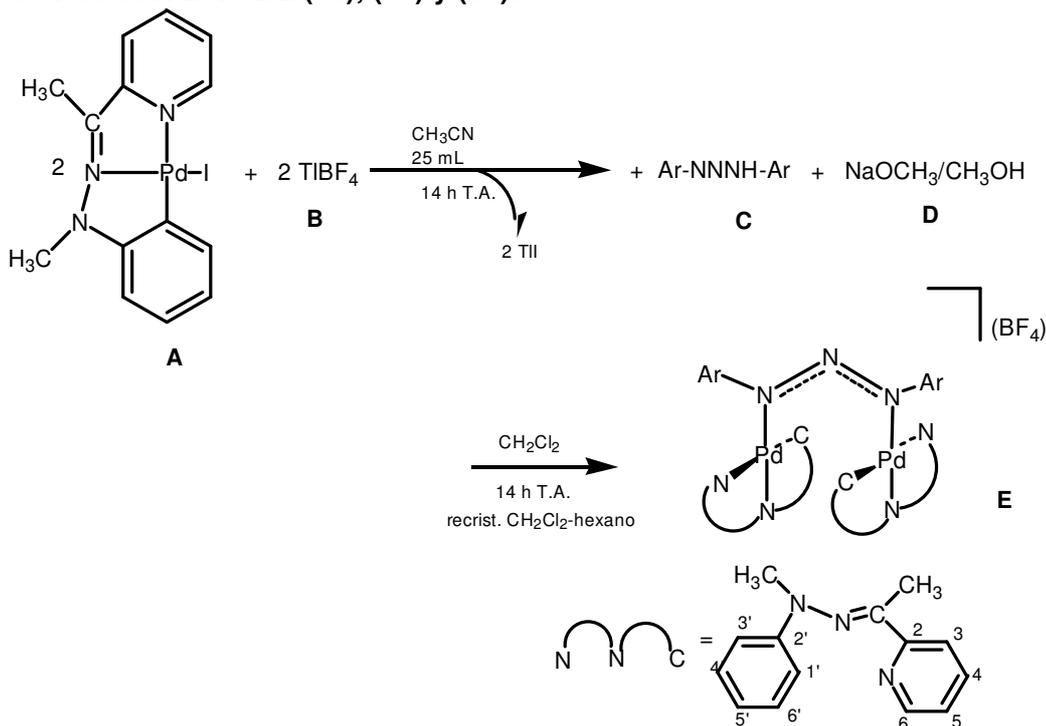
- 8.09 (d, 4H, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),
- 7.08-7.04 (m, 5H, H<sup>4</sup>, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),
- 6.8 (d, 2H, H<sup>6</sup>),
- 6.6 (d, 2H, H<sup>3</sup>),
- 6.52 (td, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 7.1, <sup>4</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>4'</sup>) = 1.4 Hz, H<sup>4'</sup>),
- 6.08 (d, 2H, H<sup>3'</sup>),
- 6.04 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>5'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>6'</sup>) = 1.4 Hz, H<sup>6'</sup>),
- 5.82 (td, 2H, H<sup>5</sup>),
- 5.73 (td, 2H, <sup>3</sup>J(H<sup>4'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>6'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>3'</sup>,H<sup>5'</sup>) = 1.2, Hz, H<sup>5'</sup>),
- 2.25 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).
- 1.95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C=N).

### C.3.16.2. Datos espectroscópicos de (33)

RMN de <sup>1</sup>H: (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =

- 8.1-8.03 (m, 4H, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>),
- 7.73 (t, 1H, H<sup>4</sup>),
- 7.57 (d, 1H, H<sup>3</sup>),
- 7.26 (d, 1H, H<sup>6</sup>),
- 7.14-7.04 (m, 5H, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>, H<sup>4''</sup>),
- 6.92 (t, 1H, H<sup>5</sup>),
- 6.68-6.58 (m, 2H, H<sup>4'</sup>, H<sup>3''</sup>),
- 6.53 (d, 1H, H<sup>6''</sup>),
- 6.38 (d, 1H, H<sup>6'</sup>),
- 6.27 (t, 1H, H<sup>5'</sup>),
- 6.21 (t, 1H, H<sup>5''</sup>),
- 6.14 (d, 1H, H<sup>3'</sup>),
- 6.04 (d, 1H, H<sup>3'''</sup>),
- 5.94-5.98 (m, 2H, H<sup>5''</sup>, H<sup>6'''</sup>),
- 5.71 (t, 1H, H<sup>4'''</sup>),
- 3.31 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),
- 2.27-2.26 (2s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),
- 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N(APMeFH)),
- 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N(APFH)).

**C.3.17. SÍNTESIS DE (31), (35) y (37).**



comp	Ar	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Reactivo D	Producto E
(31)	<i>p</i> -Tol	100 mg 0.219 mmol	63.8 mg 0.219 mmol	35.9 mg 0.063 mmol	1.39 mL 0.063 mmol	110.9 mg 73.4 % marrón
(35)	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> <sup>-</sup>	50 mg 0.109 mmol	63.8 mg 0.109 mmol	39.2 mg 0.104 mmol	1.2 mL 0.104 mmol	40 mg 35 % naranja
(37)	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	87 mg 0.19 mmol	55.5 mg 0.19 mmol	22.2 mg 0.18 mmol	0.93 mL 0.18 mmol	64 mg 69 % naranja

**C.3.17.1. Datos espectroscópicos de (31)**

**Análisis calculados para C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>9</sub>Pd<sub>2</sub> 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 46.26; H, 4.06; N 11.04. **Experimentales:** C, 46.57; H, 3.81; N, 11.06.

**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$ (C=N): 1595.09(m);  $\nu$ (NNN): 1371.59(f);  $\nu$ (BF<sub>4</sub>) 1082.87(mf); otras bandas: 1519.24 (m), 1501.74 (m), 1449.23 (f), 1440.48 (f), 1261.73 (f); 816.35 (m).

