



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE AMINAS  
ORTOPALADIADAS FRENTE A COMPUESTOS  
ORGÁNICOS INSATURADOS**

**TESIS DOCTORAL**

**Juana Turpín Saorín**

**1999**

**"SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE AMINAS  
ORTOPALDIADAS FRENTE A COMPUESTOS  
ORGÁNICOS INSATURADOS"**

Memoria presentada para optar al  
grado de Doctor en Química por la  
licenciada

**JUANA TURPÍN SAORÍN**



DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA  
UNIVERSIDAD DE MURCIA  
APTO. CORREOS, 4021  
CAMPUS UNIVERSITARIO DE ESPINARDO  
30071 - MURCIA - ESPAÑA

José Vicente Soler y Isabel M<sup>a</sup> Saura Llamas, Catedrático y profesora titular, respectivamente, del departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada "Síntesis y Reactividad de Aminas Ortopaladiadas frente a Compuestos Orgánicos Insaturados", ha sido realizada por Dña. Juana Turpín Saorín, en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Murcia, Octubre de 1999

Fdo: Dra. I. Saura

Fdo: Prof. Dr. J. Vicente



Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

**Prof. Dr. José Vicente Soler**, director de esta Tesis, por haberme dado la oportunidad de trabajar en su grupo de Química Organometálica, por sus enseñanzas, por todos sus consejos y ayuda en los momentos en que las cosas no salían bien y en aquellos otros que saliendo bien las mejoraba, por haberme transmitido su entusiasmo por la Química y su disciplina y rigor científico. ¡Gracias D. José!

**Dra. Isabel M<sup>a</sup> Saura Llamas**, codirectora de esta Tesis, por enseñarme a trabajar y organizarme, por compartir conmigo toda su experiencia, por su dedicación, no siempre fácil, a la hora de dirigir mi investigación, por el gran esfuerzo que ha realizado para que todo saliera bien y sobre todo por ser mi amiga. ¡Gracias Isabel!

**Prof<sup>a</sup>. Dra. M<sup>a</sup> Teresa Chicote**, que cuando dirigió mi Tesina, ya me transmitió el gusto por la Química y la investigación, por estar siempre ahí, por apoyarme aconsejarme, dispuesta a escucharme y ayudarme en todo momento. ¡Gracias Maite!

**Rita Guerrero** por acogerme tan bien en el laboratorio desde el primer día, por querer ayudarme siempre, por traducirme las publicaciones, por hacerme reír tanto, por compartir muchos momentos felices, por ser mi amiga. ¡Gracias Rita!

**Dra. M<sup>a</sup> Dolores Abrisqueta** que desde el principio me enseñó y aconsejó a ser ordenada y disciplinada, por su apoyo y ayuda, por compartir muchos momentos felices. ¡Gracias M<sup>a</sup> Dolores!

**Conchi Rubio** que con sus risas y música consiguió crear un clima muy agradable en el laboratorio, por estar siempre dispuesta a ayudar antes de pedírselo, por compartir muchos momentos felices. ¡Gracias Conchi!

**Dr. Claus Grünwald** que siempre me ha ayudado, sobre todo en estos últimos momentos. ¡Gracias Claus!

**Dra. Delia Bautista** por todas sus explicaciones de RMN, por resolverme varias estructuras cristalinas, por ser tan eficaz y competente y estar siempre ahí dispuesta a ayudarme. ¡Gracias Deli!

**Dra. Cristina Lagunas** con la que me hubiese gustado compartir más horas de laboratorio, siempre poniendo orden en los momentos de crisis.

**Dra. Carmina Ramirez De-Arellano** por enseñarme a manejar el aparato de RMN, por resolverme varias estructuras cristalinas.

**Dr. Pablo Gonzalez** por sus consejos en mis inicios en el laboratorio, por ser tan ordenado y riguroso trabajando.

**Sonia Huertas** que ha sido una buena compañera, con la que siempre se puede contar.

**Drs. Jose Antonio Abad y Aurelia Arcas**, por su ayuda.

**Paco y Eloisa**, por dejar que me colara muchas veces en el RMN, por ser muy buenos compañeros.

**Juán Gil** por la utilidad de su Tesis a la hora de escribir la mía.

**Carmen, Begoña, Rafa, Jesus, Calum, Walter, Andy** y todos aquellos compañeros que de una forma u otra han hecho agradable todo este tiempo en el laboratorio.

**Prof. Dr. P. G. Jones**, por la determinación de algunas estructuras cristalinas que aparecen en esta memoria.

**Miguel Angel**, mi hijo, por tantas veces que ha dejado de ir al parque por venirse conmigo a la Universidad. ¡Gracias cariño!

**Villegas** por compartir conmigo muchos momentos difíciles y otros felices de mi investigación, por apoyarme, escucharme y animarme siempre, por escanear e imprimir siempre que se lo he pedido y por otras muchísimas cosas. ¡Gracias Ville!

**Mis padres** por apoyarme y animarme siempre.

**ÍNDICE**

Abreviaturas.....	v
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 COMPUESTOS CICLOMETALADOS.....	3
1.2 ORTOMETALACIÓN DE AMINAS PRIMARIAS.....	4
1.3 REACCIONES DE INSERCIÓN.....	9
1.3.1 Inserción de un alquino.....	10
1.3.2 Inserción de dos alquinos.....	13
1.3.3 Inserción de tres alquinos.....	16
1.4 DEMETALACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS RESULTADO DE LA INSERCIÓN DE ALQUINOS EN EL ENLACE Pd-C DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.....	17
1.5 OBJETIVOS.....	20
<b>2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>21</b>
2.1- ORTOMETALACIÓN DE AMINAS SECUNDARIAS. REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO Y SUSTITUCIÓN.....	23
2.2 REACCIONES DE INSERCIÓN DE ALQUINOS EN AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS ORTOMETALADAS.....	37
2.2.1.- Síntesis y reactividad de compuestos monoinsertados.....	37
2.2.2.- Síntesis y reactividad de compuestos diinsertados.....	42
2.2.3.- Síntesis y reactividad de compuestos triinsertados.....	64
2.3 INSERCIÓN DE CO E ISOCIANUROS EN LOS PRODUCTOS DE DIINSERCIÓN DE ALQUINOS EN AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS ORTOMETALADAS.....	77
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>89</b>
3.1 ANÁLISIS DE CARBONO, HIDRÓGENO, NITRÓGENO Y AZUFRE.....	91
3.2 TÉCNICAS ESTRUCTURALES.....	91
3.2.1 Espectroscopía infrarroja.....	91
3.2.2 Espectrometría de resonancia magnética nuclear.....	91
3.2.3 Difracción de rayos X.....	91
3.2.4 Conductividad.....	92
3.2.5 Determinación de puntos de fusión.....	92

3.2.6 Tratamiento de los disolventes utilizados.....	92
3.3 PREPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA.....	93
3.4 PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS.....	94
3.4.1 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\mu\text{-OAc})_2]$ ( <b>1</b> ).....	94
3.4.2 Preparación de $[\text{Pd}\{(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}\}_2(\text{OAc})_2]$ ( <b>2</b> ).....	95
3.4.3 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>4a</b> ).....	98
3.4.4 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})\text{-2}\}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>4b</b> ).....	101
3.4.5 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5a</b> ).....	103
3.4.6 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})\text{-2}\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5b</b> ).....	106
3.4.7 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}\text{Br}\{(\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2)\}]$ ( <b>6</b> ).....	109
3.4.8 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{acac})]$ ( <b>7</b> ).....	111
3.4.9 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ ( <b>8a</b> ).....	114
3.4.10 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})\text{-2}\}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ ( <b>8b</b> ).....	116
3.4.11 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{COD})]\text{ClO}_4$ ( <b>9</b> ).....	119
3.4.12 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCHPh-2}\}(\mu\text{-Br})_2]$ [R = CO <sub>2</sub> Me, R' = Ph] ( <b>10</b> ).....	121
3.4.13 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph-2}\}(\mu\text{-Br})_2]$ [R = CO <sub>2</sub> Et, R' = Ph] ( <b>11</b> ).....	123
3.4.14 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph-2}\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ [R = CO <sub>2</sub> Me, R' = Ph] ( <b>12</b> ).....	125
3.4.15 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph-2}\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ [R = CO <sub>2</sub> Et, R' = Ph] ( <b>13</b> ).....	128
3.4.16 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph-2}\}\text{Br}(\text{CN}^t\text{Bu})]$ [R = CO <sub>2</sub> Me, R' = Ph] ( <b>14</b> ).....	131
3.4.17 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph-2}\}\text{Br}(\text{CN}^t\text{Bu})]$ [R = CO <sub>2</sub> Et, R' = Ph] ( <b>15</b> ).....	133
3.4.18 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}$ Br] [R = Me] ( <b>16</b> ).....	136
3.4.19 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-}$ 2}Br] [R = Et]. ( <b>17a</b> ).....	138
3.4.20 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,Cl-5}\}\text{Br}]$ [R = Et] ( <b>17b</b> ).....	141
3.4.21 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}]$ [R = Et] ( <b>17c</b> ).....	144
3.4.22 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,NO}_2\text{-}$ 5}Br] [R = Et] ( <b>17d</b> ).....	146

3.4.23 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Ph] ( <b>18a</b> ).....	149
3.4.24 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{Cl}-5\}\text{Br}]$ [R = Ph] ( <b>18b</b> ).....	152
3.4.25 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{F}-5\}\text{Br}]$ [R = Ph] ( <b>18c</b> ).....	154
3.4.26 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me, R' = Ph] ( <b>19</b> ).....	157
3.4.27 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Et, R' = Ph] ( <b>20a</b> ).....	159
3.4.28 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{F}-5\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Et, R' = Ph] ( <b>20b</b> ).....	161
3.4.29 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}(\text{py})](\text{TfO})$ [R = Me] ( <b>21</b> ).....	163
3.4.30 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}(\text{phen})](\text{TfO})$ [R = Me] ( <b>22</b> ).....	166
3.4.31 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>23a</b> ).....	169
3.4.32 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>23b</b> ).....	173
3.4.33 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{OMe}-5\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>23c</b> ).....	175
3.4.34 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{Cl}-5\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>23d</b> ).....	179
3.4.35 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{F}-5\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>23e</b> ).....	181
3.4.36 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}\text{Br}]$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>23f</b> ).....	184
3.4.37 Preparación de <b>24</b> .....	186
3.4.38 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>25</b> ).....	189
3.4.39 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}(\text{PPh}_3)](\text{OTf})$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>26</b> ).....	192
3.4.40 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}(\text{py})](\text{OTf})$ [R = CO <sub>2</sub> Me] ( <b>27</b> ).....	195
3.4.41 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Me] ( <b>28</b> ).....	197

3.4.42 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Et] (29a).....	200
3.4.43 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{Cl}-5\}\text{Br}]$ [R = Et] (29b).....	203
3.4.44 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{F}-5\}\text{Br}]$ [R = Et] (29c).....	205
3.4.45 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Ph] (30a).....	209
3.4.46 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{Cl}-5\}\text{Br}]$ [R = Ph] (30b).....	211
3.4.47 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{F}-5\}\text{Br}]$ [R = Ph] (30c).....	214
3.4.48 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(=\text{N}^t\text{Bu})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Me] (31).....	216
3.4.49 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}\{\text{=NC}_6\text{H}_3(\text{Me})_2-2,6\}\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Me] (32).....	219
3.4.50 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(=\text{N}^t\text{Bu})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Et] (33).....	221
3.4.51 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}\{\text{=NC}_6\text{H}_3(\text{Me})_2-2,6\}\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Et] (34).....	224
3.4.52 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{F}-5\}\text{Br}](\text{CN}^t\text{Bu})]$ [R = Ph] (35).....	226
3.4.53 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}(\text{py})](\text{TfO})$ [R = Me] (36).....	229
3.4.54 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}(\text{CN}^t\text{Bu})](\text{TfO})$ [R = Me] (37).....	231
3.4.55 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}(\text{phen})](\text{TfO})$ [R = Me] (38).....	234
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>239</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>243</b>

## Abreviaturas

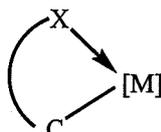
Ac	Acetileno
acac	Acetilacetato
Ar	Arilo
<sup>t</sup> Bu	Tert-butilo
COD	1,5-ciclooctadieno
DMSO	Dimetilsulfóxido
Et	Etilo
IR	Infrarrojo
Me	Metilo
OAc	Acetato
OTf	Triflato o trifluorometanosulfonato
Ph	Fenilo
phen	1,10-fenantrolina
py	Piridina
ppm	Partes por millón
R	Alquilo o arilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
X	Halógeno

## INTRODUCCIÓN

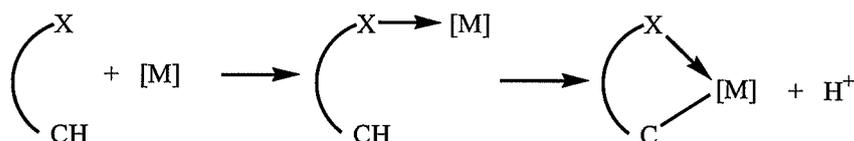
## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.2 COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Se llaman complejos ciclometalados, o complejos organometálicos de coordinación intramolecular, aquellos compuestos que contienen un sistema del tipo:



Entre todos los métodos conocidos de síntesis de compuestos ciclometalados, el más simple y conveniente es la metalación directa de un ligando coordinado previamente al centro metálico a través del heteroátomo.



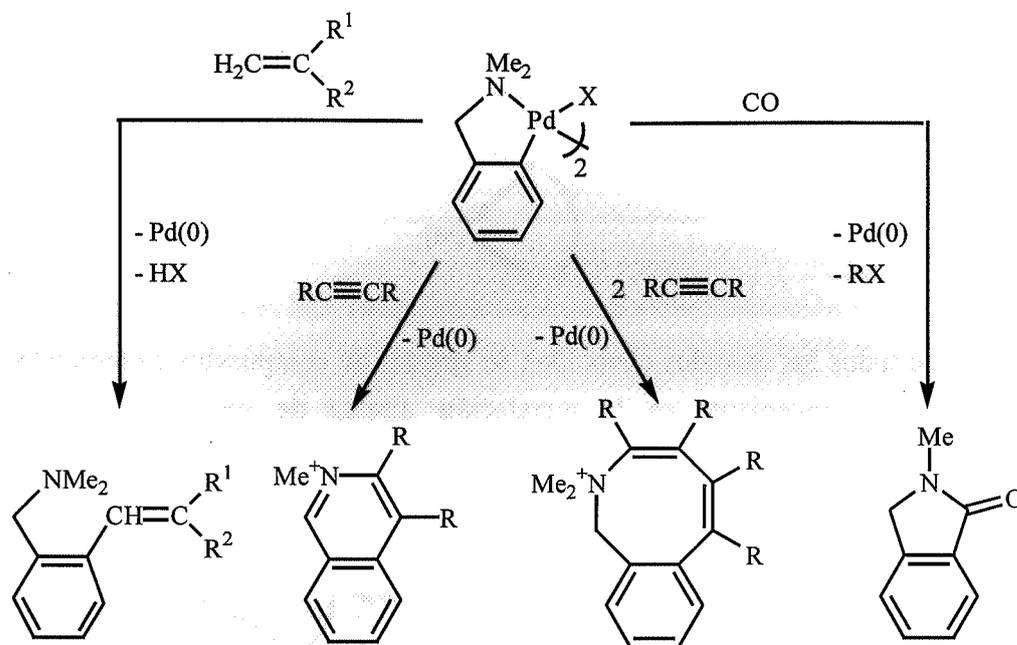
Las reacciones de este tipo reciben el nombre de ciclometalaciones y, en el caso particular de que la reacción implique la posición *orto*- de un anillo aromático del ligando, se denominan ortometalaciones.<sup>1</sup>

La química de los compuestos ciclometalados es una de las áreas de mayor actualidad en la química organometálica.<sup>1,2</sup> El interés de estos complejos reside en su tremenda versatilidad: estos metalociclos se usan en síntesis orgánica,<sup>3-7</sup> son productos clave como intermedios en transformaciones catalíticas,<sup>8,9</sup> y, si el complejo posee un centro ópticamente activo, pueden utilizarse para la resolución de ligandos quirales.<sup>10-14</sup> Además algunos compuestos ortometalados presentan propiedades de cristales líquidos<sup>15</sup> o poseen actividad biológica.<sup>16</sup>

Desde la síntesis de los primeros complejos ortometalados,<sup>17</sup> se ha preparado un enorme número de complejos de este tipo conteniendo un gran número de metales diferentes y una gran variedad de sustratos orgánicos que pueden contener como heteroátomos nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno (entre otros).<sup>18-25</sup>

Dentro del gran número de compuestos ciclometalados que existen, estamos especialmente interesados en aquellos que contienen paladio como metal de transición y aminas como ligando. El enlace C-M en compuestos organometálicos conteniendo

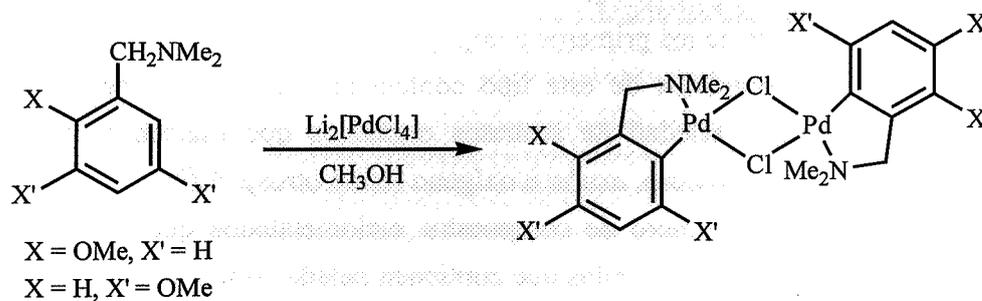
aminas ortometaladas sufre reacciones de inserción de numerosos sustratos orgánicos insaturados como monóxido de carbono,<sup>26</sup> alquenos<sup>27</sup> y alquinos.<sup>28</sup> La depaladiación de estos compuestos de inserción puede conducir a la preparación de compuestos orgánicos extraordinariamente interesantes.<sup>28-30</sup>



## 1.2 ORTOMETALACIÓN DE AMINAS PRIMARIAS

El trabajo inicial de Friedrich y Cope<sup>31</sup> sobre ciclopaladiación de bencilaminas estableció que sólo podían ser ortometaladas aquellas aminas que cumplieran tres condiciones.