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta$  = 8.0 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.5 Hz, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>),

7.65 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 7.58 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 7.12 (d, 4H,  $^3J_{\text{AB}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_A + \text{H}_A'$ ),  
 6.2 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 6.79 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^3', \text{H}^4') = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^5', \text{H}^4') = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4'$ ),  
 6.67 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ),  
 6.51 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^5', \text{H}^6') = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6'$ ),  
 6.45 (t, 2H,  $^3J(\text{H}^4', \text{H}^5') = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^6', \text{H}^5') = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5'$ ),  
 6.07 (d, 2H,  $^3J(\text{H}^4', \text{H}^3') = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3'$ ),  
 2.98 (s, 6H,  $\text{N-CH}_3$ ),  
 2.6 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ),  
 2.33 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 158.65 ( $\text{C}^{2'}$ ), 126.01 ( $\text{C}^{4'}$ ),  
 157.44 ( $\text{C}^2$ ), 125.43 ( $\text{C}^5$ ),  
 153.69 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ), 123.86 ( $\text{C}^3$ ),  
 150.15 ( $\text{C}^6$ ), 122.17 ( $\text{C}^5$ ),  
 149.38 ( $\text{C}_{p\text{-Tol}}^o\text{-N}$ ), 121.91 ( $\text{C}_{p\text{-Tol}}^o$ ),  
 138.52 ( $\text{C}^4$ ), 112.36 ( $\text{C}^3$ ),  
 137.61 ( $\text{C}^1$ ), 46.1 ( $\text{N-CH}_3$ ),  
 135.05 ( $\text{C}^6$ ), 21.05 ( $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  
 134.63 ( $\text{C}_{p\text{-Tol}}^o$ ), 17.93 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ),  
 129.67 ( $\text{C}_{p\text{-Tol}}^m$ ),

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 -152.42 (m, 4F,  $\text{BF}_4$ ).

**Masas FAB+ (m/z):** 879 ( $[\text{M-BF}_4]^+$ ).

**CV:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , velocidad de barrido  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )  $E_{p1}(\text{ox}) = 1.8 \text{ V}$ ;  $E_{p2}(\text{ox}) = 1.5 \text{ V}$ ;  $E_{01}(\text{ox}) = 0.98 \text{ V}$ ;  $E_{01}(\text{red}) = -1.34 \text{ V}$ ;  $E_{02}(\text{red}) = -1.53 \text{ V}$ .

### C.3.17.2. Datos espectroscópicos de (35)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{BF}_{14}\text{N}_9\text{Pd}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 40.72; H, 2.50; N, 10.42. **Experimentales:** C, 41.70; H, 2.01; N, 10.82.

**IR:** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1595.77 (d); 1511.06 (mf); 1440.27 (d); 1360.20 (m); 1318.43 (m); 1241.84 (m); 1044.56 (m); 987.70 (m); 974.94 (f); 795.07 (d); 777.66 (d); 749.81 (d).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$

8.19 (dd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 7.94 (td, 2H,  ${}^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 7.57 (dt, 2H,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^5, \text{H}^3) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^6, \text{H}^3) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 7.41 (ddd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 5.0 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 6.95 (ddd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{4'}) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{4'}) = 6.8 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{4'}) = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{4'}$ ),  
 6.65-6.10 (m, 4H,  $\text{H}^{5'}$ ,  $\text{H}^{6'}$ ),  
 6.5 (dd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{3'}) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^{5'}, \text{H}^{3'}) = 1.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{3'}$ ),  
 3.39 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ),  
 2.53 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 161.73 ( $\text{C}^2$ ), 126.63 ( $\text{C}^5$ ),  
 158.09 ( $\text{C}^2$ ), 125.99 ( $\text{C}^4$ ),  
 153.54 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ), 123.43 ( $\text{C}^3$ ),  
 150.68 ( $\text{C}^6$ ), 122.44 ( $\text{C}^5$ ),  
 139.7 ( $\text{C}^4$ ), 112.52 ( $\text{C}^3$ ),  
 136.91 ( $\text{C}^1$ ), 46.75 (N- $\text{CH}_3$ ),  
 134.04 ( $\text{C}^6$ ), 17.68 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T.A.):  $\delta =$   
 -153.18- -153.0 (m, 8F,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{F}^{\text{O}}_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),  
 -165.27 (t,  ${}^3J(\text{F}^m, \text{F}^p) = 22.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{F}^p_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ),  
 -165.87 (t,  ${}^3J(\text{F}^p, \text{F}^m) = 22.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{F}^m_{\text{C}_6\text{F}_5}$ ).

### C.3.17.3. Datos espectroscópicos de (37)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{BF}_6\text{N}_9\text{Pd}_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 40.66; H, 3.50; N, 10.41. **Experimentales:** C, 40.95; H, 3.16; N, 10.71.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C=N})$ : 1596.69 (m);  $\nu(\text{BF}_4)$ : 1085.02 (f); otras bandas: 1498.97 (f); 1450.11 (m); 1441.97 (m); 1196.31 (m); 838.00 (d); 753.86 (d).

**RMN de  ${}^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 8.06 (sdd, 4H,  ${}^3J_{\text{AB}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_\text{B} + \text{H}_\text{B}'$ ),  
 7.68 (td, 2H,  ${}^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 7.62 (d, 2H,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 7.02 (st, 4H,  ${}^3J_{\text{AB}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_\text{A} + \text{H}_\text{A}'$ ),  
 6.92 (dd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 5.5 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^6) = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),

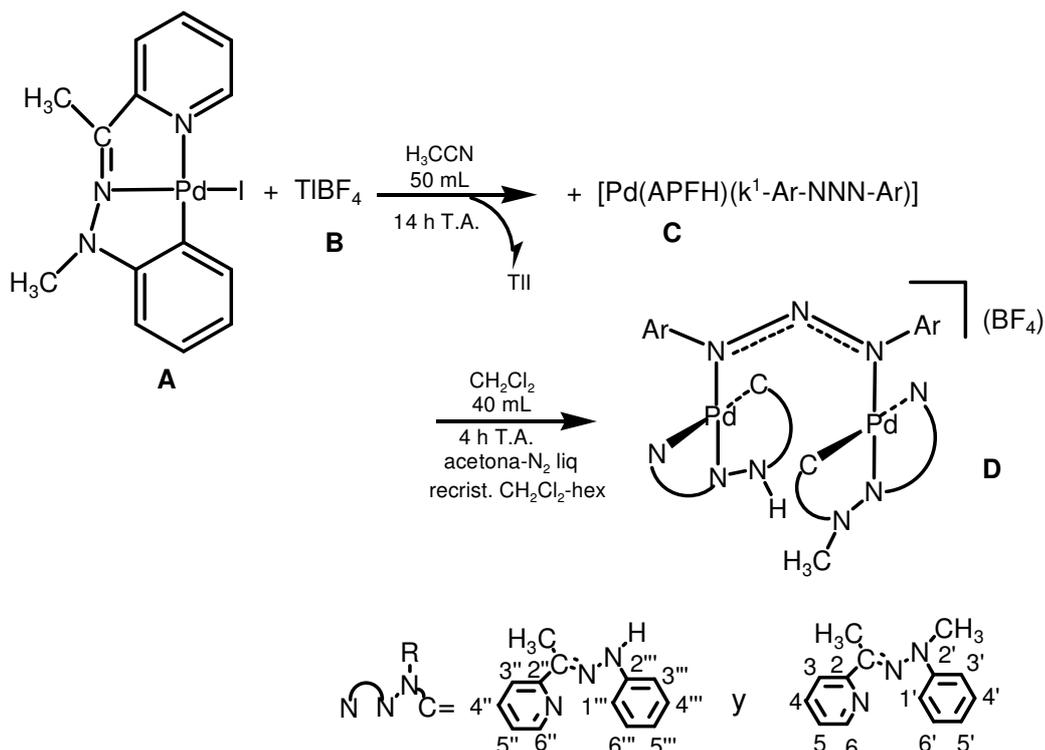
6.82 (ddd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{4'}) = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{4'}$ ),  
 6.71 (ddd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^{6'}, \text{H}^{5'}) = 5.5 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^{3'}, \text{H}^{5'}) = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ),  
 6.52-6.46 (m, 4H,  $\text{H}^{5'}$ ,  $\text{H}^{6'}$ ),  
 6.09 (d, 2H,  $\text{H}^{3'}$ ),  
 2.98 (s, 6H,  $\text{N-CH}_3$ ),  
 2.61 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).

**RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 160.97 ( $\text{C}^{2'}$ ), 126.28 ( $\text{C}^{4'}$ ),  
 160.68 ( ${}^1J(\text{F}, \text{C}) = 245.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{p-F-C}_6\text{H}_4}$ ), 125.56 ( $\text{C}^{5'}$ ),  
 124.12 ( $\text{C}^{3'}$ ),  
 123.16 ( ${}^2J(\text{F}, \text{C}) = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{m}}_{\text{p-F-C}_6\text{H}_4}$ ),  
 157.42 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ),  $\text{C}^{\text{m}}_{\text{p-F-C}_6\text{H}_4}$ ,  
 154.17 ( $\text{C}^{2'}$ ), 122.19 ( $\text{C}^{5'}$ ),  
 149.97 ( $\text{C}^{6'}$ ), 115.8 ( ${}^3J(\text{F}, \text{C}) = 22.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{o}}_{\text{p-F-C}_6\text{H}_4}$ ),  
 147.76 ( $\text{C}_{\text{p-F-C}_6\text{H}_4\text{-N}}$ ),  $\text{C}^{\text{o}}_{\text{p-F-C}_6\text{H}_4}$ ,  
 138.76 112.56 ( $\text{C}^{3'}$ ),  
 137.35 46.12 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ),  
 134.75 ( $\text{C}^{6'}$ ), 17.99 ( $\text{C-CH}_3$ ).

**RMN de  ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
 -119.01 (m, 2F,  $\text{p-F-C}_6\text{H}_4$ ),  
 -151.98 (s, 4F,  $\text{BF}_4$ ).

### C.3.18. SINTESIS DE (32) y (36)

compuesto	Ar	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
<b>(32)</b>	p-Tol	50 mg 0.11 mmol	32.3 mg 0.11 mmol	54.48 mg 0.1 mmol	63.5 mg 60.4 % granate
<b>(36)</b>	$\text{F}_5\text{C}_6^-$	50 mg 0.11 mmol	32.3 mg 0.11 mmol	69.77 mg 0.1 mmol	110 mg 72 % marrón



### C.3.18.1. Datos espectroscópicos de (32)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_9\text{BF}_4\text{Pd}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 48.35; H, 4.06; N 12.08. **Experimentales:** C, 48.47; H, 3.83; N, 12.03.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1594.7 (m),  $\nu(\text{NNN})$ : 1369.74 (f);  $\nu(\text{BF}_4)$ : 1084.78 (f), otras bandas: 1501.72 (m); 1449.23 (f); 1204.76 (f); 820.84 (d); 775.83 (m); 750.33 (m).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$

- 9.28 (s, 1H, N-H),
- 8.07-8.02 (2d, 4H,  $\text{H}_A + \text{H}_{A'}$ ),
- 7.65 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ),
- 7.59 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ),
- 7.53 (td, 1H,  $\text{H}^{4''}$ ),
- 7.17-7.1 (m, 6H,  $\text{H}_B + \text{H}_{B'}$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{3''}$ ),
- 7.04 (d, 1H,  $\text{H}^{6''}$ ),
- 6.78 (t, 1H,  $\text{H}^5$ ),
- 6.8-6.76 (m, 2H,  $\text{H}^{4''''}$ ,  $\text{H}^{5''}$ ),
- 6.52 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7$ ,  $\text{H}^3$ ),
- 6.46 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 7.4$ ,  $\text{H}^6$ ),
- 6.31-6.23 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^{5''''}$ ),
- 6.16 (td, 1H,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7$  Hz,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7$  Hz,  $\text{H}^4$ ),
- 6.02 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^{4''''}, \text{H}^{3''''}) = 7.9$  Hz,  $\text{H}^{3''''}$ ),

3.22 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N(APMeFH)),  
 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N(APFH)),  
 2.33 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}**: (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =

150.331 (C <sup>6''</sup> ),	124.71 (C <sup>3</sup> ),
149.516 (C <sup>6</sup> ),	124.245 (C <sup>5''</sup> ),
138.57 (C <sup>4</sup> ),	121.968 (C <sup>o</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),
138.019 (C <sup>4''</sup> ),	121.449 (C <sup>3''</sup> ),
135.087 (C <sup>6'</sup> ),	120.455 (C <sup>4'</sup> ),
134.569 (C <sup>5''</sup> ),	111.858 (C <sup>3'''</sup> ),
130.359 (C <sup>o</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),	110.053 (C <sup>5'</sup> ),
129.704 (C <sup>m</sup> <sub><i>p</i>-Tol</sub> ),	46.376 (N-CH <sub>3</sub> ),
126.145 (C <sup>3</sup> ),	21.042 ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),
125.879 (C <sup>4''</sup> ),	17.912 (N=C-CH <sub>3</sub> (APMeFH)),
125.72 (C <sup>2</sup> ),	12.169 (N=C-CH <sub>3</sub> (APFH)).