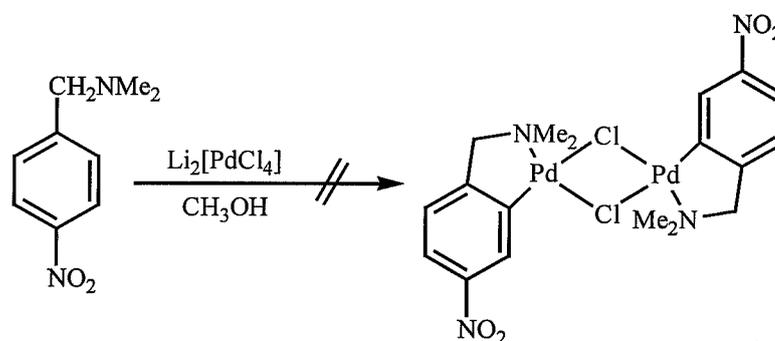
En primer lugar, las aminas debían ser terciarias. Así, la ortometalación de N,N-dimetilbencilamina, o de algunos de sus derivados conteniendo grupos dadores en el anillo bencénico, se conseguía fácilmente por reacción con tetracloropaldato de litio.



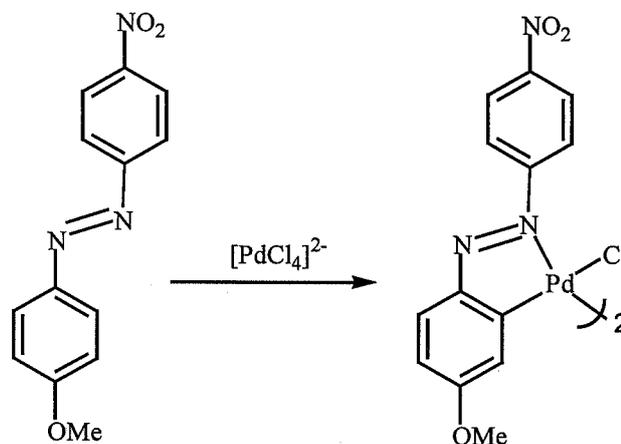
Sin embargo, las mismas condiciones de reacción no llevaban a la ortometalación de bencilaminas N-monosustituídas (incluso algunas altamente activadas como la N-fenil-3,5-dimetoxibencilamina) o de la propia dibencilamina.

Esta limitación se interpreta en función del mecanismo del proceso de ortometalación. En las condiciones utilizadas, la ortometalación implica la formación de un intermedio  $[PdX_2(amina)_2]$ , que tiene que disociar un ligando amina como paso inicial para la activación del enlace C-H del anillo bencénico. Como las aminas primarias y secundarias se coordinan más fuertemente al centro metálico, el proceso de disociación se ve dificultado.<sup>1,32</sup>

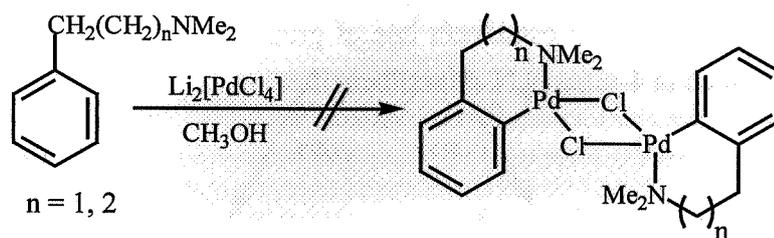
La segunda condición establecía que el grupo arilo de la amina no debía estar desactivado como en la 4-nitro-N,N-dimetilbencilamina.



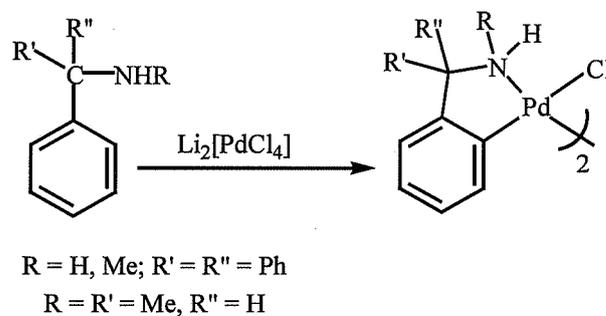
De nuevo, este requisito puede justificarse atendiendo al mecanismo de la reacción. Estas reacciones de ortopaladiación, son reacciones que transcurren vía ataque electrofílico de Pd(II) al anillo bencénico por lo que la presencia en el anillo arílico de sustituyentes electrodonadores favorece dicha reacción, mientras que los sustituyentes electroaceptores desactivan el anillo y por tanto dificultan la reacción.<sup>1,32</sup> Así, las reacciones de  $PdCl_2$  con azobencenos asimétricamente sustituidos conducen a complejos ciclopaladiados en el anillo bencénico que contiene grupos electrodonadores.<sup>33</sup>



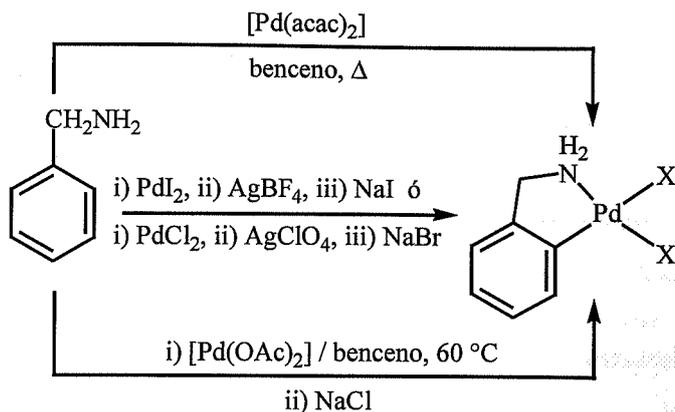
Por último, la última condición indicaba que el paladaciclo formado tras la ortometalación debía ser un anillo plano de cinco miembros; la prueba de este tercer requisito era que algunas aminas, potenciales precursores de anillos de seis o siete miembros como la *N,N*-dimetil-2-fenil-1-etilamina y la *N,N*-dimetil-3-fenil-1-propilamina, no se ortometalaban en las condiciones ensayadas.



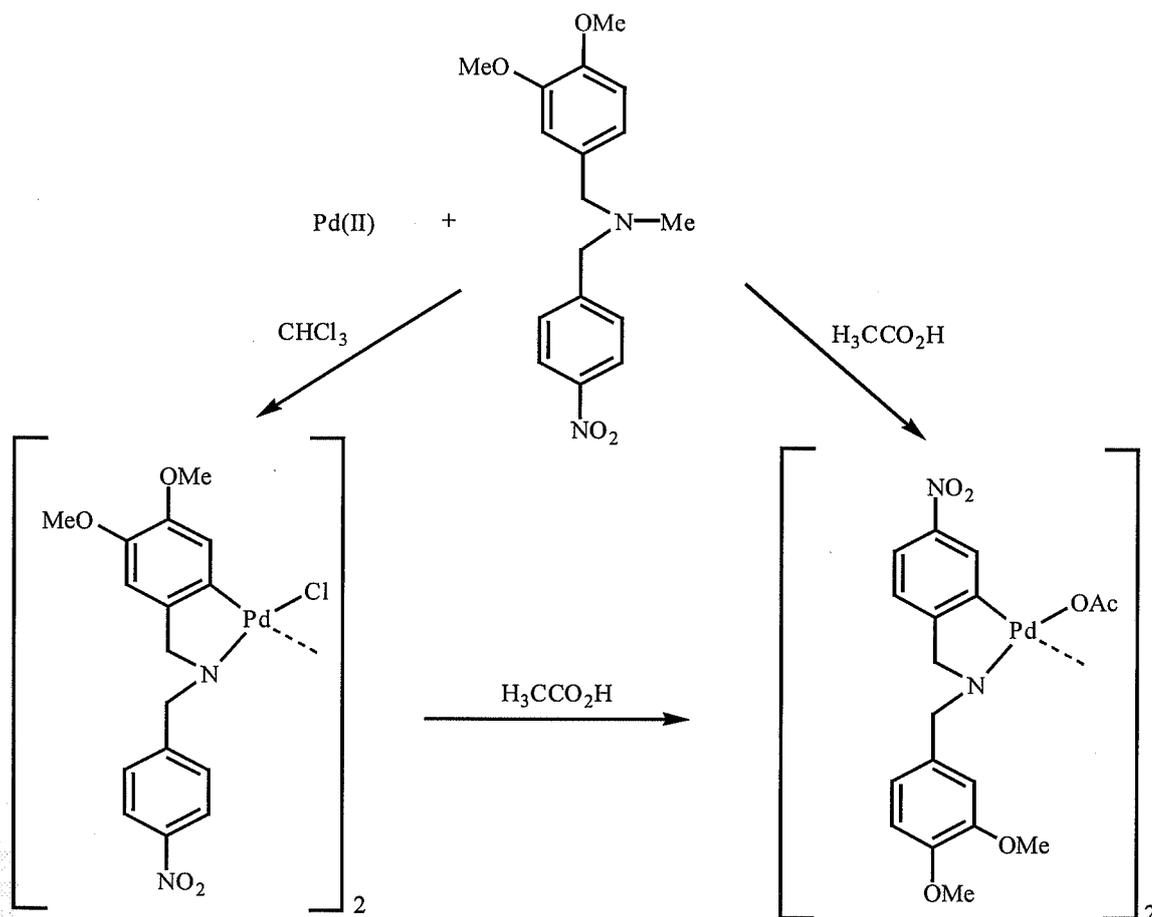
Desde este trabajo inicial, se ha conseguido la ortometalación de algunas aminas que constituyen excepciones a estas reglas. Así, Lewis<sup>34</sup> y, más tarde, Dunina<sup>35</sup> establecieron que la sustitución de un hidrógeno en el carbono bencílico por un grupo metilo o fenilo permitía la ortometalación de algunas aminas primarias y secundarias.



La sustitución del complejo de paladio utilizado habitualmente (tetracloropaladato de litio) por acetato de paladio, acetilacetonato de paladio o la reacción del complejo  $[\text{PdX}_2(\text{amina})_2]$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) con  $\text{AgBF}_4$  ó  $\text{AgClO}_4$  permiten la ortometalación de la propia bencilamina<sup>36-39</sup>



En cuanto a la existencia de grupos retiradores electrónicos en el anillo bencénico, la única ortopaladiación publicada de un derivado arilo conteniendo un sustituyente electroceptor, es la de una amina terciaria, pero la metalación ocurre en ácido acético, en el que el mecanismo es diferente al de otros disolventes.<sup>40</sup>

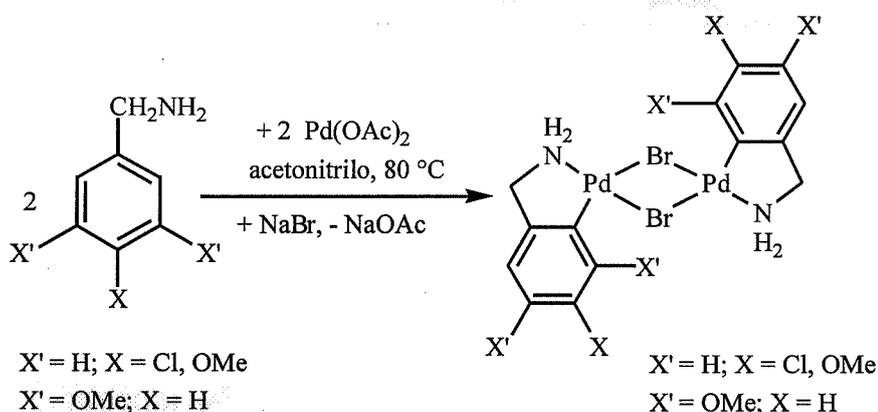


Ligandos nitroarílicos ortopaladiados han sido preparados por otros caminos, como por ejemplo, la reacción de *o*-bromobencilaminas con

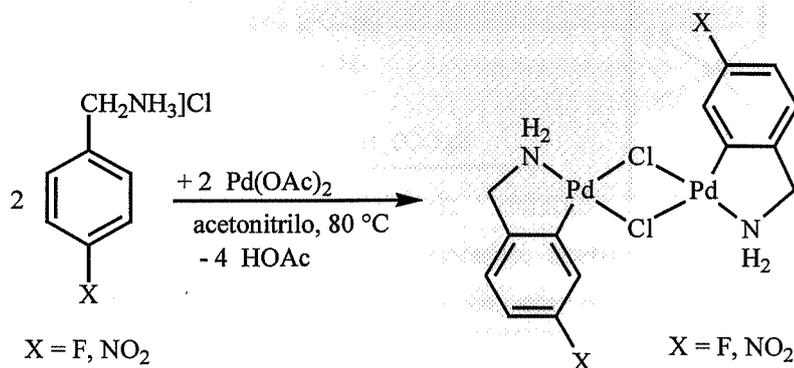
bis(dibencilidena)paladio(0)<sup>41</sup> o reacciones de intercambio de ligandos,<sup>40,42</sup> pero no a través de reacciones de ortometalación de aminas.

Aún así, con excepción de la propia bencilamina, las tres limitaciones que establecieron Friedrich y Cope para la ortometalación de bencilaminas todavía estaban vigentes cuando comenzamos a trabajar en este tema.

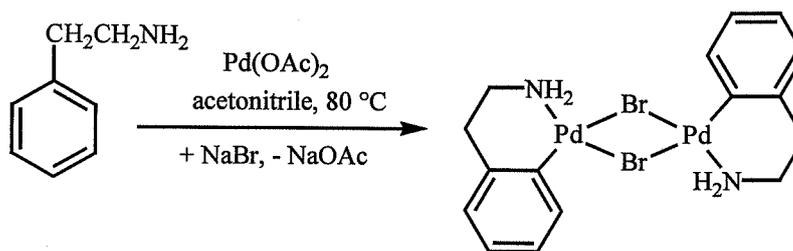
Recientemente el grupo de investigación al que pertenezco ha desarrollado un método general y sencillo para la ortometalación de aminas primarias sin sustituyentes en el carbono metilénico y que contienen sustituyentes dadores o retiradores electrónicos en el anillo fenílico.<sup>43</sup> Así, cuando se hacen reaccionar diversas aminas primarias con acetato de paladio en relación molar 1:1 en acetonitrilo a reflujo durante 4-8 h y se trata la mezcla resultante con NaBr, se obtienen los complejos ortometalados correspondientes.



Cuando la amina primaria de partida no es comercial, puede hacerse reaccionar el cloruro de amonio correspondiente con acetato de paladio en las mismas condiciones: Así se ortometalan la *p*-NO<sub>2</sub>-bencilamina y *p*-F-bencilamina.



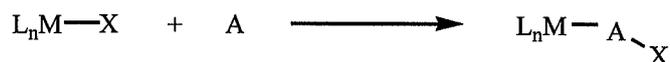
Este método general de síntesis ha permitido la ortometalación de la fenetilamina, para dar un complejo ortometalado que contiene un paladacyclo de seis miembros.



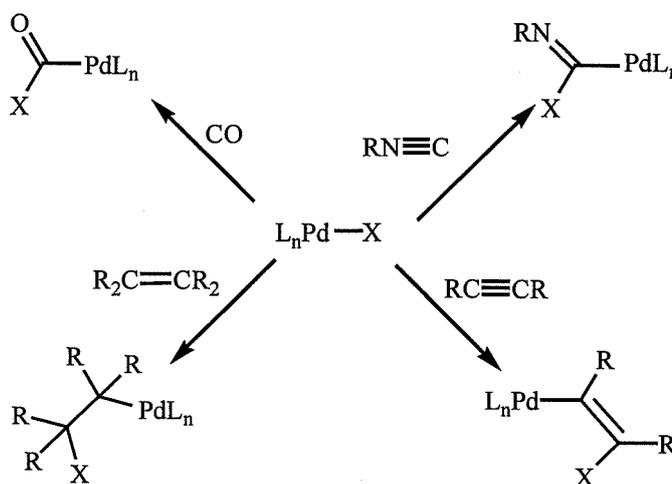
Con estos antecedentes, nos propusimos ortometalar bencilaminas secundarias y estudiar su reactividad.

### 1.3 REACCIONES DE INSERCIÓN

Se conocen como reacciones de inserción aquellas que se pueden representar según el siguiente esquema, donde A es una molécula insaturada como CO, alquenos, alquinos, isocianuros, etc.



Las reacciones de inserción se hallan entre los procesos más estudiados en Química Organometálica. Uno de los metales en el que este tipo de reacciones ha sido más ampliamente investigado es paladio.<sup>44</sup> Ello puede ser debido a la elevada reactividad del enlace Pd-C frente a moléculas como las mencionadas anteriormente,<sup>45</sup> junto con las aplicaciones en síntesis orgánica que se derivan de este tipo de reacciones.<sup>4,29,44</sup> En el siguiente esquema se ilustra la reactividad del enlace Pd-C en este tipo de procesos.