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**: (376.279 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
 -150.9 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

**CV**: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>o</sup><sub>1</sub>(ox) = 1.085 V;  
 E<sup>o</sup><sub>2</sub>(ox) = 1.358 V.

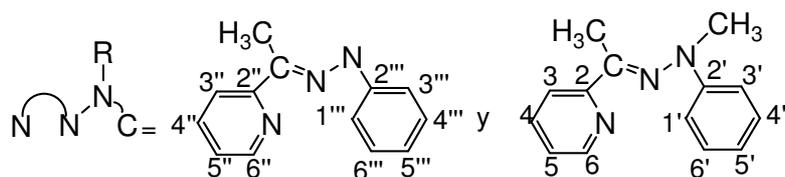
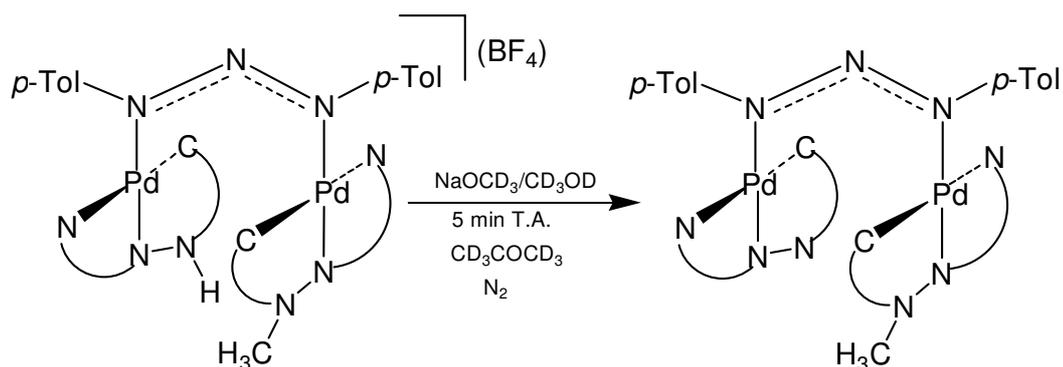
### C.3.18.2. Datos espectroscópicos de (36)

**RMN de <sup>1</sup>H**: (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =

9.53 (s, 1H, N-H),	H <sup>4'</sup> , H <sup>6'''</sup> ,
7.97 (d, 1H, H <sup>6</sup> ),	6.60 (t, 1H, H <sup>5''</sup> ),
7.89 (d, 1H, H <sup>6'</sup> ),	6.33 (d, 1H, H <sup>3'</sup> ),
7.73 (t, 1H, H <sup>4</sup> ),	5.91-5.98 (m, 2H, H <sup>5'</sup> , H <sup>6'</sup> ),
7.65 (t, 1H, H <sup>4'</sup> ),	5.79-5.85 (m, 2H, H <sup>3''</sup> , H <sup>4''</sup> ),
7.26-7.29 (m, CDCl <sub>3</sub> , H <sup>5</sup> ),	3.40 (s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ),
7.16-7.17 (d, 1H, H <sup>3</sup> , H <sup>5''</sup> ),	2.49 (s, 3H, CH <sub>3</sub> -C=N(APMeFH)),
6.95 (d, 1H, H <sup>3''</sup> ),	2.21 (s, 3H, CH <sub>3</sub> -C=N(APFH)).
6.66-6.70 (m, 2H,	

**RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}**: (376.279 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
 -149.75- -149.68 (m, F<sup>o</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>),  
 -150.76 (s, 4F, BF<sub>4</sub>),  
 -157.26- -157.05 (2t, F<sup>p</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>),  
 -161.84- -161.83 (m, F<sup>m</sup><sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sub>).

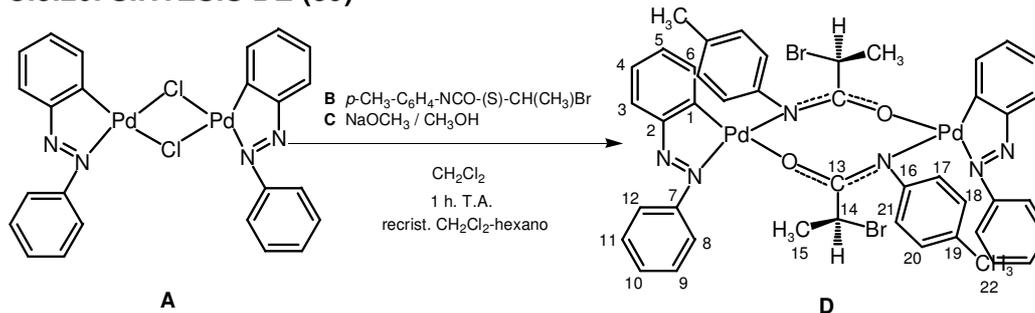
**C.3.19. REACCIÓN DE FORMACIÓN DE (38)**



**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$

- 8.1-8.03 (m, 4H,  $\text{H}_A + \text{H}_{A'}$ ),
- 7.73 (t, 1H,  $\text{H}^4$ ),
- 7.57 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ),
- 7.26 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),
- 7.14-7.04 (m, 5H,  $\text{H}_B + \text{H}_{B'}$ ,  $\text{H}^{4''}$ ),
- 6.92 (t, 1H,  $\text{H}^5$ ),
- 6.68-6.58 (m, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{3''}$ ),
- 6.53 (d, 1H,  $\text{H}^{6''}$ ),
- 6.38 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ),
- 6.27 (t, 1H,  $\text{H}^5$ ),
- 6.21 (t, 1H,  $\text{H}^{5''}$ ),
- 6.14 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ),
- 6.04 (d, 1H,  $\text{H}^{3''}$ ),
- 5.94-5.98 (m, 2H,  $\text{H}^{5''}$ ,  $\text{H}^{6''}$ ),
- 5.71 (t, 1H,  $\text{H}^{4''}$ ),
- 3.31 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ),
- 2.27-2.26 (2s, 6H,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ),
- 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N(APMeFH)}$ ),
- 1.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N(APFH)}$ ).

C.3.20. SÍNTESIS DE (39)



compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
<b>(39)</b>	100 mg 0.115 mmol	75.05 mg 0.31 mmol	1.28 mL 0.31 mmol	62.7 mg 65.5 % verde

La mezcla de isómeros geométricos se separa por cromatografía en columna utilizando una columna de silicagel preparada con hexano. El eluyente utilizado fué una mezcla tolueno/*n*-hexano 75/25% para obtener puro el isomero 1, o una mezcla diclorometano/*n*-hexano 50% para obtener puro el isómero 2.

**Análisis calculados para  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :** C, 48.59; H, 3.76; N 7.64. **Experimentales:** C, 48.86; H, 3.969; N, 7.827.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1581.39 (m), 1562.80 (f), 1507.2 (m), 765.99 (m).

**RMN de  $^1\text{H}$ :** Isom1: (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$

7.67-7.64 (m, 6H,  $\text{H}^6, \text{H}^8 + \text{H}^{12}$ ),  
 7.27-7.21 (m, 10H,  $\text{H}^{10}, \text{H}^{17} + \text{H}^{21}, \text{H}^9 + \text{H}^{11}$ ),  
 7.07 (d, 4H,  $J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{18} + \text{H}^{20}$ ),  
 6.98-6.92 (m, 4H,  $\text{H}^3, \text{H}^5$ ),  
 6.45 (td, 2H,  $J_{\text{HH}} = 3.4 \text{ y } 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 4.78 (c, 2H,  $^3J(\text{H}^{15}, \text{H}^{14}) = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{ONC-CH}$ ),  
 2.29 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  
 1.81 (d, 6H,  $^3J(\text{H}^{14}, \text{H}^{15}) = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH-CH}_3$ ).

(399.941 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$

7.71-7.69 (m, 4H,  $\text{H}^9 + \text{H}^{11}$ ),  
 7.4 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^{9,11}, \text{H}^{10}) = 6.3 \text{ Hz}$  y  $^4J(\text{H}^{8,12}, \text{H}^{10}) = 2.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{10}$ ),  
 7.33 (d, 4H,  $\text{H}^8 + \text{H}^{12}$ ),  
 7.24 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{17} + \text{H}^{21}$ ),  
 7.11-7.09 (m, 8H,  $\text{H}^3, \text{H}^6, \text{H}^{18} + \text{H}^{20}$ ),  
 7.03 (td, 2H,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 7.2 \text{ Hz}$  y  $J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),

6.45 (td, 2H,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7.2 \text{ Hz}$  y  $J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ),  
 4.86 (c, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{15}, \text{H}^{14}) = 6.5 \text{ Hz}$ , ONC-CH),  
 2.85 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  
 1.86 (d, 6H,  ${}^3J(\text{H}^{14}, \text{H}^{15}) = 6.5 \text{ Hz}$ , CH-CH<sub>3</sub>).

**Isom2:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta =$

7.72 (2H, dd,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.8 \text{ Hz}$  y  ${}^4J(\text{H}^5, \text{H}^3) = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ),  
 7.53 (d, 4H,  ${}^3J(\text{H}^{9,11}, \text{H}^{8,12}) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^8 + \text{H}^{12}$ ),  
 7.41 (d, 4H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{17} + \text{H}^{21}$ ),  
 7.3 (t, 1H,  ${}^3J(\text{H}^{9,11}, \text{H}^{10}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{10}$ ),  
 7.18 (t, 4H,  ${}^3J(\text{H}^{8,12}, \text{H}^{9,11}) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^{10}, \text{H}^{9,11}) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  
 $\text{H}^9 + \text{H}^{11}$ ),  
 7.07 (d, 4H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{18} + \text{H}^{20}$ ),  
 7.03 (td, 2H,  ${}^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ ,  
 $\text{H}^4$ ),  
 6.67 (dd, 2H,  ${}^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 7.8 \text{ Hz}$  y  $J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ),  
 6.53 (td, 2H,  ${}^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  ${}^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) =$   
 $1.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ),  
 4.68 (c, 2H,  ${}^3J(\text{H}^{15}, \text{H}^{14}) = 6.7 \text{ Hz}$ , ONC-CH),  
 2.29 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  
 1.78 (d, 6H,  ${}^3J(\text{H}^{15}, \text{H}^{14}) = 6.8 \text{ Hz}$ , CH-CH<sub>3</sub>).

**RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** **Isom1:** (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta =$

171.91 (OCN),	129.76 (C <sup>18</sup> +C <sup>20</sup> ),
163.1 (C <sup>1</sup> ),	129.19 (C <sup>6</sup> ),
154.32 (C <sup>2</sup> ),	120.61 (C <sup>17</sup> +C <sup>21</sup> ),
151.78 (C <sup>7</sup> ),	125.71 (C <sup>7</sup> +C <sup>11</sup> ),
146.04 (C <sup>16</sup> ),	125.44 (C <sup>3</sup> ),
135.01 (C <sup>5</sup> ),	123.89 (C <sup>8</sup> +C <sup>12</sup> ),
134.75 (C <sup>19</sup> ),	41.53 (C <sup>14</sup> ),
131.39 (C <sup>4</sup> ),	23.32 (C <sup>15</sup> ),
130.68 (C <sup>10</sup> ),	20.22 (C <sup>22</sup> ).

(100.576 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta =$

171.91 (OCN),	129.76 (C <sup>18</sup> +C <sup>20</sup> ),
163.1 (C <sup>1</sup> ),	129.19 (C <sup>3</sup> ),
154.32 (C <sup>2</sup> ),	120.61 (C <sup>8</sup> +C <sup>12</sup> ),
151.78 (C <sup>7</sup> ),	125.71 (C <sup>17</sup> +C <sup>21</sup> ),
146.041 (C <sup>19</sup> ),	125.44 (C <sup>5</sup> ),
135.011 (C <sup>6</sup> ),	123.89 (C <sup>9</sup> +C <sup>11</sup> ),
134.75 (C <sup>16</sup> ),	41.53 (C <sup>14</sup> ),
131.39 (C <sup>4</sup> ),	23.32 (C <sup>15</sup> ),
130.68 (C <sup>10</sup> ),	20.22 (C <sup>22</sup> ).