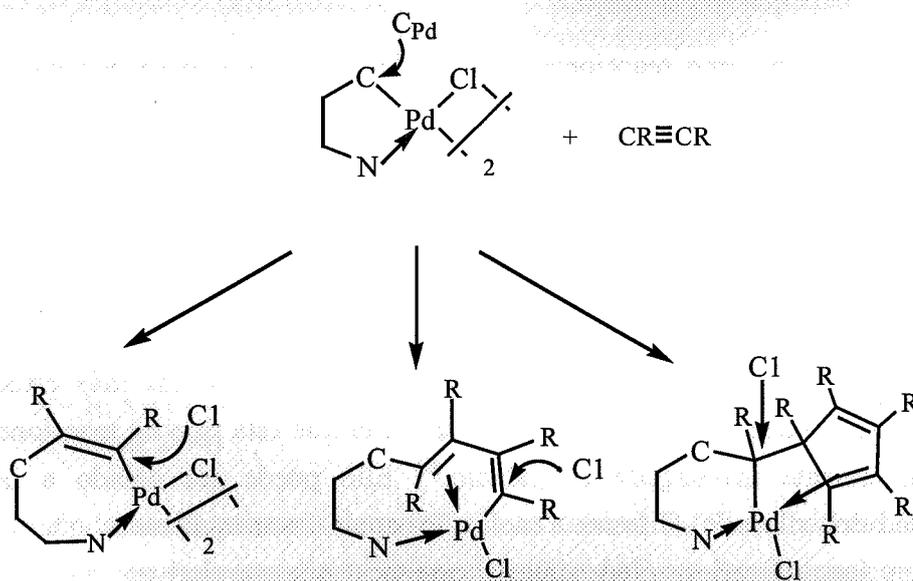


En estas reacciones se rompe un enlace  $\pi$  en la molécula orgánica que se inserta y se forman dos enlaces  $\sigma$ , uno con el metal y otro con ligando X. En el caso particular que trataremos de ahora en adelante, la inserción de alquinos en enlaces Pd-C, el triple enlace del alquino se convierte en doble y se forma un nuevo enlace C-Pd y un nuevo enlace C-C

La mayor parte de los estudios de reactividad de compuestos organometálicos de paladio frente a alquinos se ha realizado con compuestos ciclopaladiados.<sup>4,44</sup>

Las reacciones de compuestos ciclopaladiados con alquinos,<sup>46</sup> dan lugar a la formación de nuevas unidades organometálicas vía inserción de uno a tres alquinos dentro del enlace C-Pd.

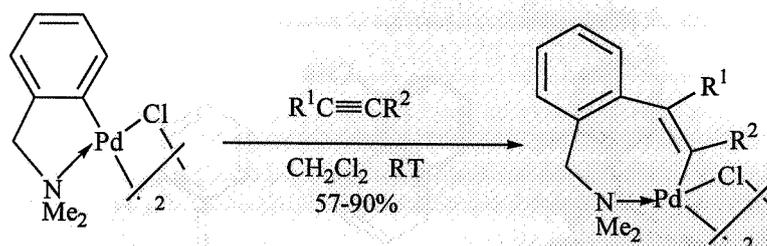
Un resumen de los principales resultados se muestra en el siguiente esquema:



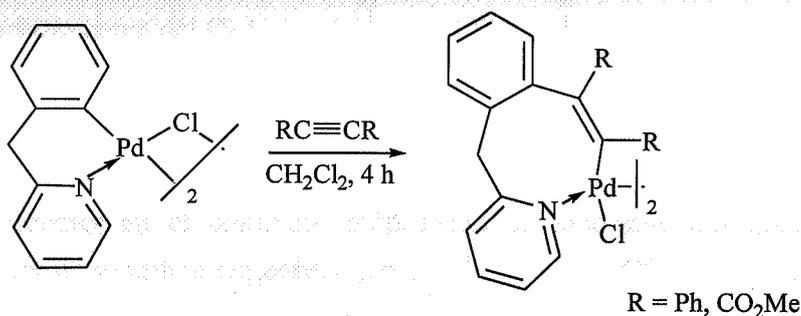
En lo sucesivo se denominará  $C_{Pd}$  al carbono paladiado en el complejo inicial y C1 al carbono unido a paladio en los complejos insertados.

### 1.3.1 Inserción de un alquino

La adición de un equivalente de un alquino disustituido a un compuesto ciclopaladiado conduce, en muchos casos, a un producto en el que el átomo de Pd forma parte de un nuevo anillo. El alquino se inserta en el enlace Pd-C originando un grupo vinilo paladiado, mientras que el heteroátomo del ciclo inicial se encuentra todavía coordinado al metal, confiriéndole estabilidad al producto.



Con productos de partida de 5 miembros se obtienen anillos de 7 miembros estables, mientras que si se parte de unidades cíclicas paladiadas de 6 miembros, se obtienen anillos de 8 miembros.<sup>47</sup>



En las reacciones de inserción de alquinos con sustituyentes diferentes ( $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ ), el grado de regioselectividad de la reacción depende en gran medida del complejo de partida y del alquino. Cuando uno de los sustituyentes del alquino es un grupo retirador de electrones ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ,<sup>28,48,49a</sup>  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,<sup>28,48,49a</sup>  $\text{CHO}$ ,<sup>30,48</sup>  $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{SO}_4$ <sup>30,48</sup>) la regioselectividad es alta para la mayoría de complejos estudiados, de tal manera que el carbono del alquino que soporta el sustituyente retirador se une a  $\text{C}_{\text{Pd}}$ . En otros alquinos con sustituyentes de diferente tamaño como  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ <sup>50,51,3c</sup> y  $^t\text{BuC}\equiv\text{CMe}$ ,<sup>30,52</sup> es el carbono unido a Me el que se enlaza generalmente a  $\text{C}_{\text{Pd}}$ , aunque también se ha observado el efecto opuesto, es decir, el carbono que soporta al grupo más voluminoso se une a  $\text{C}_{\text{Pd}}$ .<sup>49,52</sup>

Varios ejemplos de ligandos paladiados que han conducido a reacciones de mono-inserción con alquinos se muestran en la tabla A.

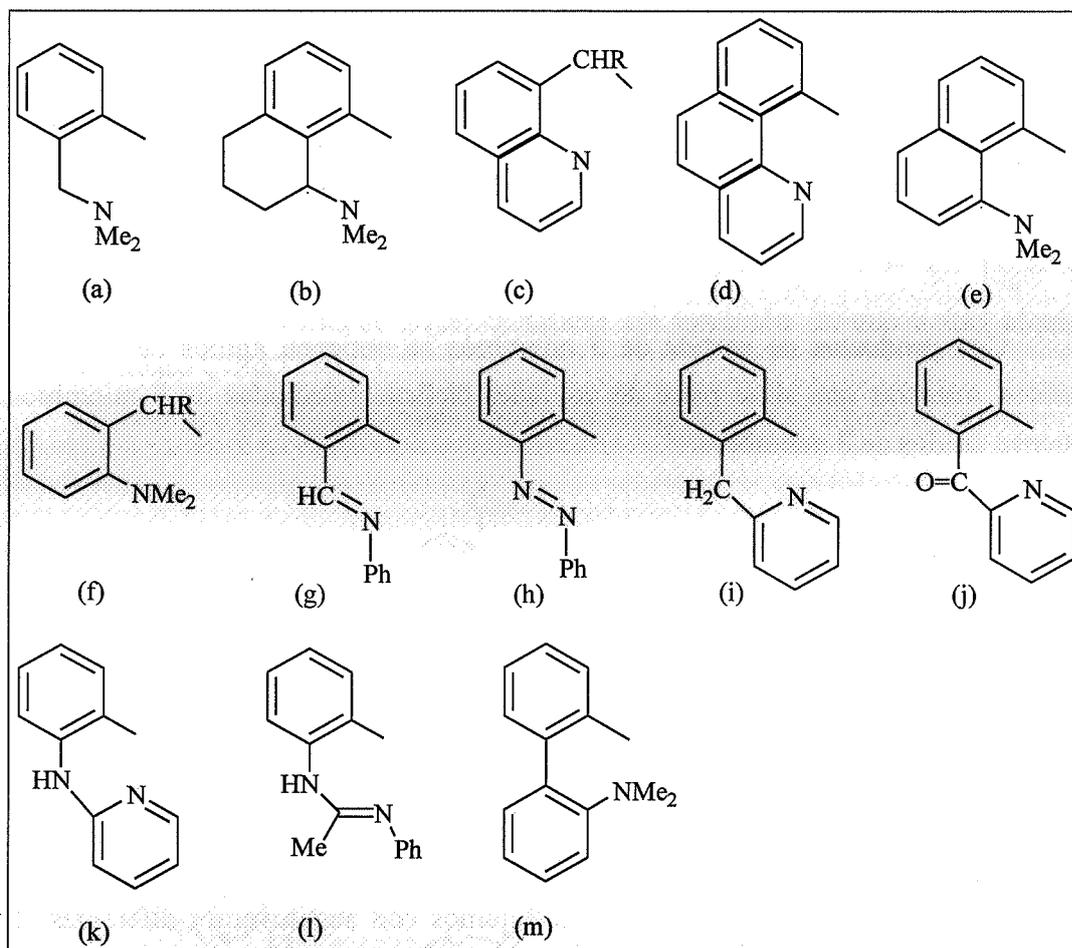
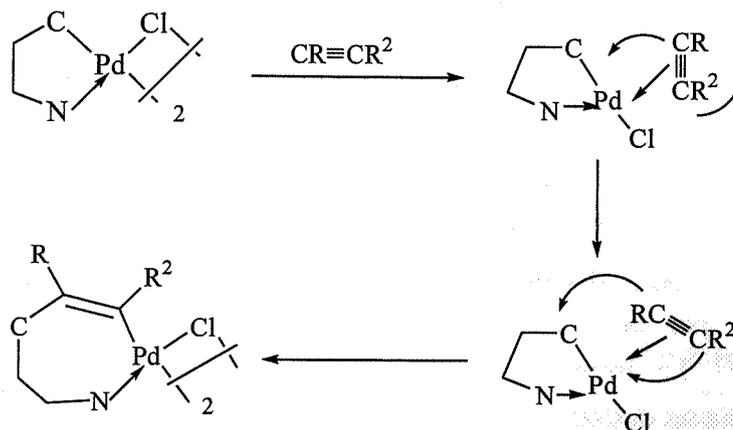


Tabla A

Refs.: (a): 50, 53, 54, 55. (b): 56. (c): 50, 53, 55, 57, 58. (d): 50, 58. (e): 50, 53, 55, 58. (f): 59, 60. (g): 61. (h): 62. (i): 47, 51, (j): 30. (k): 30. (l): 64. (m): 65.

Posiblemente la reacción transcurre vía un intermedio en el que el alquino se coordina al átomo de Pd en el mismo plano que el resto de los ligandos, en posición *cis* al átomo de carbono coordinado.<sup>55,66a</sup>

Una probable secuencia de reacción se presenta en el siguiente esquema:

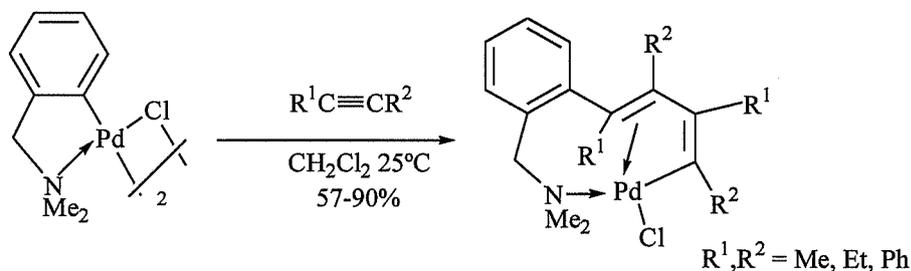


El primer paso implica la coordinación del alquino a través de su sistema  $\pi$  al metal,<sup>67</sup> como sabemos en este tipo de complejos, el alquino se sitúa perpendicular al plano de coordinación del metal. Por tanto, para insertarse debe rotar para situar uno de los átomos carbino cerca del  $C_{Pd}$ .

Alquinos con grupos retiradores de densidad electrónica, como el hexafluoro-2-butino o el acetilendicarboxilato de dimetilo, tienen una mayor tendencia a dar complejos monoinsertados que los diaril o dialquilacetilenos, para los cuales la reacción no se suele detener en el complejo monoinsertado sino que continua para dar el diinsertado, aunque se utilice alquino en defecto.<sup>28</sup>

### 1.3.2 Inserción de dos alquinos.

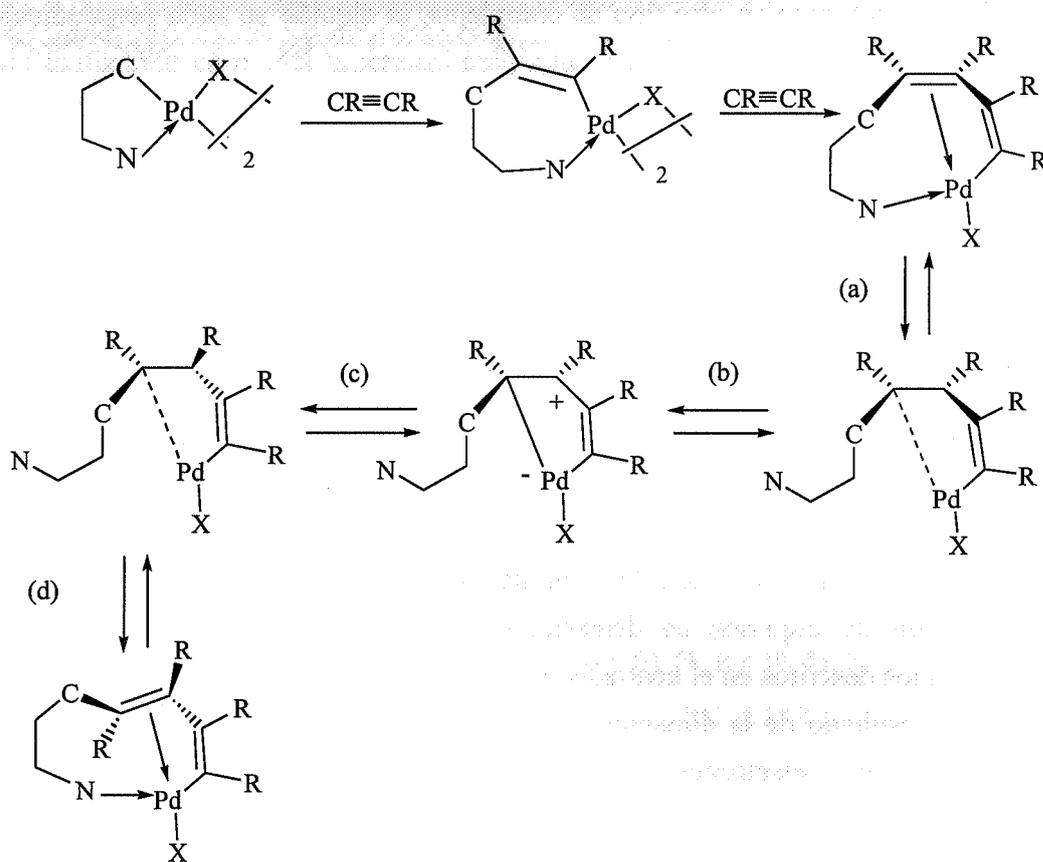
La reactividad del enlace Pd-C en algunos compuestos ciclopaliados respecto a la inserción de alquinos es demasiado alta para permitir aislar los productos monoinsertados descritos en el apartado anterior, de manera que se obtiene directamente el producto resultado de la diinserción del alquino.<sup>50,64</sup> Esto ocurre más rápidamente con alquinos ricos en electrones como 3-hexino<sup>68</sup> o difenilacetileno.<sup>50</sup>



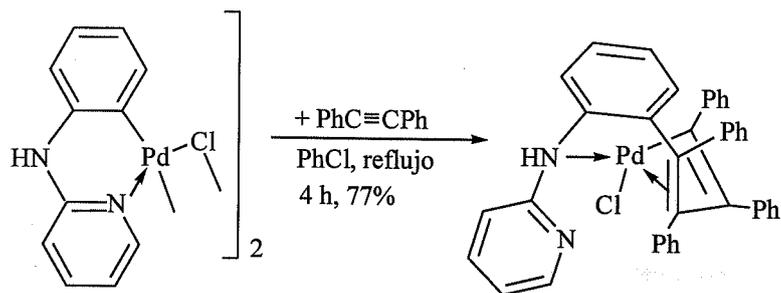
En estos casos, el intento de aislar el producto de monoinsertión, normalmente por medio del control de la estequiometría, conduce a mezclas de producto de partida y

el producto diinsertado.<sup>53</sup> Parece ser, por tanto, que la reactividad de los enlaces C-Pd de los productos monoinsertados obtenidos con alquinos ricos en electrones es mucho más alta que la del dímero de partida

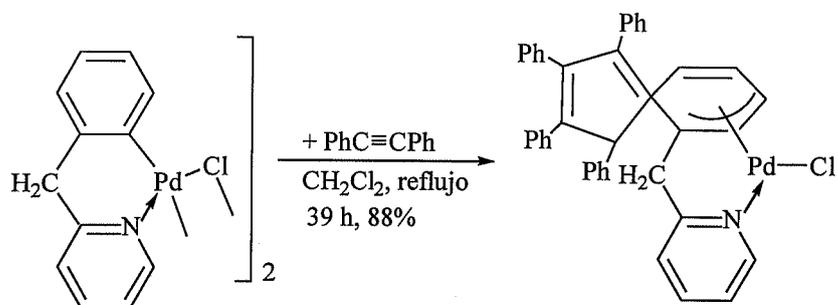
Las estructuras de estos compuestos conteniendo anillos de nueve miembros muestran invariablemente las mismas características: la cadena C<sub>4</sub> de butadieno, que une el átomo de C<sub>Pd</sub> y el átomo de paladio, tiene una configuración *trans-cis*, como queda probado por la determinación estructural de diversos compuestos de este tipo.<sup>50,68,69,70,71</sup> La isomerización del grupo vinilo inicialmente formado puede racionalizarse via un deslizamiento del metalociclo, análogo al propuesto por Maitlis en compuestos relacionados.<sup>72</sup>



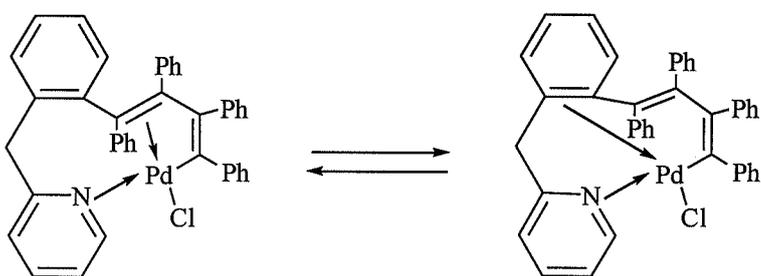
Con productos de partida que poseen un heteroátomo adicional en el anillo ciclopaladiado, este heteroátomo a menudo queda coordinado al centro metálico una vez producida la doble inserción de los dos alquinos. Esto se ha observado en los productos de partida en los que el complejo inicial contiene un anillo de seis miembros.<sup>64</sup>



De acuerdo con este ejemplo, podemos concluir que existe una cierta tendencia a evitar la formación de anillos de diez miembros. Esta conclusión se ve avalada por las reacciones de otros compuestos ciclometalados de seis miembros que no contienen un segundo heteroátomo capaz de coordinarse al centro metálico, tal como el ligando 2-bencilpiridina.<sup>51</sup>

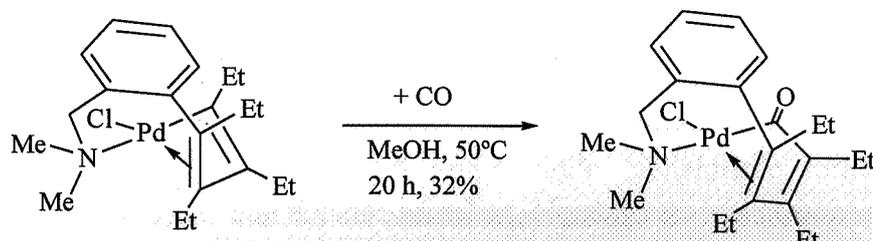


En esta reacción el anillo originado tras la inserción de dos alquinos sufre una contracción originando un espirociclo. Puede demostrarse, a través de modelos moleculares, que la interacción entre el doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  adyacente al grupo bencilo y al átomo de paladio es prácticamente imposible, mientras que si es factible la interacción entre un doble enlace del anillo arílico y el átomo de paladio.