**Isom2:** (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.):  $\delta =$

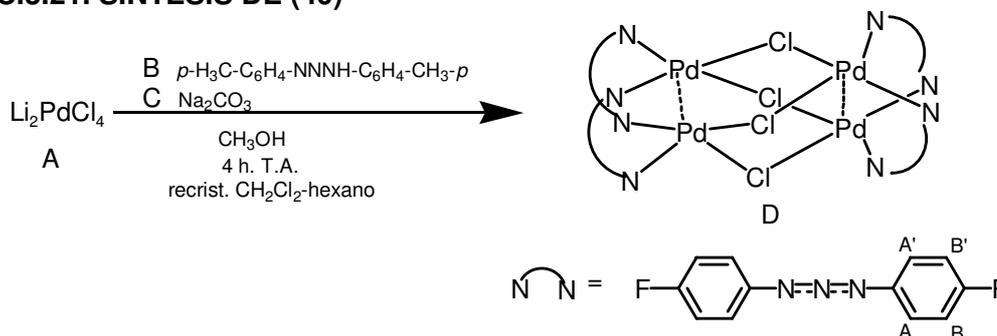
172.77 (OCN),	152.71 (C <sup>2</sup> ),
154.6 (C <sup>1</sup> ),	151.46 (C <sup>7</sup> ),

145.62 (C <sup>16</sup> ),	127.88 (C <sup>8</sup> +C <sup>12</sup> ),
134.98 (C <sup>6</sup> ),	126.2 (C <sup>17</sup> +C <sup>21</sup> ),
134.78 (C <sup>19</sup> ),	124.99 (C <sup>4</sup> ),
131.42 (C <sup>5</sup> ),	123.99 (C <sup>9</sup> +C <sup>11</sup> ),
130.36 (C <sup>10</sup> ),	41.15 (C <sup>14</sup> ),
129.75 (C <sup>18</sup> +C <sup>20</sup> ),	23.5 (C <sup>15</sup> ),
129.51 (C <sup>3</sup> ),	21.24 (C <sup>22</sup> ).

**CV:** Isom1: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>0</sup><sub>1</sub>(ox) = 1.209 V; E<sub>p1</sub>(red) = -1.182 V.

Isom2: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>0</sup><sub>1</sub>(ox) = 1.154 V; E<sub>p1</sub>(red) = -1.164 V.

### C.3.21. SÍNTESIS DE (40)



compuesto	Reactivo A	Reactivo B	Reactivo C	Producto D
<b>(40)</b>	554 mg 2.115 mmol	504.75 mg 2.115 mmol	112.21 mg 1.059 mmol	499 mg 63.1 % verde

**Análisis calculados para C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>8</sub>N<sub>12</sub>Pd<sub>4</sub> 0.75CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** C, 37.53; H, 2.16; N 10.77. **Experimental:** C, 37.535; H, 2.531; N, 10.18.

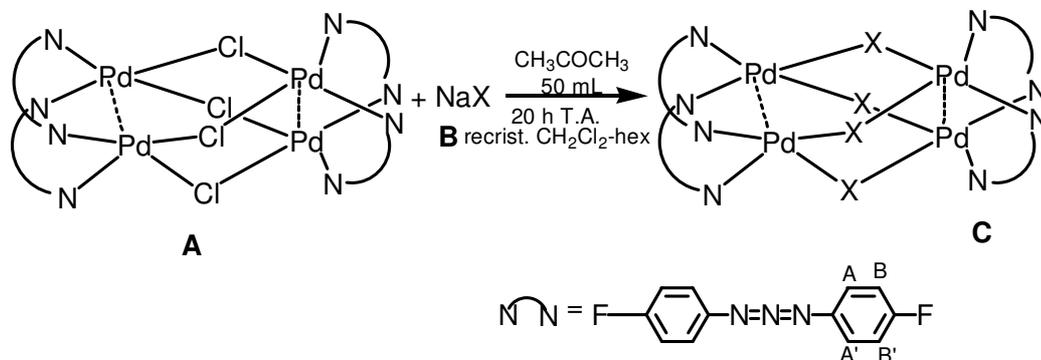
**IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3288.41 (m), 3207.90 (m), 1501.8 (f), 1428.89 (f), 1409.52 (f), 1235.21 (m), 832.00 (m)  
(nujol, cm<sup>-1</sup>) v (Pd-Cl): 324.947.

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
7.812 (m, 16H, H<sub>A</sub>+H<sub>A'</sub>);  
6.941 (m, 16H, H<sub>B</sub>+H<sub>B'</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
124.391 (s, C<sup>o</sup><sub>Ar</sub>);  
116.100 (s, C<sup>m</sup><sub>Ar</sub>).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
-115.709 (m, *p*-F- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

### C.3.22. SÍNTESIS DE (41) y (42)



compuesto	X	Reactivo A	Reactivo B	Producto C
(41)	Br	100 mg 53.1 mmol	21.87 mg 212.5 mmol	65 mg 73 % Verde
(42)	I	50 mg 33.41 mmol	20.04 mg 133.65 mmol	45.1 mg 81.8 % verde

#### C.3.22.1. Datos espectroscópicos de (41)

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{NNN})$ : 1498.44 (f); otras bandas: 1594.87 (d); 1425.53 (f); 1409.07 (f); 1310.28 (d); 1232.67 (m); 1192.68 (m); 1150.35 (m); 1100.09 (d); 956.61 (d); 829.61 (m); 590.88 (m).  
(nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{Pd-Br})$ : 242.987.

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
7.78 (m, 16H,  $\text{H}_\text{A} + \text{H}_{\text{A}'}$ );  
6.95 (m, 16H,  $\text{H}_\text{X} + \text{H}_{\text{X}'}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
162.35 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-NNN}$ );  
124.96 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}$ ).  
124.63 (d,  $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{o}}$ );  
116.05 (d,  $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{m}}$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
-116.32 (m, *p*-F- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

### C.3.22.2. Datos espectroscópicos de (42)

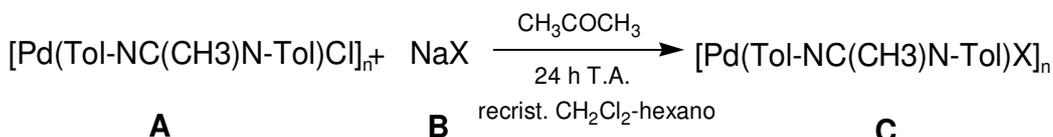
**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{NNN})$ : 1497.22 (f); otras bandas: 1595.69 (d); 1421.05 (f); 1408.04 (f); 1231.54 (m); 1190.67 (m); 1151.65 (m); 1099.63 (d); 832.09 (m); 590.56 (m).  
(nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{Pd-I})$ : 194.775.