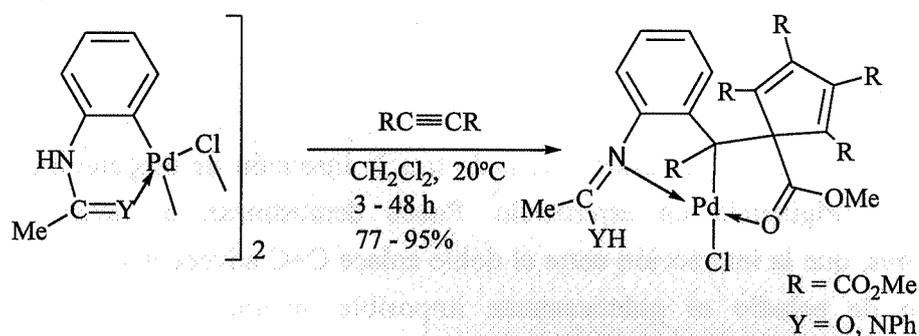
El ataque nucleófilo del carbono paladiado sobre el anillo aromático, que se ha vuelto electrofílico debido a su interacción con el átomo metálico, origina un reagrupamiento que da lugar al producto final.

Las nuevas unidades organometálicas que se obtienen tras la inserción de dos alquinos pueden reaccionar con CO conduciendo a acil-ligandos estables, lo que es una muestra de que existe algún tipo de tensión en el anillo.<sup>68</sup>

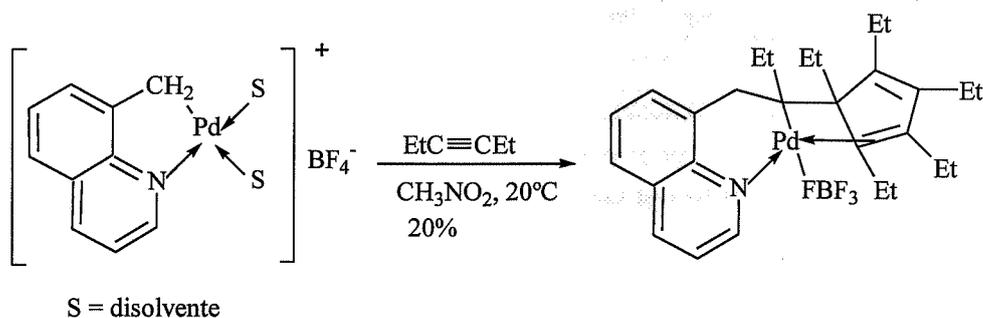


### 1.3.3 Inserción de tres alquinos

La reacción de alquinos pobres en electrones, como dimetilacetilenodocarboxilato, conduce, a la inserción de tres alquinos en el enlace Pd-C.<sup>47,51</sup> La estructura de los compuestos así obtenidos contiene invariablemente una unidad cíclica C<sub>5</sub>.<sup>64</sup>



La coordinación en torno al átomo de paladio se completa con uno de los sustituyentes del alquino o con uno de los enlaces C=C de la unidad cíclica C<sub>5</sub>, como en el siguiente ejemplo.<sup>73</sup>



No se ha observado la inserción de más de tres moléculas de alquino. Sin embargo, en algunos casos se obtienen materiales poliméricos que no han podido ser caracterizados.<sup>62</sup>

#### **1.4 DEMETALACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS RESULTADO DE LA INSERCIÓN DE ALQUINOS EN EL ENLACE Pd-C DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.**

Muchos de los compuestos descritos anteriormente son muy estables, especialmente en relación con su descomposición térmica. Sin embargo, la reactividad de los compuestos organopaladiados puede ser aumentada si se transforman en derivados catiónicos. El resultado de este simple cambio en la esfera de coordinación del metal es doble: i) aumenta la reactividad del enlace Pd-C hacia cualquier tipo de inserción, y ii) disminuye significativamente la estabilidad térmica de los nuevos compuestos. La eliminación del átomo de cloro por reacción con una sal de plata permite, en muchos casos la observación de diversos tipos de reagrupamientos en estos compuestos organometálicos.

Quizá los productos más interesantes de estas reacciones de depaladiación sean los compuestos en donde el heteroátomo del ligando inicial forma parte de un heterociclo, aunque también puedan obtenerse alquenos, compuestos carbocíclicos o pironas.

La descomposición térmica de los compuestos producto de la inserción de un alquino en el enlace Pd-C conduce a la eliminación reductora del átomo de Pd. Algunos ejemplos de los compuestos resultantes se muestran en la siguiente tabla.

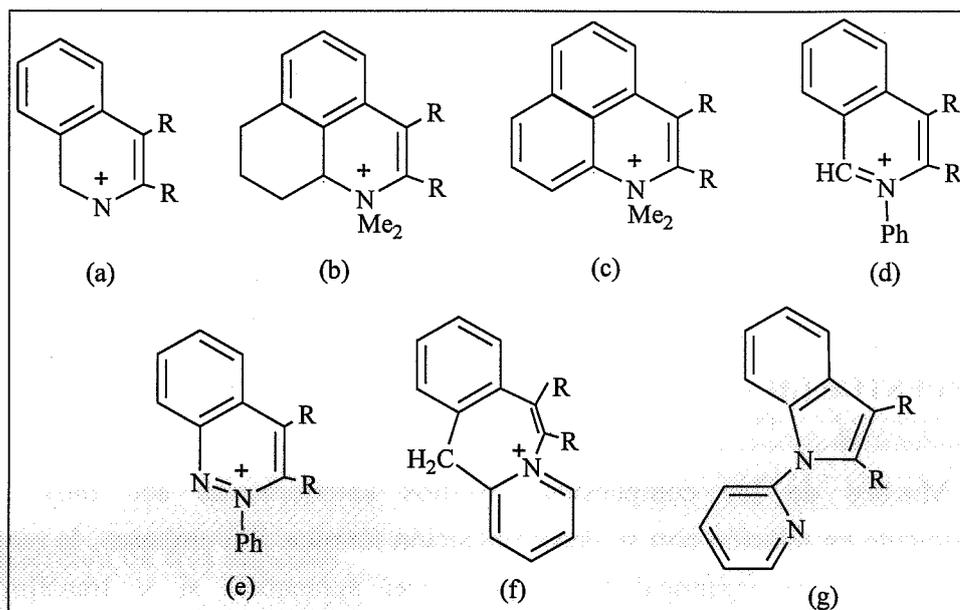
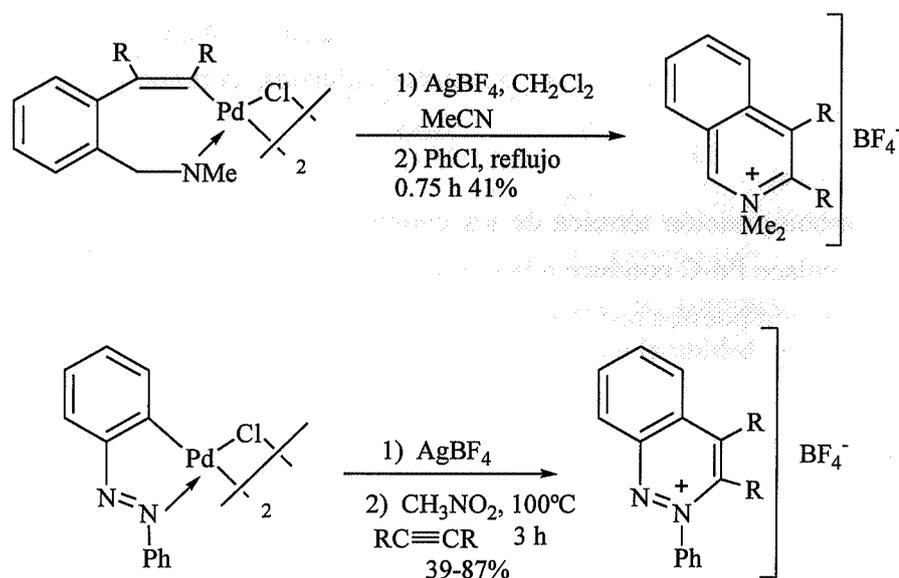


Tabla B

Ref. (a). 53. (b): 56. (c): 53. (d): 61. (e): 62. (f): 51. (g): 30.

Siguiendo este método se han aislado anillos heterocíclicos de seis o siete miembros, dependiendo de si el producto ortometalado inicial contiene cinco o seis miembros, respectivamente.<sup>30</sup>



La formación del enlace C-N puede racionalizarse a través de un simple proceso de eliminación reductora.<sup>74</sup> El ligando orgánico se oxida mientras que se forma un enlace carbono-heteroátomo. La mayor reactividad de los compuestos catiónicos puede



## 1.5 OBJETIVOS

Con todos estos antecedentes nos propusimos los siguientes objetivos:

1.- Comprobar si el método general de ortometalación de aminas primarias puesto a punto por nuestro equipo de investigación podía utilizarse para la ortometalación de aminas secundarias. Para ello se eligieron la dibencilamina y la N-metilfenetilamina, dos aminas secundarias que darían tras su metalación paladaciclos de cinco o seis miembros.

2.- Estudiar la reactividad de los complejos ciclopaladiados derivados de aminas primarias y secundarias frente a alquinos, marcando las posibles diferencias que pudieran existir entre la reactividad de aminas primarias, secundarias y terciarias respecto a este tipo de compuestos orgánicos insaturados.

3.- Estudiar la reactividad de los complejos derivados de la inserción de alquinos en aminas primarias y secundarias ortometaladas frente a otros compuestos insaturados, como monóxido de carbono o isocianuros.

4.- Estudiar la posible aplicación de los compuestos ciclopaladiados obtenidos en síntesis orgánica, a través de su demetalación.

## **DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

## 2- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Con objeto de facilitar la discusión de los resultados, hemos decidido tratar por separado los siguientes temas:

### 2.1- Ortometalación de aminas secundarias. Reacciones de desplazamiento y sustitución.

### 2.2- Reacciones de inserción de alquinos en aminas primarias y secundarias ortometaladas.

#### 2.2.1.- Síntesis y reactividad de compuestos monoinsertados.

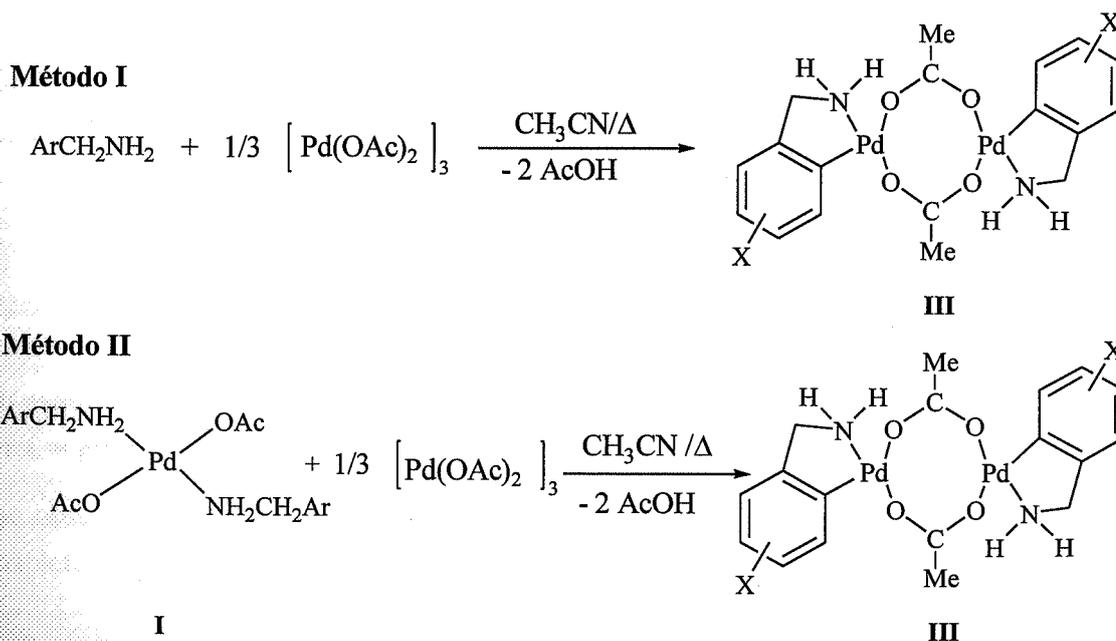
#### 2.2.2.- Síntesis y reactividad de compuestos diinsertados.

#### 2.2.3.- Síntesis y reactividad de compuestos triinsertados.

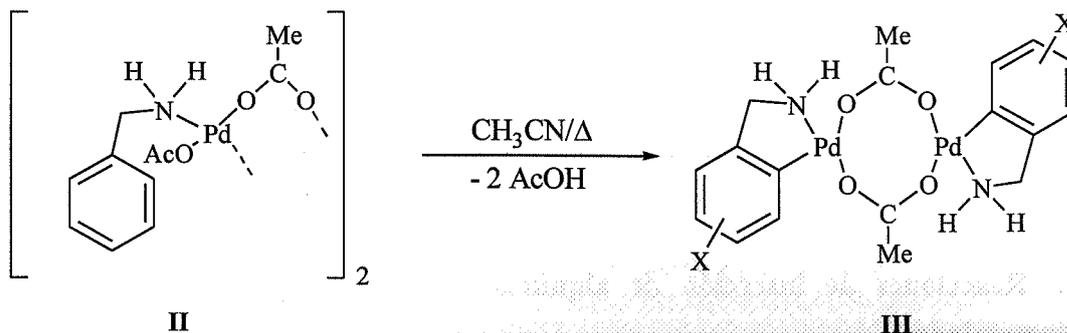
### 2.3.- Inserción de CO e isocianuros en los productos de diinserción de alquinos en aminas primarias y secundarias ortometaladas.

## 2.1- ORTOMETALACIÓN DE AMINAS SECUNDARIAS. REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO Y SUSTITUCIÓN.

Nuestro grupo de investigación ha publicado recientemente tres métodos para ortometalar aminas primarias, que se resumen en el siguiente esquema:<sup>43</sup>



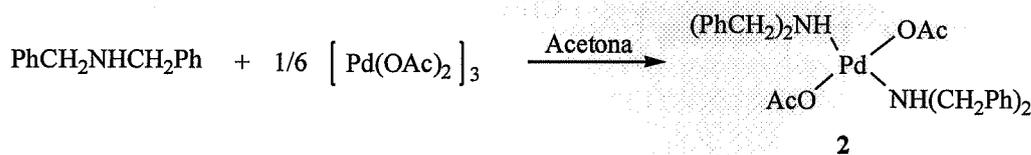
## Método III



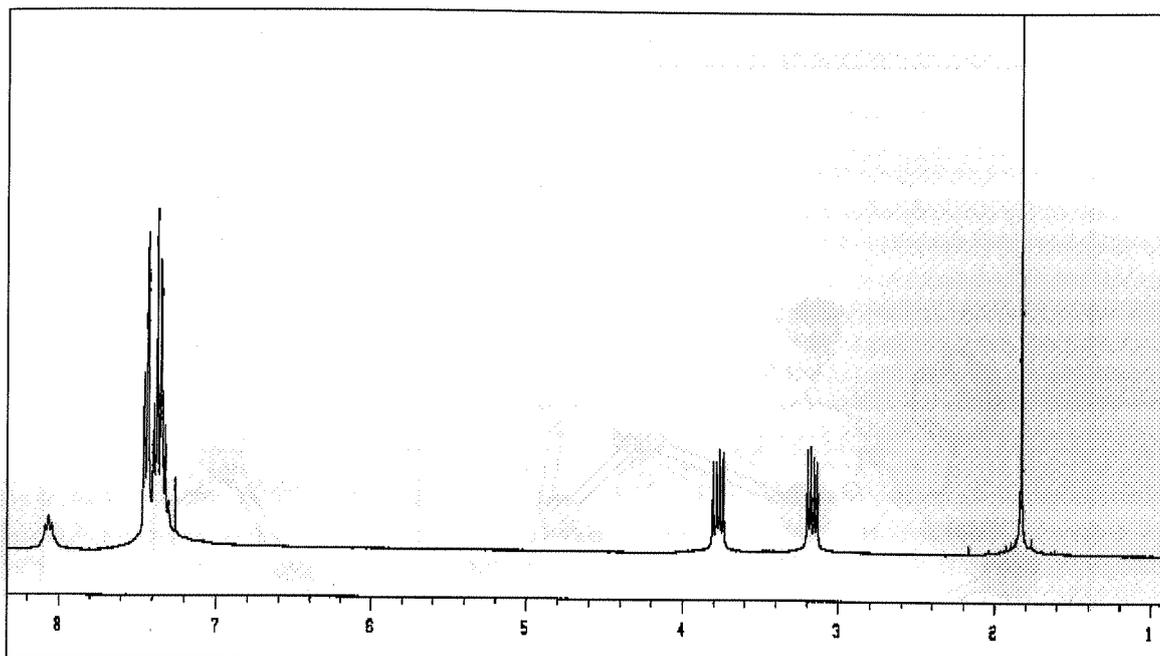
Siguiendo estos métodos se ha conseguido ortometalar varias bencilaminas con diferentes sustituyentes en el anillo bencénico ( $X = \text{H, OMe, Cl, F, NO}_2$ ). Por ejemplo, la bencilamina se ortometala cuando se calienta a reflujo en  $\text{CH}_3\text{CN}$  durante cuatro horas o en acetona a temperatura ambiente durante ocho horas.<sup>43</sup>

Estos métodos también pueden ser utilizados para ortometalar aminas secundarias. Así, para ortometalar la dibencilamina hicimos reaccionar  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  en relación molar 3.2:1 en acetona a reflujo durante dos horas (método II). Transcurrido este tiempo, precipita en el medio de reacción el complejo  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})_2\}(\mu\text{-OAc})_2]$  (**1**) como un sólido amarillo, con excelente rendimiento. Su insolubilidad ha impedido registrar sus espectros de RMN.

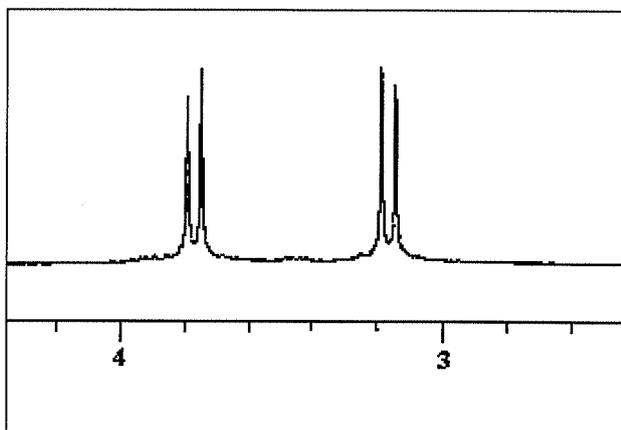
El complejo **1** también se ha preparado, utilizando el método II. Un paso previo debe ser la síntesis del compuesto  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{amina})_2]$  (**2**), que se prepara por reacción de  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  en relación molar 6:1. En el medio de reacción precipita **2** como un sólido amarillo con un rendimiento del 75%.



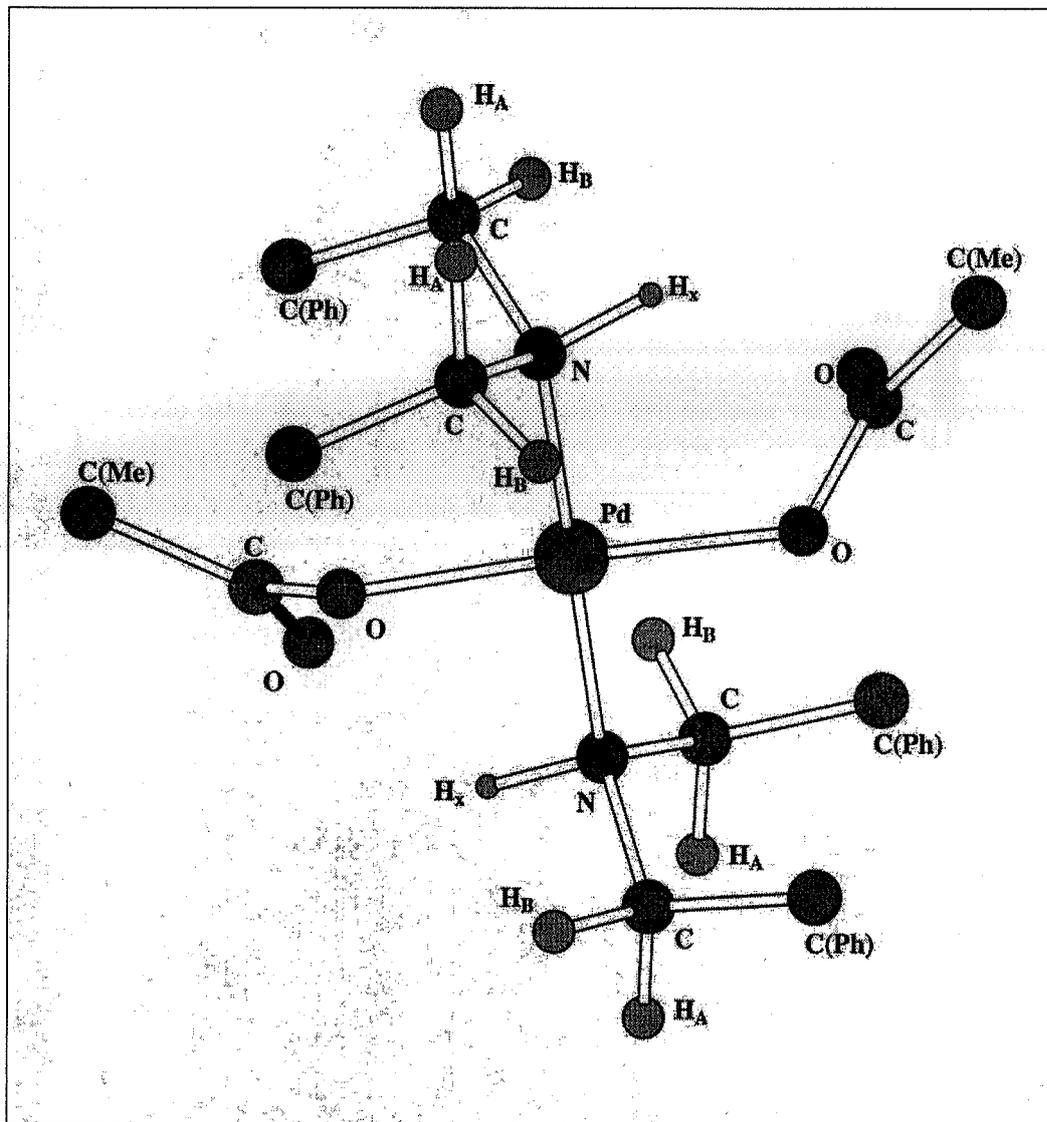
El espectro  $^1\text{H}$  RMN de **2** registrado en  $\text{CHCl}_3$ , es el esperado: los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  y el del  $\text{NH}$  constituyen un sistema  $(\text{AB})_2\text{X}$ , ( $\nu_{\text{A}} = 3.77$  ppm,  $\nu_{\text{B}} = 3.16$  ppm,  $^2J_{\text{AB}} = 12.6$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{BX}} = 6.0$  Hz).

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **2**

La señal correspondiente al protón NH, se observa como un aparente quintuplete a 8.07 ppm. Cuando irradiamos este quintuplete, el grupo de señales correspondientes a los protones metilénicos se transforma en un clásico sistema AB.

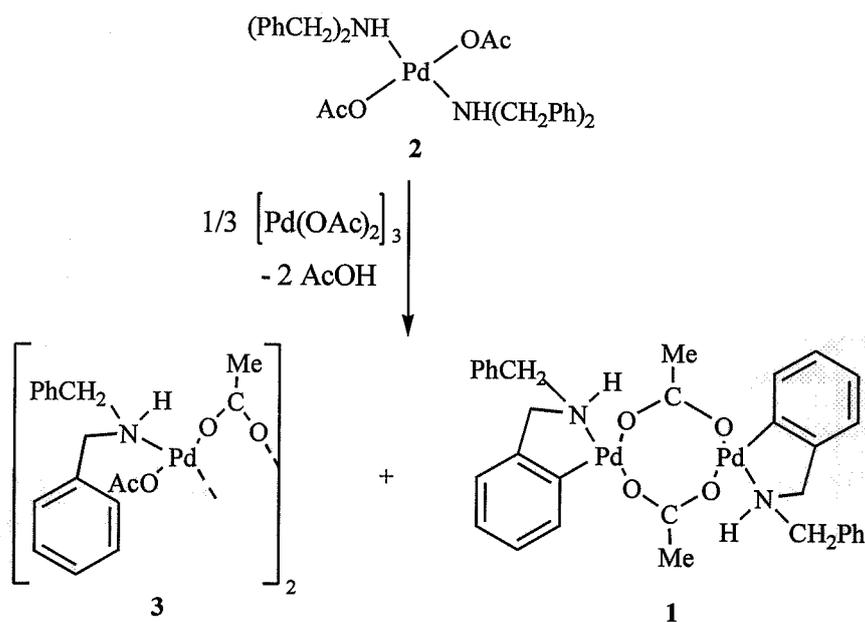
Aspecto parcial del espectro de **2** al irradiar a 8.07 ppm

Al irradiar en el centro de uno de los aparentes doblete de dobletes (3.16 ppm), se observa como se modifica el otro doblete de dobletes y el quintuplete pasa a ser un triplete.

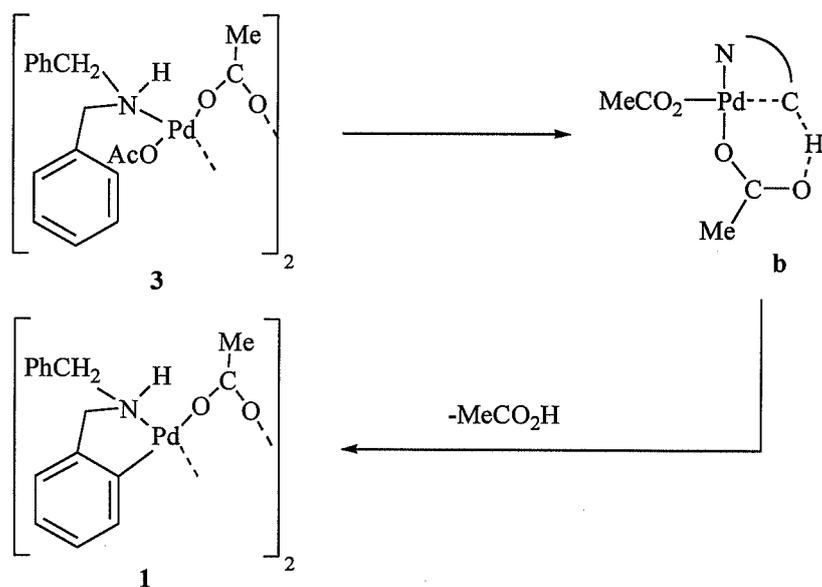


Representación de la estructura de 2

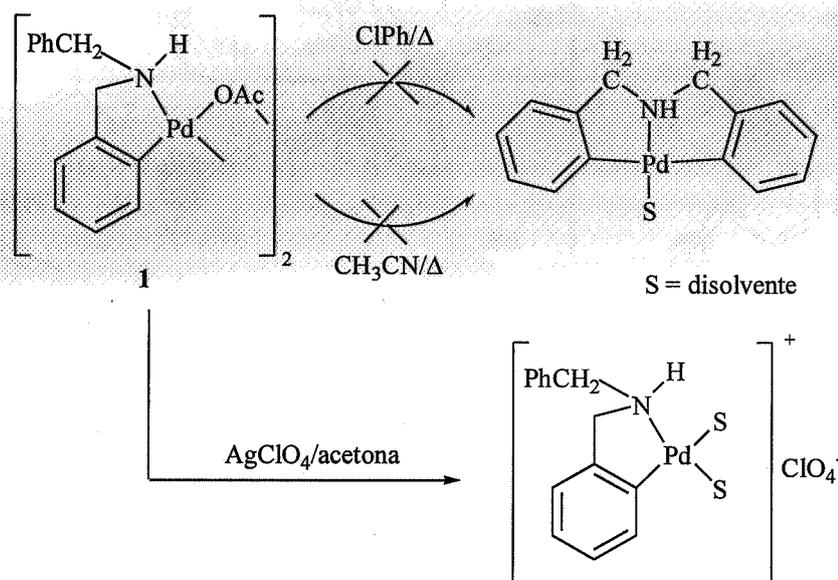
Para ortometalar la dibencilamina no fue posible utilizar el método III, porque no se pudo preparar puro el complejo 3. Así, cuando se hace reaccionar 2 con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  en relación molar 3:1 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente y se deja agitar durante seis horas, se obtiene una mezcla del intermedio 3 y el compuesto ortometalado 1. Sin embargo cuando esta mezcla se calienta a reflujo en acetona se obtiene puro el compuesto 1.



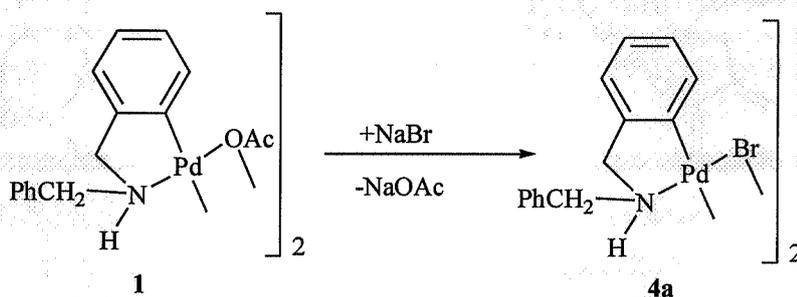
Por analogía con otras reacciones de ortometalación podemos asumir que la reacción entre  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  y  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  conduce primero a la formación del complejo mononuclear **2**, que reacciona con más  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  para dar el complejo intermedio **3**, que es el compuesto clave en el proceso de ortometalación. La ruptura del puente acetato en este compuesto daría un intermedio, **b**, que evolucionaría para dar el complejo ortometalado. El ligando acetato, que actúa como base, favorece la ruptura del enlace C-H.<sup>75</sup>



Tratamos de conseguir una doble ortometalación de la dibencilamina por calentamiento del complejo **1** en acetonitrilo o clorobenceno, o por reacción con  $\text{AgClO}_4$  en acetona. En los dos primeros casos se recupera el complejo **1** y en el tercero, tuvo lugar una sustitución del ligando acetato por acetona, como se observa en el  $^1\text{H}$  RMN de este compuesto.



El complejo **1** se ha formulado como un dímero, por analogía con otros del mismo tipo y con el complejo **4a**, cuyas estructuras se han resuelto por difracción de rayos X. Por reacción de metátesis entre el complejo **1** y  $\text{NaBr}$  en exceso se obtienen el complejo **4a**.



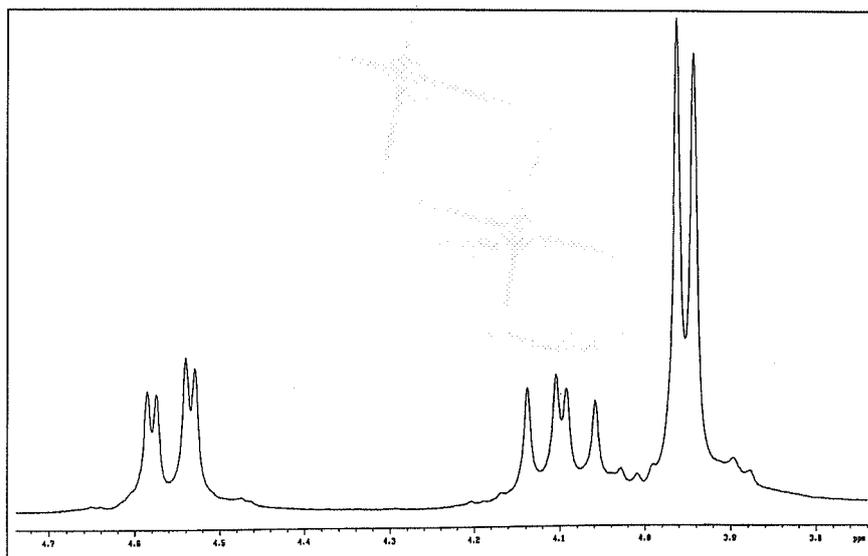
Aunque ambos átomos de nitrógeno en el complejo **4a** son centros quirales y, para cada uno de los 3 estereoisómeros, son posibles dos geometrías, los datos de  $^1\text{H}$  y

$^{13}\text{C}$  RMN realizados en acetona- $\text{d}_6$  son los esperados para un único isómero, el RS, o el par de enantiómeros RR + SS

En la ortometalación de la mezcla racémica de la  $\alpha$ -metilbencilamina,<sup>39</sup> el complejo que se aisló fue el RS-[Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeNH<sub>2</sub>-2)( $\mu$ -Br)<sub>2</sub>]. De acuerdo con sus propiedades de solubilidad se postuló que este complejo reaccionaba con acetona dando [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeNH<sub>2</sub>-2)Br(acetona)]. Como el complejo **4a** tiene un comportamiento similar en disolución, asumimos que el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **4a** podría ser el [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>Ph)-2}(Br)(acetona- $\text{d}_6$ )]. Sin embargo también podría ser el isómero *trans*-RS presente en estado sólido.