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
7.70 (m, 16H,  $\text{H}_A+\text{H}_A'$ );  
6.95 (m, 16H,  $\text{H}_X+\text{H}_X'$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
159.79 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-NNN}}$ );  
146.0 (d,  $\text{C}_{\text{Ar-F}}$ );  
124.76 (d,  $\text{C}_{\text{Ar}}^o$ );  
115.89 (d,  $\text{C}_{\text{Ar}}^m$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :** (376.279 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
-116.28 (m, *p*-F- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

### C.3.23. SÍNTESIS DE (45) y (46)



compuesto	X	Reactivo A	Reactivo B	Producto C
<b>(45)</b>	Br	43 mg 28.35 mmol	13.98 mg 113.4 mmol	20.8 mg 43.3 % marrón
<b>(46)</b>	I	79 mg 52 mmol	31 mg 208.3 mmol	13 mg 35 % marrón

#### C.3.23.1. Datos espectroscópicos de (45)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{Br}_4\text{N}_8\text{Pd}_4$ :** C, 45.35; H, 4.044; N, 6.611. **Experimental:** C, 44.735; H, 4.42; N, 6.61.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1545.63 (f), 1506.80(f).  
(nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{Pd}-\text{Br})$ : 253.593, 261.789.

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
6.99 (d, 8H,  $^3J_{\text{AB}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{Ar}}$ ),  
6.69 (m, 8H,  $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{Ar}}$ ),  
2.3 (s, 24H,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  
1.52 (s, 12H,  $\text{C-CH}_3$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
167.81 (NCN), 128.00 ( $\text{C}^{\text{m}}_{\text{Ar}}$ ),  
147.46 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ ), 21.31 ( $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  
133.90 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_3$ ), 20.85 ( $\text{C-CH}_3$ ).  
129.44 ( $\text{C}^{\text{o}}_{\text{Ar}}$ ),

**ICP-masas:** ppb: 8300 Br, 6000 Pd.

**CV:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , velocidad de barrido  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )  $E^{\text{o}}_1(\text{ox}) = 1.082 \text{ V}$ ;  
 $E^{\text{o}}_2(\text{ox}) = 1.334 \text{ V}$ ;  $E_{\text{p}} = 1.646 \text{ V}$ .

### C.3.23.2. Datos espectroscópicos de (46)

**Análisis calculados para  $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{I}_4\text{N}_8\text{Pd}_4$ :** C, 40.83; H, 6.641; N 5.952.  
**Experimentales:** C, 43.59; H, 4.42; N, 6.393.

**IR:** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1557.28 (mf), 1506.8 (mf).  
(nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{Pd}-\text{I})$ : 162.955, 175.973.

**RMN de  $^1\text{H}$ :** (399.941 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
6.99 (d, 8H,  $^3J_{\text{AB}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{Ar}}$ ),  
6.69 (m, 8H,  $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{Ar}}$ ),  
2.3 (s, 24H,  $p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ),  
1.52 (s, 12H,  $\text{C-CH}_3$ ).  
(400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta =$   
7.03 (d, 8H,  $\text{CH}^{\text{o}}_{\text{Ar}}$ ),  
6.73 (d, 8H,  $\text{CH}^{\text{m}}_{\text{Ar}}$ ),  
2.29 (s, 24H,  $p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ),  
1.59 (s, 12H,  $\text{C-CH}_3$ ).

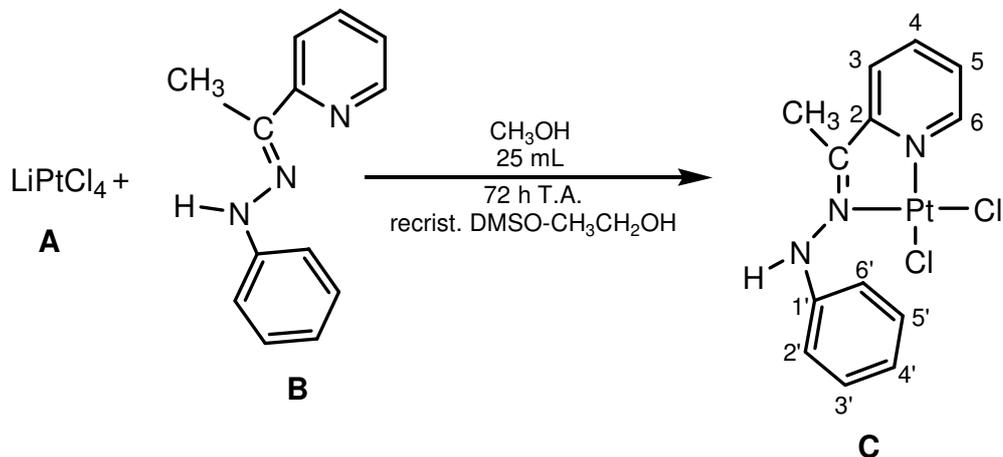
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** (100.576 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , T.A.):  $\delta =$   
167.81 (NCN), 129.44 ( $\text{C}^{\text{m}}_{\text{Ar}}$ ),  
147.46 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{\text{o}}_{\text{Ar}}$ ),  
133.90 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_3$ ), 21.31 ( $p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ),

20.85 (C-CH<sub>3</sub>).

**ICP-masas:** ppb: 4600 I, 7000 Pd.

**CV:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>) E<sup>0</sup><sub>1(ox)</sub> = 1.086 V;  
E<sup>0</sup><sub>2(ox)</sub> = 1.346 V; E<sub>p</sub> = 1.627 V.

**C.3.24. SINTESIS DE (48)**



Reactivo A		Reactivo B	Producto C
LiCl	PtCl <sub>2</sub>		
8.4 mg 0.2 mmol	26.5 mg 0.1 mmol	21.1 mg 0.1 mmol	29 mg 60 % marrón

**Análisis calculados para C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Pt:** C, 32.72; H, 2.75; N 8.8.  
**Experimentales:** C, 32.63; H, 2.75; N, 9.02.

**RMN de <sup>1</sup>H:** (399.941 MHz, CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
9.41 (d, 1H, H<sup>6</sup>),  
9.04 (s, 1H, N-H),  
8.43 (t, 1H, H<sup>4</sup>),  
8.2 (d, 1H, H<sup>3</sup>),  
7.94 (t, 1H, H<sup>5</sup>),  
7.29 (t, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>),  
7.0 (t, 1H, H<sup>4</sup>),  
6.92 (d, 2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup>),  
2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:** (100.576 MHz, CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>, T.A.): δ =  
174.87 (C=N),  
157.0 (C<sup>2</sup>),

149.02 (C<sup>6</sup>),  
144.91 (C<sup>1'</sup>),  
141.07 (C<sup>4</sup>),  
129.82 (C<sup>3</sup>, C<sup>5'</sup>),  
129.64 (C<sup>5</sup>),

128.3 (C<sup>3</sup>),  
122.88 (C<sup>4'</sup>),  
129.82 (C<sup>2'</sup>, C<sup>6'</sup>),  
17.09 (N=C-CH<sub>3</sub>).