Todos los grupos metilénicos de todos los complejos ciclometalados derivados de la dibencilamina preparados constituyen sistemas AB que se observan en los espectros de  $^1\text{H}$  RMN acoplados con el protón del grupo NH. De las dos soluciones posibles para este tipo de sistemas ABX, damos sólo la solución más inmediata. En algunos casos aun siendo sistemas ABX se observa en el espectro como un multiplete o como dos dobletes.

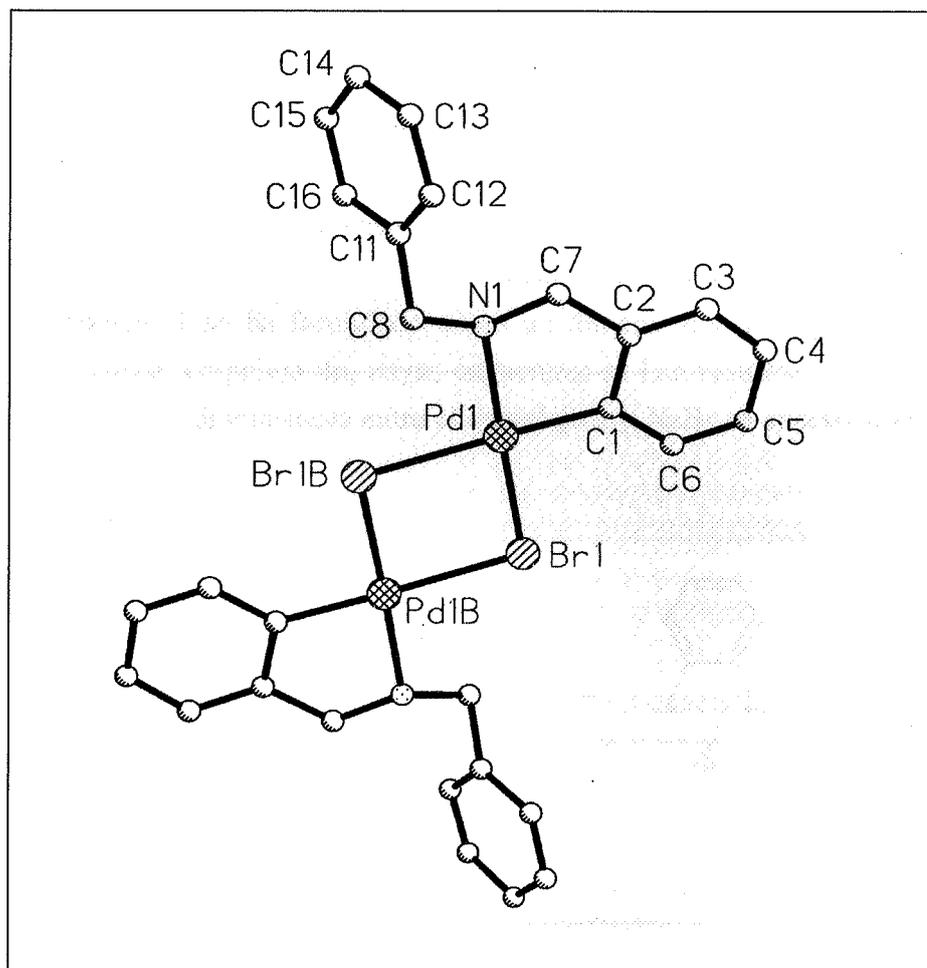
En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **4a** se observan a 3.95 ppm un doblete que integra para dos protones con una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, que asignamos a los protones del grupo CH<sub>2</sub>-Ph accidentalmente isocronos. A 4.10 y 4.56 ppm se observa la parte AB de un sistema ABX de 2H CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, cuyas constantes de acoplamiento son:  $^2J_{\text{AB}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 10$  Hz;  $^3J_{\text{BX}} = 3$  Hz; la señal correspondiente al protón del NH aparece a 5.86 ppm como una señal ancha.



Ampliación del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **4a**

Se han obtenido monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por evaporación lenta de una disolución de **4a** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Esta es la primera estructura cristalina de una amina secundaria ciclopaladiada. También es la primera estructura cristalina de un bromo-puente con una amina ortometalada, ya que los pocos bromo-puente de este tipo publicados son derivados de iminas o azobencenos. La estructura confirma la disposición *trans* de los grupos arilo.

Para el complejo  $\mathbf{4a}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hay dos dímeros centro simétricos independientes. Los dos planos de coordinación de cada paladio son coplanares. La disposición es la normal en complejos dimeros ortometalados de iones  $d^8$  que contienen halógenos puente.<sup>76</sup> Las distancias de enlace Pd-Br [2.430(2)-2.436(2) Å (*trans* a N), 2.580(2)-2.585(2) Å (*trans* a C)], están de acuerdo con la mayor influencia *trans* de los grupos arilo frente a la amina. Estos valores son similares a las longitudes de enlace Pd-Br encontradas en complejos ciclopaladiados de iminas y azobencenos que contienen bromos puente.<sup>77</sup>

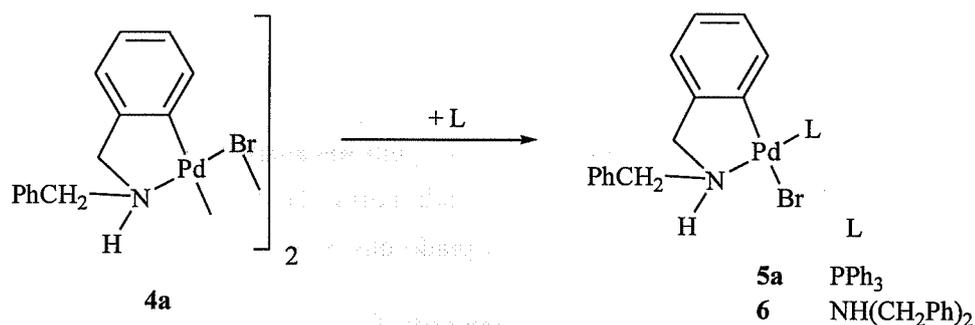


Estructura cristalina de **4a**

Tabla 1  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de **4a**

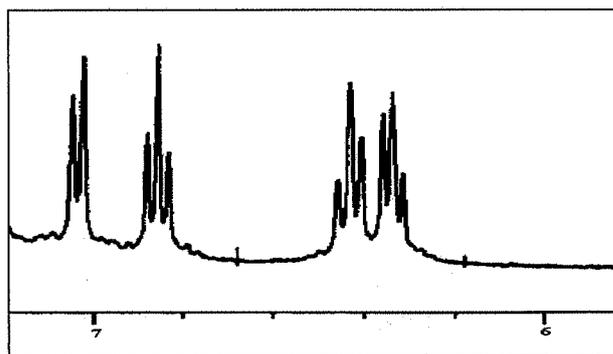
Pd(1)-C(1)	1.962(14)	Pd(1)-N(1)	2.092(9)
Pd(1)-Br(1)	2.430(2)	Pd(1)-Br(1)#1	2.580(2)
Pd(1A)-C(1A)	1.983(13)	Pd(1A)-N(1A)	2.069(11)
Pd(1A)-Br(1A)#2	2.436(2)	Pd(1A)-Br(1A)	2.585(2)
Br(1)-Pd(1)#1	2.580(2)	Br(1A)-Pd(1A)#2	2.435(2)
C(1)-Pd(1)-N(1)	83.4(5)	C(1)-Pd(1)-Br(1)	94.8(4)
N(1)-Pd(1)-Br(1)#1	96.3(3)	Br(1)-Pd(1)-Br(1)#1	85.59(7)
C(1A)-Pd(1A)-N(1A)	82.8(5)	C(1A)-Pd(1A)-Br(1A)#2	95.2(4)
N(1A)-Pd(1A)-Br(1A)	96.4(3)	Br(1A)#2-Pd(1A)-Br(1A)	85.71(7)

La adición al compuesto **4a** de ligandos neutros, como PPh<sub>3</sub> o NH(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> conduce a la ruptura del puente y la formación de los correspondientes aductos (**5a** y **6**)

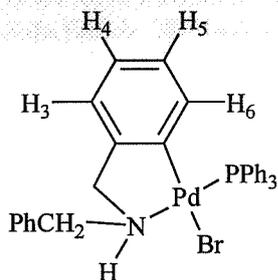


Para el complejo **5a** se propone por similitud con otros compuestos análogos de otras aminas cuyas estructuras cristalinas se han resuelto, una disposición *trans* del ligando PPh<sub>3</sub> al grupo NH, geometría esperada de acuerdo con la conocida aversión de los ligandos P y C dadores a situarse en posición *trans*<sup>78</sup> cuando se coordinan a un átomo metálico de clase b (transfobia).<sup>79</sup>

En cuanto a la asignación de señales en el espectro de <sup>1</sup>H RMN de **5a** cabe destacar el multiplete a 4.76 ppm asignable al protón del grupo NH; para el dímero **4a** la señal correspondiente a este protón aparecía a campo más bajo (5.86 ppm). La explicación podría ser que el ligando PPh<sub>3</sub> *trans* cede más densidad electrónica que los ligandos haluros *trans* y por eso el protón del NH aparece a aproximadamente 1 ppm más apantallado que en el complejo dímero.

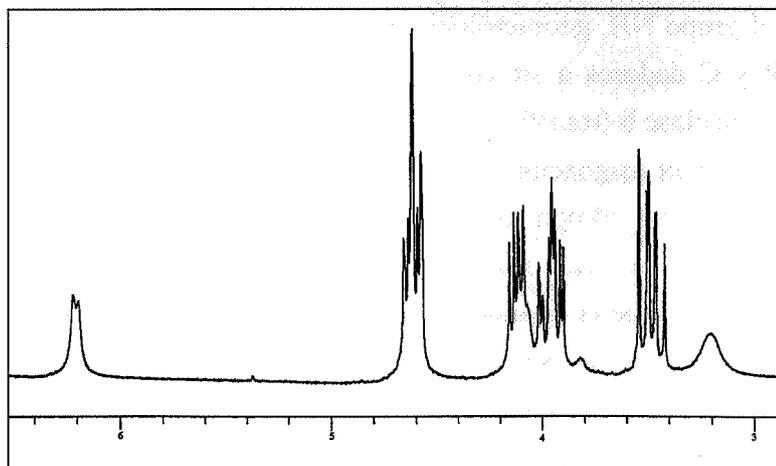
Ampliación del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **5a**

Para distinguir los protones del grupo  $\text{C}_6\text{H}_4$  los numeramos como se muestra a continuación:



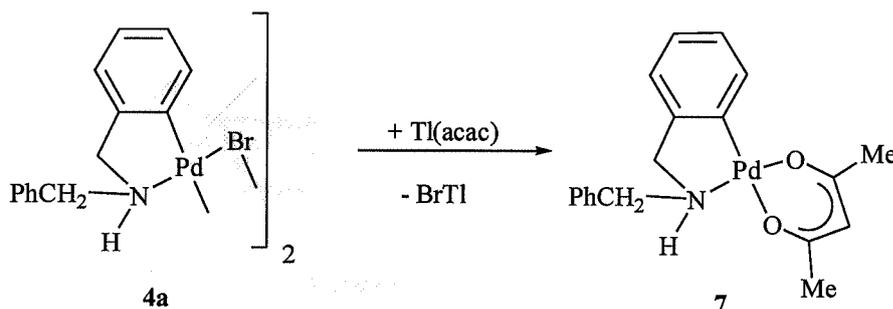
Los tripletes que aparecen a 6.34 y 6.43 ppm los asignamos a los protones  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$ , el triplete a 6.86 ppm al protón  $\text{H}_6$  acoplado con el  $\text{H}_5$  y con  $\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HP}}$ , y el doblete a 7.04 ppm correspondería al  $\text{H}_3$  acoplado únicamente con  $\text{H}_4$ .

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **6** se observan multipletes en la zona comprendida entre 3.2 y 6.3 ppm. Con objeto de asignar estas señales irradiamos a distintas frecuencias.

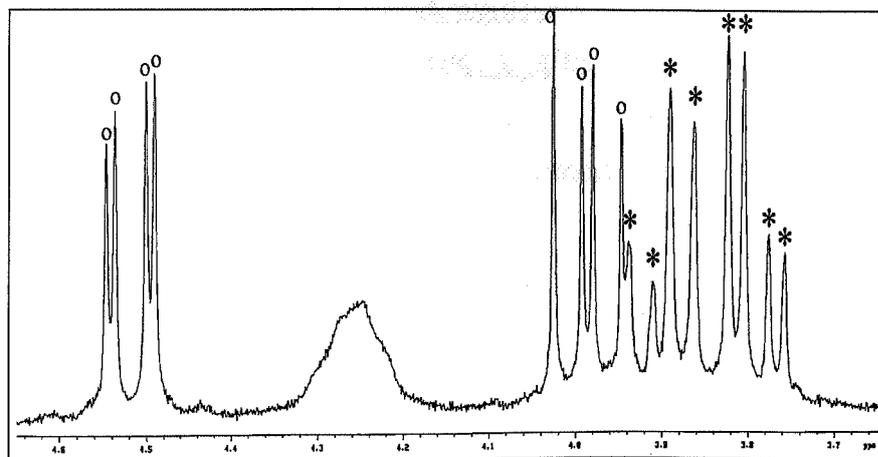
Ampliación del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **6**

El aparente doblete (6.21 ppm) no está acoplado con ninguno de los multipletes que aparecen entre 3 y 5 ppm, de manera que lo asignamos a un protón aromático, del grupo  $C_6H_4$  ortometalado, ya que estos protones se encuentran más apantallados. La señal ancha a 3.20 ppm, lo asignamos al protón del NH ortometalado, cuando irradiamos en esta zona observamos que se desacopla parte del multiplete que aparece entre 3.90-4.16 ppm. Irradiando a otras frecuencias y estudiando las modificaciones que se producen en las distintas zonas, concluimos que los multipletes que aparecen a 3.48 y 4.62 ppm (que integran ambos para dos protones) corresponden a los grupos  $CH_2$  unidos al NH de la dibencilamina no ortometalada y que el multiplete que aparece en la zona 3.90-4.16 ppm corresponde a los cuatro protones de los dos grupos  $CH_2$  unidos al NH de la dibencilamina ortometalada. También en este grupo de señales se encuentra oculta la señal correspondiente al protón del NH de la dibencilamina sin ortometalar.

Por reacción de **4a** en  $Cl_2CH_2$  con  $[Ti(acac)]$  se obtiene el complejo neutro **7** como un sólido amarillo con un 80% de rendimiento.



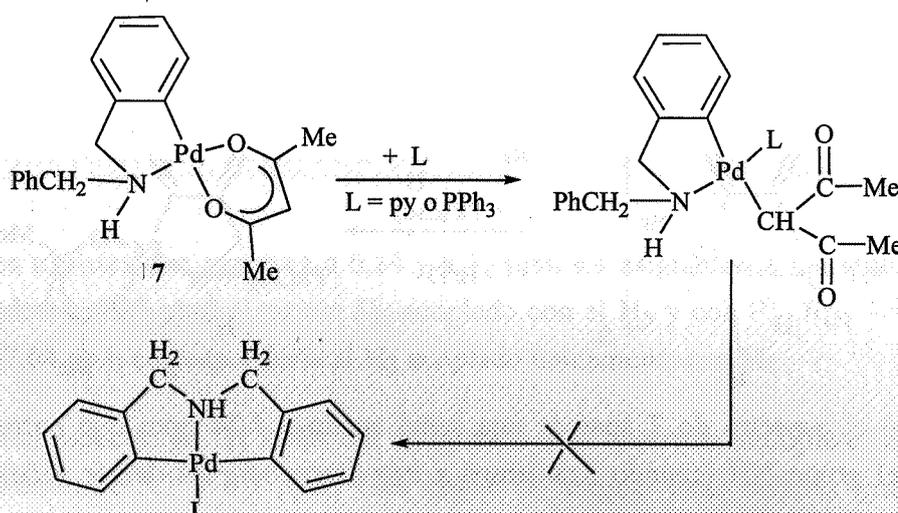
En el espectro de **7** aparece una señal ancha a 4.24 ppm que corresponde al protón del grupo NH (cuando irradiamos a esta frecuencia las demás señales de esta zona se desacoplan).



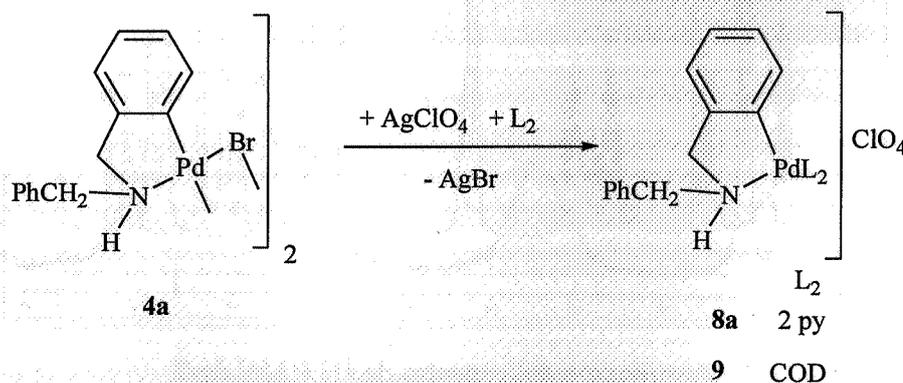
Ampliación del espectro de  $^1H$  RMN de **7**

Las señales, marcadas con asterisco corresponden a la parte AB de un sistema ABX ( $\nu_A = 3.80$  ppm,  $\nu_B = 3.89$  ppm, 2H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{AB} = 14$  Hz,  $^3J_{AX} = 9$  Hz,  $^3J_{BX} = 6$  Hz). Las otras señales marcadas con círculos también corresponden a la parte AB de otro sistema ABX ( $\nu_A = 3.99$  ppm,  $\nu_B = 4.52$  ppm, 2H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{AB} = 13.5$  Hz,  $^3J_{AX} = 3$  Hz,  $^3J_{BX} = 10$  Hz), es razonable asignar estas últimas señales a los protones metilénicos del grupo CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ya que estos deben ser más diferentes entre si que los del grupo CH<sub>2</sub>Ph.

Intentamos de nuevo conseguir una doble ortometalación, por reacción del acetilacetonato complejo **7** con PPh<sub>3</sub> o piridina. Esperábamos que el ligando C-acac en el complejo resultante [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>Ph)-2}(C-acac)(L)] (L = PPh<sub>3</sub>, py), detectado por RMN de <sup>1</sup>H, pudiera desprotonar el grupo fenilo no paladiado. Sin embargo esta reacción no tuvo lugar.

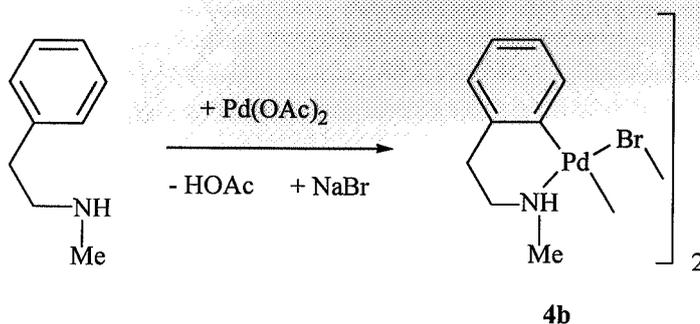


Por otra parte si se hace reaccionar **4a** con AgClO<sub>4</sub> y piridina o COD, precipita en el medio de reacción AgBr y pueden aislarse los compuestos catiónicos correspondientes (**8a** y **9**).



En el espectros de  $^1\text{H}$  RMN de estos compuestos se observa de nuevo las señales correspondientes a los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  como las partes AB de sendos sistemas ABX. En el caso del compuesto **8a** la señal correspondiente al protón del grupo NH aparece como una señal ancha de aspecto análogo a las señales de este mismo protón en los complejos **4a**, **6** y **7**.

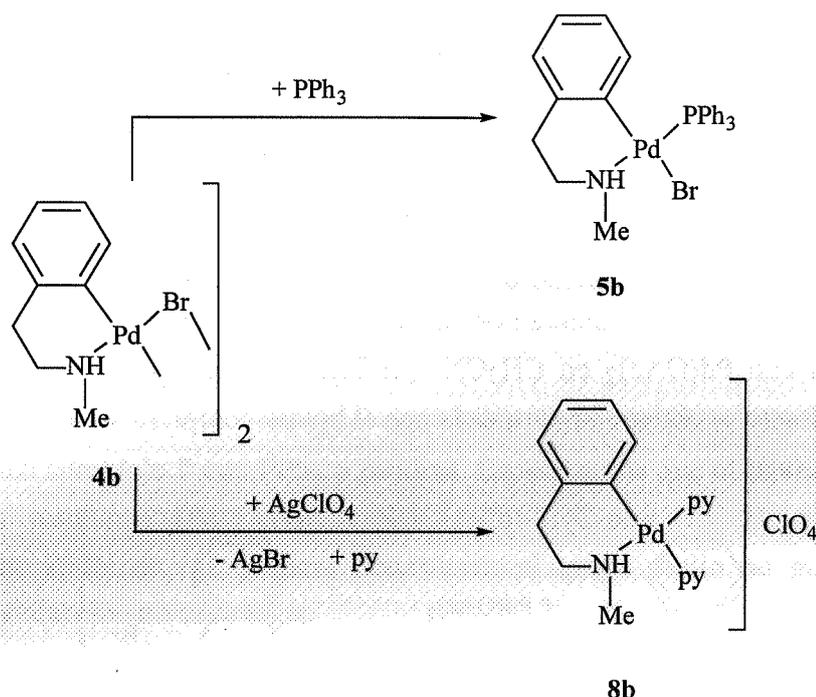
Hemos conseguido también ortometalar la N-metilfenetilamina, por reacción de dicha amina con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a reflujo durante cinco horas. Puesto que el acetato resultante se obtiene impuro aislamos el bromo complejo **4b** añadiendo al medio de reacción NaBr.



Se trata de otra amina secundaria, si bien aquí se forma un anillo de 6 miembros. Probablemente ésta sea la razón de que la ortometalación necesite condiciones más drásticas.

De nuevo, igual que en el complejo **4a** ambos átomos de nitrógeno son centros quirales y para cada uno de los 3 posibles estereoisómeros se pueden presentar dos geometrías; si bien en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **4b** las señales correspondientes a los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  y al NH aparecen como multipletes difíciles de asignar, se observa claramente sólo un doblete, a 2.67 ppm, correspondiente al grupo Me, lo que nos induce a pensar, de nuevo, que se trata de un único isómero, con geometría RS-*trans*, o del par de enantiómeros (RR + SS)-*trans* suponiendo la misma disposición relativa de los sustituyentes que observamos en **4a**.

La química de este compuesto no se ha estudiado tan ampliamente como la del complejo **4a**; sin embargo, hemos preparado un complejo neutro, **5b** por reacción del compuesto ortometalado **4b** con  $\text{PPh}_3$ . También se ha obtenido un complejo catiónico, **8b**, por reacción de **4b** con  $\text{AgClO}_4$  y piridina.



El complejo **5b** precipita en el medio de reacción, con un rendimiento del 32%. Para él, y por similitud con otros compuestos análogos, proponemos de nuevo una disposición *trans* del ligando PPh<sub>3</sub> al grupo NH. En su espectro de <sup>1</sup>H RMN se observan varios multipletes correspondientes a los protones de los grupos CH<sub>2</sub> y NH. Debemos destacar un doblete de dobletes a 2.32 ppm, señal asignable al grupo metilo acoplado con el NH (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz) y el átomo de fósforo (<sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz).

En cuanto al espectro de <sup>1</sup>H RMN de **8b**, los protones de los grupos metilénicos y del grupo NH aparecen como cinco multipletes, en una zona muy similar a la que aparecían estas señales en el compuesto **5b**. Sin embargo ahora los 3 protones del grupo metilo originan sólo un doblete a campo ligeramente más bajo (2.46 ppm), de acuerdo con la naturaleza catiónica del complejo.

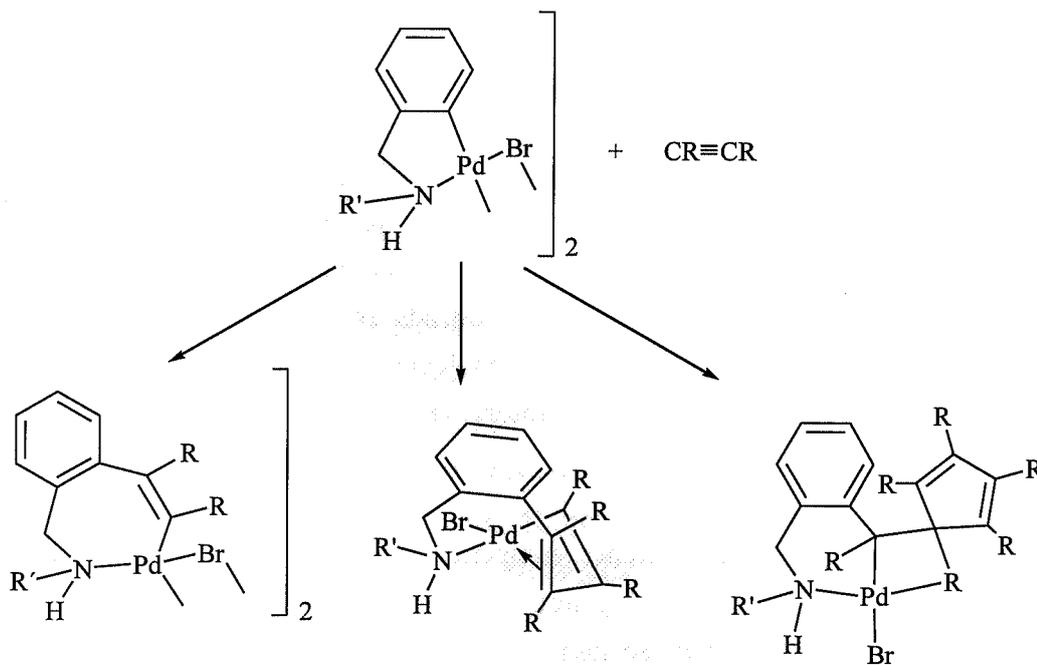
La señal asignable al protón del grupo NH en el compuesto **8b** se observa a 4.74 ppm valor de campo más bajo que la misma observada en el compuesto **5b** (4.49 ppm) y ambos valores corresponden a campo mas alto al de sus análogos **5a** y **8a**.

Compuesto	δ NH (ppm)
<b>5a</b>	4.76
<b>8a</b>	5.48
<b>5b</b>	4.49
<b>8b</b>	4.74

Se observa que en los complejos catiónicos **8a** y **8b** las señales aparecen, a valores de campo más bajo que las correspondientes en los complejos neutros **5a** y **5b**, por encontrarse estos más desapantallados, como consecuencia de su naturaleza catiónica.

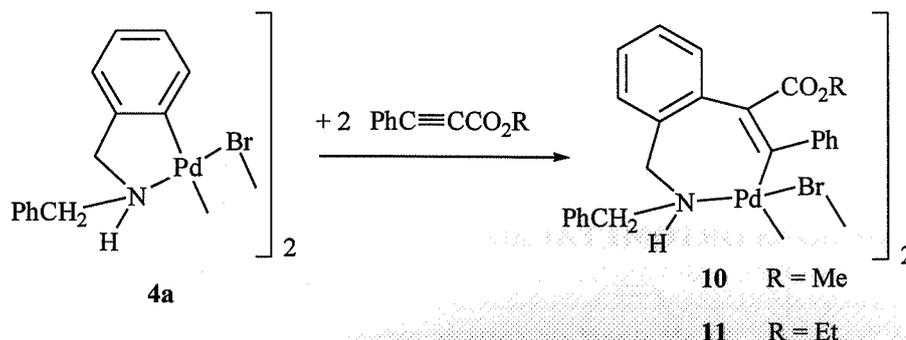
## 2.2 REACCIONES DE INSERCIÓN DE ALQUINOS EN AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS ORTOMETALADAS.

La inserción de alquinos en aminas ortometaladas conduce a compuestos de monoinsertión, diinsertión o triinsertión, dependiendo del alquino empleado y de las condiciones de reacción. En el siguiente esquema se muestra un resumen de los principales resultados:<sup>28,46,68</sup>



### 2.2.1.- Síntesis y reactividad de compuestos monoinsertados.

Únicamente hemos obtenido compuestos de monoinsertión cuando se parte de **4a**, con los alquinos  $\text{EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CPh}$  y  $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CPh}$ .

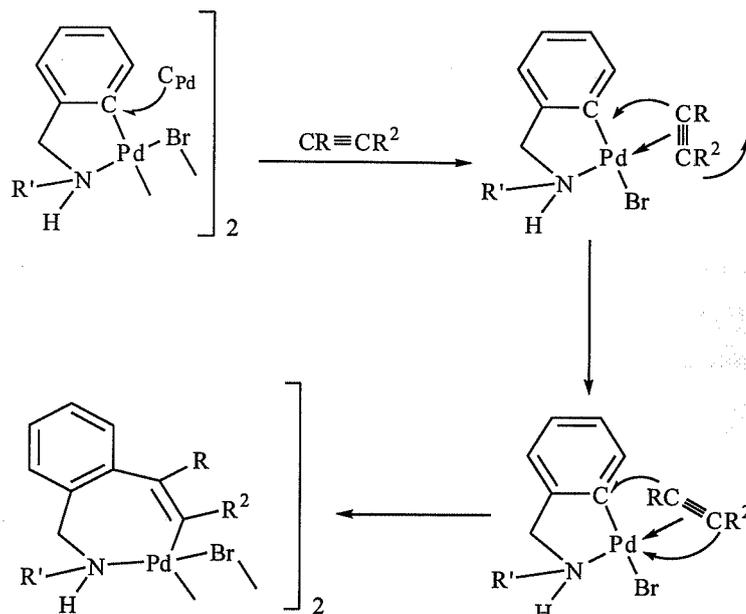


Los complejos **10** y **11** se han preparado por lenta adición de una disolución del alquino en acetona sobre otra disolución de **4a** en el mismo disolvente en proporción molar 0.9:1, cuando esta proporción es mayor que 1 o cuando se añade el alquino rápidamente a la disolución se obtienen mezclas de los productos mono- y diinsertados. Este comportamiento sugiere que la primera inserción de alquino es la etapa lenta del proceso; con alquino en exceso se produce rápidamente una segunda inserción.

Con las demás aminas ortometaladas con las que se ha trabajado en esta memoria (compuestos **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **4f** y **4g**) no ha sido posible aislar puro ningún compuesto de monoinsertión. La reacción realizada en las condiciones anteriormente descritas, conduce en unos casos a la obtención de mezclas que no pudimos separar y en otros, directamente a complejos de diinsertión (que estudiaremos en el apartado siguiente).

No se ha conseguido obtener complejos monoinsertados con otros alquinos distintos a los mencionados arriba, aun haciéndolos reaccionar en defecto con el compuesto **4a**. Concretamente, se han realizado ensayos con  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ ,  $(\text{Me})_3\text{CC}\equiv\text{CMe}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  y  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ . Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los productos que se obtienen en estas reacciones, sugieren la formación de mezclas de productos mono- y diinsertado.

Hay algunos estudios teóricos que tratan del mecanismo de inserción de alquinos en el enlace C-Pd. En el siguiente esquema se indican las etapas propuestas para este proceso.<sup>55,66a</sup>



El primer paso implica coordinación del alquino a través de su sistema  $\pi$  al metal.<sup>67</sup> Se supone que por analogía con los complejos de Pd(II) con olefinas el alquino se sitúa perpendicular al plano de coordinación del metal y que debería entonces rotar para situar uno de los átomos de carbono acetilénico cerca del átomo de carbono enlazado a Paladio ( $C_{Pd}$ ) y el otro al centro metálico.

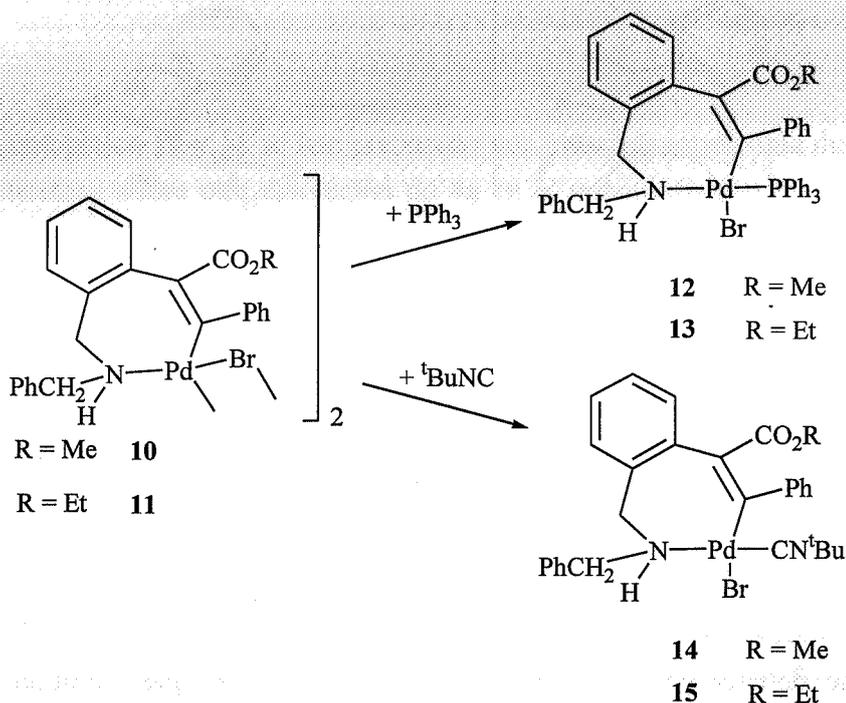
Se ha observado que, generalmente, alquinos con grupos retiradores de densidad electrónica, como el acetilendicarboxilato de dimetilo, tienen una mayor tendencia a dar complejos monoinsertados que los diaril o dialquilacetilenos, con los cuales la reacción no se suele detener en el complejo monoinsertado sino que continúa para dar el diinsertado, aunque se utilice alquino en defecto.<sup>28</sup>

Por otra parte, en las reacciones de inserción de alquinos con sustituyentes diferentes, el grado de regioselectividad de la reacción depende en gran medida del complejo de partida y del alquino. Se ha observado que cuando uno de los sustituyentes del alquino es un grupo retirador de electrones ( $CO_2Et$ ,<sup>28,48,49a</sup>  $CO_2Me$ ,<sup>28,48,49a</sup>  $CHO$ ,<sup>30,48</sup>  $4-Me-C_6H_4SO_2$ <sup>30,48</sup>) la regioselectividad es alta para la mayoría de complejos estudiados, de tal manera que el carbono del alquino que soporta el sustituyente retirador se une a  $C_{Pd}$ .

Para los complejos **10** y **11** son posibles tres regioisómeros y para cada uno de ellos son posibles dos geometrías según que los átomos de N (ó C) adopten disposiciones *cis* o *trans* en el dímero. Además los átomos de nitrógeno, son centros quirales y serían posibles tres estereoisómeros para cada uno de los seis isómeros anteriormente indicados. En los espectros de  $^1H$  RMN de **10** ó **11** se observan dos singletes o dos tripletes, correspondientes a dos grupos metilo distintos. Como ya hemos

comentado, cuando uno de los sustituyentes es un grupo retirador electrónico el carbono que soporta este sustituyente es el que se une al  $C_{Pd}$ , por lo que proponemos que se trata de los isómeros *cis* y *trans*, ya que resulta poco probable que durante la inserción se haya producido un cambio en la quiralidad del nitrógeno.

Cuando se hacen reaccionar los compuestos **10** y **11** con cantidades estequiométricas de  $PPh_3$  o  $^tBuNC$ , el puente se rompe y se obtienen los complejos monómeros correspondientes (**12**, **13**, **14** y **15**). La formación de un solo regioisómero, confirma la hipótesis formulada al discutir las estructuras de **10** y **11**.