## **D.CONCLUSIONES**



## D. CONCLUSIONES

1. En el complejo [Pd(APMeFH)] el ligando yodo puede ser desplazado por 1,3-bis(4-metilfenil)triazenuro, 1,3-bis(4-fluorfenil)triazenuro y 1,3-bis(pentafluorfenil)triazenuro para dar los complejos [Pd(APMeFH)( $\kappa^1$ -Ar-NNN-Ar)] donde Ar = *p*-Tol, *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. Estos tres complejos presentan comportamiento fluxional en disolución a través del proceso 1,3-metalotrópico del ligando  $\kappa^1$ -triazenuro.
2. El complejo [Pd(APMeFH)( $\kappa^1$ -dppm)][(BF<sub>4</sub>)] sufre en disolución un proceso fluxional consistente en un intercambio 1,3-metalotrópico.
3. Los complejos con la fórmula general [Pd(APFH)( $\kappa^1$ -Ar-NNN-Ar)], presentan un enlace de hidrógeno *intermolecular* N $\cdots$ H-N. Este enlace se forma tanto en estado sólido como en disolución, y favorece la asociación de las moléculas en dímeros permitiendo interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares.
4. Se han preparado complejos binucleares con un sólo ligando puente triazenuro (sin antecedentes bibliográficos), con dos mitades equivalentes de fórmula general [{Pd(APFH)}<sub>2</sub>( $\mu$ -Ar-NNN-Ar)][(BF<sub>4</sub>)] y [{Pd(APMeFH)}<sub>2</sub>( $\mu$ -Ar-NNN-Ar)][(BF<sub>4</sub>)] o con dos mitades no equivalentes [Pd(APFH)Pd(APMeFH)( $\mu$ -Ar-NNN-Ar)][(BF<sub>4</sub>)].
5. Los complejos con la fórmula general [{Pd(APFH)}<sub>2</sub>( $\mu$ -L)][(BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>], [{Pd(APMeFH)}<sub>2</sub>( $\mu$ -L)][(BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>] y [{Pd(APFH-H)}<sub>2</sub>( $\mu$ -L)][(BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>], (donde L = dppm, dppe y Ar-NNN-Ar) se disponen "face to face" de forma que ambos ligandos tridentados coordinados a ambos paladios se colocan prácticamente planos (simetría C<sub>2</sub>), dando lugar a interacciones  $\pi$ - $\pi$  *intramoleculares*.
6. Los átomos pesados de los ligandos hidrazona ortometalados cuando actúan como tridentados (a excepción de los átomos de carbono de los grupos metilo: C-CH<sub>3</sub> y N-CH<sub>3</sub>) se encuentran prácticamente en un plano para las todas las estructuras resueltas por difracción de RX de monocristal estudiadas en el presente trabajo. Este hecho parece favorecer la formación de un sistema  $\pi$  extenso que posibilita las interacciones  $\pi$ - $\pi$  observadas en la mayoría de dichas estructuras.

7. Se han sintetizado complejos mononucleares con los ligandos tridentados APFH, APM<sub>2</sub>FH y APFH-H que se agrupan formando dímeros a través de interacciones π-π, tanto en estado sólido como en disolución. Sin embargo, el impedimento estérico ejercido por los ligandos 2,6-dimetilpiridina, y PMePh<sub>2</sub>, para los complejos del tipo [Pd(APFH)L], [Pd(APM<sub>2</sub>FH)L] y [Pd(APFH-H)L] impide la formación de estas interacciones π-π.
8. Se sintetizaron los dos diastereoisómeros con simetría C<sub>2</sub>: (Δ,S,S) y (Λ,S,S) del complejo  $[\{Pd_2(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-p-CH_3-C_6H_4-NCO-(S)-CH(CH_3)Br)\}_2]$ ; que fueron separados por cromatografía de columna.
9. Los datos de voltametría cíclica de los dos diastereoisómeros de  $[\{Pd_2(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-p-CH_3-C_6H_4-NCO-(S)-CH(CH_3)Br)\}_2]$  ilustraron como un pequeño cambio estructural provoca un cambio apreciable en las energías de los orbitales frontera.
10. La estructura de  $[\{Pd_2(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-p-CH_3-C_6H_4-NCO-(S)-CH(CH_3)Br)\}_2]$  se confirmó mediante difracción de RX de una muestra monocristalina en la que co-cristalizaron los dos isómeros, permitiendo enlaces de hidrógeno *intermoleculares* N···H-C entre ambos isómeros en estado sólido.
11. Podemos decir, que en  $[\{Pd_2(C_6H_4-N=N-C_6H_5)(\mu-p-CH_3-C_6H_4-NCO-(S)-CH(CH_3)Br)\}_2]$ , existe reconocimiento molecular entre diastereoisómeros, ya que las interacciones π-π sólo se producen entre isómeros iguales.
12. La sustitución de los puentes cloro, por bromo y yodo, en los complejos  $[\{Pd_2(Ar-NNN-Ar)_2(\mu-Cl)_4]$  se produce de una forma total y sin cambios apreciables en su estructura.
13. Se han detectado importantes cambios en el comportamiento de los ligandos isoelectrónicos triazenuro y acetamidinato, de manera que dan lugar a complejos con estructuras diferentes.
14. Los ligandos diariltriazenuro, arilamidato y diarilacetamidato se muestran muy eficaces a la hora de construir complejos mononucleares, binucleares y tetranucleares electroquímicamente activos.

15. En el empaquetamiento de los complejos sintetizados en estado sólido, los enlaces de hidrógeno (ya sean  $\pi \cdots \text{H}-\text{C}$ ,  $\text{F} \cdots \text{H}-\text{C}$ ,  $\text{N} \cdots \text{H}-\text{N}$ ,  $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{A}$  (donde  $\text{A} = \text{N}$  ó  $\text{C}$ )) parecen ser la fuerza determinante en el modo de disponerse las moléculas o/y los iones en el cristal, por encima de las interacciones  $\pi-\pi$ . Excepto para el complejo  $[\text{Pd}(\text{APFH})\text{Cl}]$ , estos enlaces de hidrógeno coexisten en la estructura en estado sólido con las interacciones  $\pi-\pi$ .
16. Del estudio comparativo de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  de los diferentes complejos objeto de esta Memoria se deduce que las interacciones  $\pi-\pi$  también existen en disolución.