El rendimiento de los complejos **13** y **15** ( $R = Et$ ) es inferior a sus análogos **12** y **14** debido a su mayor solubilidad. En cuanto a sus espectros de  $^1H$  RMN son muy parecidos, únicamente cabe destacar que la señal correspondiente al protón del grupo NH en los complejos **12** y **13** aparece a campo mas bajo que en los espectros de los complejos **14** y **15**, lo que parece indicar una mayor capacidad del ligando  $^tBuNC$  para ceder densidad electrónica que la  $PPh_3$ .

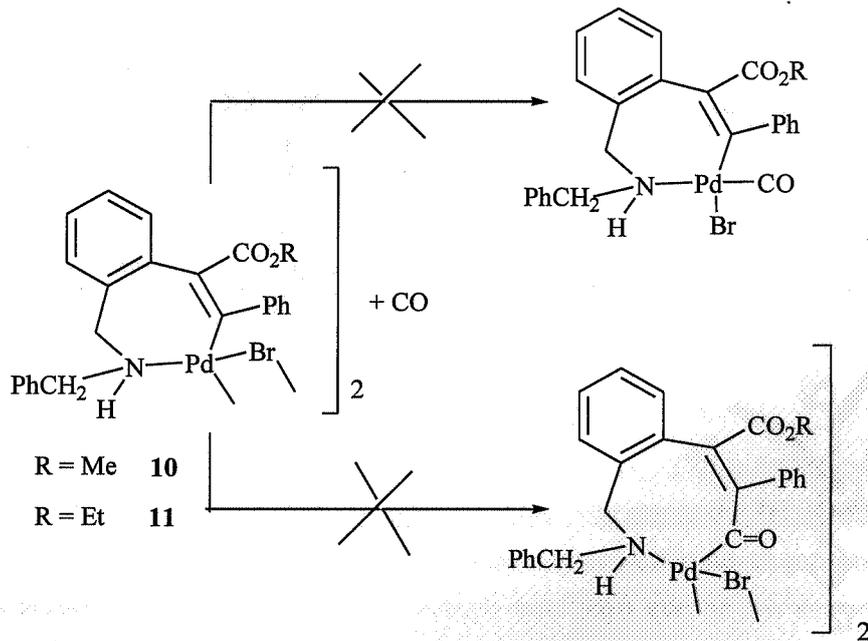
Compuesto	$\delta$ (NH) ppm
<b>12</b>	4.67
<b>13</b>	4.65
<b>14</b>	4.07
<b>15</b>	4.07



Observamos también que el ligando  $t\text{BuNC}$  se encuentra situado *trans* al átomo de nitrógeno. Esta disposición está de acuerdo con la conocida transfobia entre ligandos C-dadores. Es razonable proponer la misma estructura para **14** y, en el caso de **12** y **13** la que sitúa a  $\text{PPh}_3$  *trans* a N, dada la fuerte transfobia<sup>79</sup> entre ligandos C y P-dadores.

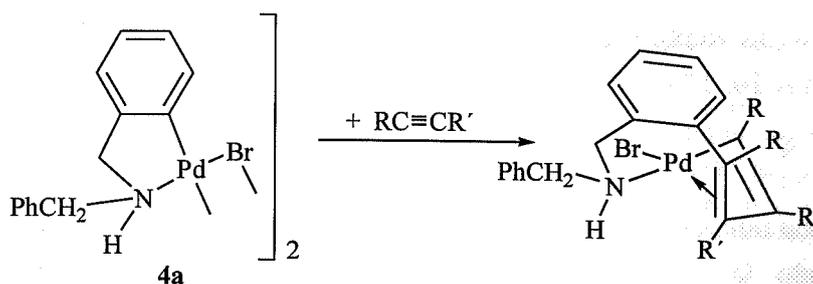
Cuando se burbujea CO a través de una disolución de **10** u **11** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  el aspecto de la disolución cambia (pasa de un color naranja a un amarillo muy claro), lo que parece indicar que hay reacción, sin embargo cuando transcurridas dos horas se intenta aislar el producto, al concentrar la disolución, esta cambia de aspecto y se recupera el producto de partida.

Creemos que la reacción que se produce es la de ruptura del puente y coordinación del grupo CO a paladio; sin embargo debe existir un equilibrio entre la especie dímera y el aducto y cuando concentramos para aislar el producto de la reacción este equilibrio se desplaza hacia la izquierda, obteniéndose de nuevo el compuesto de partida. Sin embargo no es descartable que el producto de la reacción sea el de inserción de CO en el enlace C-Pd.

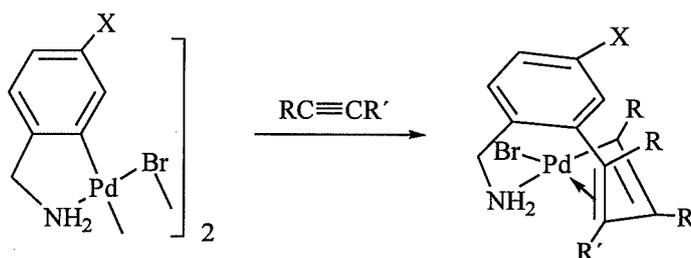


### 2.2.2.- Síntesis y reactividad de compuestos diinsertados.

Cuando el complejo **4a** se hace reaccionar con un exceso del alquino  $\text{RC}\equiv\text{CR}'$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}$ ) se produce la inserción de dos moléculas del alquino en el enlace C-Pd dando lugar a complejos ciclopaladiados de nueve miembros, como muestran los siguientes esquemas.

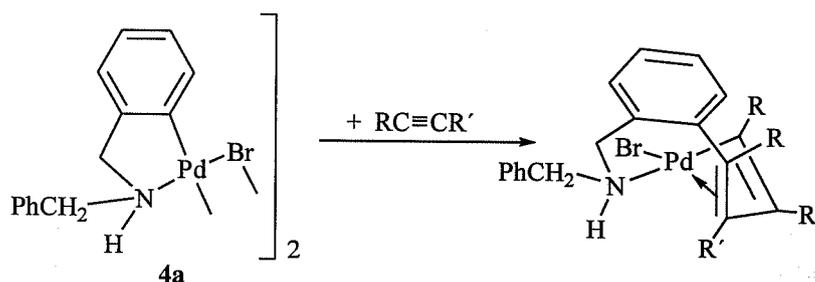


Producto	R	R'
16	Me	Me
17a	Et	Et
18a	Ph	Ph
19	Ph	CO <sub>2</sub> Me
20a	Ph	CO <sub>2</sub> Et

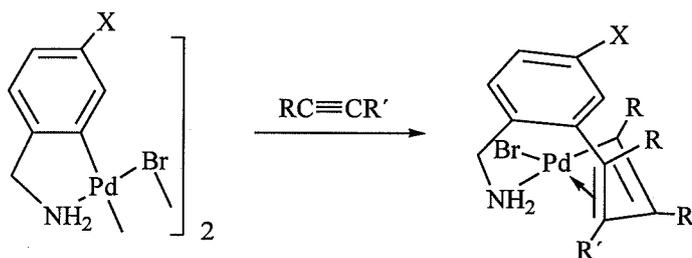


Producto	X	R	R'
17b	Cl	Et	Et
18b	Cl	Ph	Ph
17c	F	Et	Et
18c	F	Ph	Ph
17d	NO <sub>2</sub>	Et	Et
20b	F	Ph	CO <sub>2</sub> Et

Cuando se usa el alquino en defecto o incluso en cantidades estequiométricas no se observa la formación de productos monoinsertados, se obtienen mezclas de producto de partida y del complejo diinsertado. De nuevo este hecho nos lleva a pensar que la primera inserción es mucho más lenta que la segunda<sup>66b</sup> (como ya mencionamos en el apartado anterior).



Producto	R	R'
16	Me	Me
17a	Et	Et
18a	Ph	Ph
19	Ph	CO <sub>2</sub> Me
20a	Ph	CO <sub>2</sub> Et



Producto	X	R	R'
17b	Cl	Et	Et
18b	Cl	Ph	Ph
17c	F	Et	Et
18c	F	Ph	Ph
17d	NO <sub>2</sub>	Et	Et
20b	F	Ph	CO <sub>2</sub> Et

Cuando se usa el alquino en defecto o incluso en cantidades estequiométricas no se observa la formación de productos monoinsertados, se obtienen mezclas de producto de partida y del complejo diinsertado. De nuevo este hecho nos lleva a pensar que la primera inserción es mucho más lenta que la segunda<sup>66b</sup> (como ya mencionamos en el apartado anterior).

Cuando la amina ortometalada es la dibencilamina las reacciones para obtener los compuestos **16**, **17a**, **18a**, **19** y **20a** se llevan a cabo a temperatura ambiente durante un intervalo de tiempo que oscila entre seis y veinticuatro horas, dependiendo del alquino empleado. Los compuestos obtenidos son sólidos amarillos y los rendimientos, en general, son buenos.

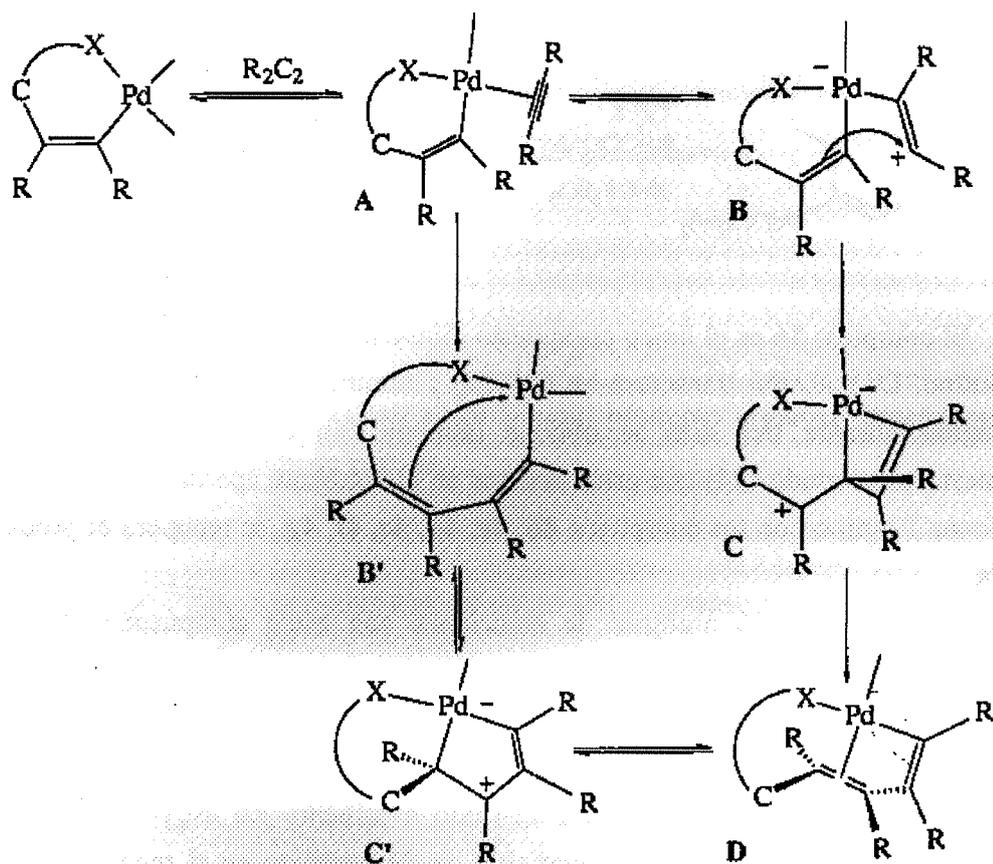
Cuando la amina ortometalada es una amina primaria con sustituyentes retiradores de densidad electrónica ( $X = F, Cl, NO_2$ ), las condiciones de reacción deben ser más drásticas. Algunas veces, por ejemplo cuando se utilizó 2-butino, ni en condiciones extremas se han conseguido los compuestos deseados.

Los complejos **17b** y **17c** se obtuvieron después de ocho horas de agitación a reflujo en acetona. Los compuestos **18b** y **18c** se obtuvieron cuando los reactivos fueron calentados a reflujo en  $CH_3CN$  durante aproximadamente diez horas. Para obtener el compuesto **17d** fue necesario que la reacción transcurriera en un tubo carius a  $100\text{ }^\circ C$  durante seis horas. En este caso se produce descomposición y el rendimiento es sólo de un 15%. Cuando  $X = OMe$  la reacción transcurre a temperatura ambiente tras doce horas de agitación; este complejo ha sido caracterizado por RMN aunque no ha sido posible obtener una muestra analíticamente pura.

Podemos afirmar que la presencia de sustituyentes metilo o metoxilo en el anillo aromático acelera la reacción de inserción de alquinos con respecto al anillo sin sustituyentes, mientras que la presencia de un sustituyente como fluor la retarda. Esta observación se ha interpretado suponiendo que sustituyentes con efecto  $+I$  o  $+M$  aumentan la nucleofilia de  $C_{Pd}$ , y que el ataque nucleofílico de dicho carbono sobre el alquino coordinado podría jugar un papel importante en la etapa de inserción.<sup>66b</sup>

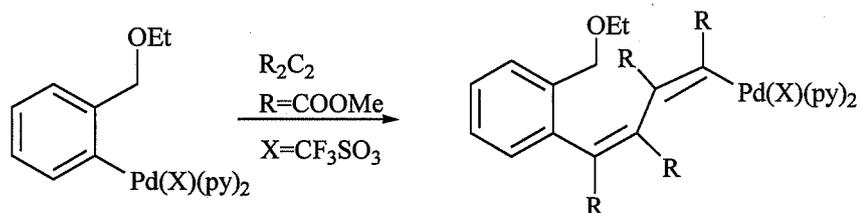
Para todos estos complejos diinsertados se ha propuesto una disposición *cis-trans* del alquino insertado al enlace Pd-C. Nos basamos fundamentalmente en precedentes anteriores de compuestos similares<sup>50,68,69,70,71</sup> y en las estructuras cristalinas de los complejos **17b** y **17d** que han sido resueltas.

Para la segunda inserción se podría proponer un mecanismo similar al de la primera (que vimos en el apartado anterior), con la diferencia de que la segunda sería más rápida. Además se ha comprobado que la configuración del doble enlace carbono-carbono resultante de la primera inserción pasa de *cis* a *trans* durante la segunda inserción. Para explicar cómo ocurre esta transformación se ha especulado con dos posibles mecanismos:



- i) En el primer mecanismo propuesto<sup>28</sup>(A→B'→C'→D) se produciría la inserción de un segundo alquino en el complejo monoinsertado, para formar una cadena Pd-C(R)=C(R)-C(R)=C(R)-R' con dos dobles enlaces *cis*. B' sufriría un reajuste, a través del intermedio C', para dar el complejo final D, con un doble enlace *trans* y otro *cis*.
- ii) Otra posibilidad sería que el segundo alquino se insertara de manera que se obtenga en complejo *trans-cis* (D) directamente (A→B→C→D). En este mecanismo<sup>66b</sup> el intermedio clave sería el paladaciclobuteno C, formado por ataque nucleófilo del fragmento alquelinico unido a paladio sobre el alquino coordinado (B→C).

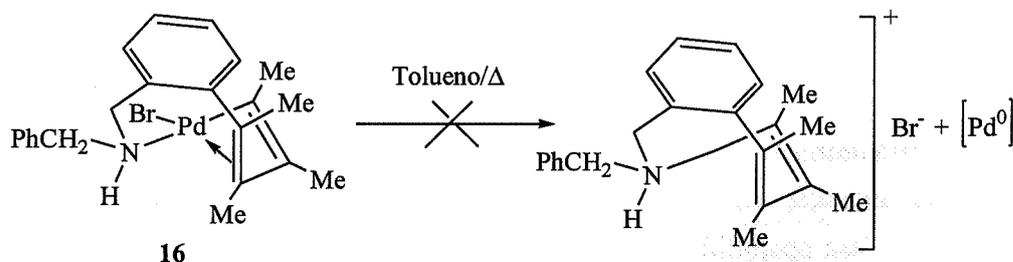
Miembros del grupo al que pertenezco han obtenido y caracterizado por difracción de rayos X, el primer complejo de inserción de dos alquinos en el enlace Pd-C con los dos dobles enlaces en *cis*<sup>80</sup> (este resultado podría ser un argumento a favor del mecanismo i).



El complejo **16** es el único compuesto diinsertado cuando el alquino utilizado es el 2-butino. La reacción transcurre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y durante ocho horas; si la reacción se deja agitar durante tres días se obtiene (aunque con muy bajo rendimiento) un compuesto triinsertado (**24**) que estudiaremos en el siguiente apartado. Cuando se hace reaccionar 2-butino con los complejos **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **4f**, **4g**, se recupera el producto de partida.

Se han ensayado multitud de reacciones con estos compuestos diinsertados (fundamentalmente con el compuesto **16**) con el objeto de obtener los correspondientes derivados orgánicos.

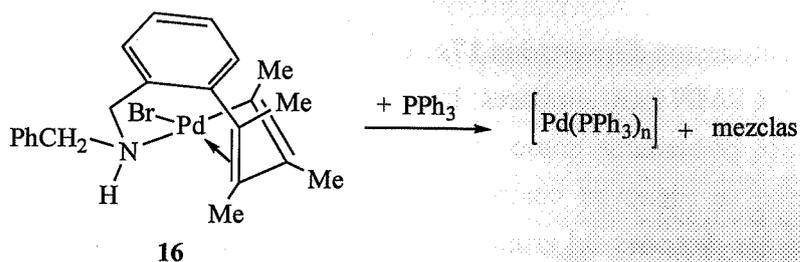
En primer lugar se ha intentado la descomposición térmica, calentando a reflujo disoluciones del complejo **16** en clorobenceno o tolueno. En estos casos aunque la descomposición es evidente por la aparición de Pd metálico en el medio, se obtienen mezclas que no pudimos separar.



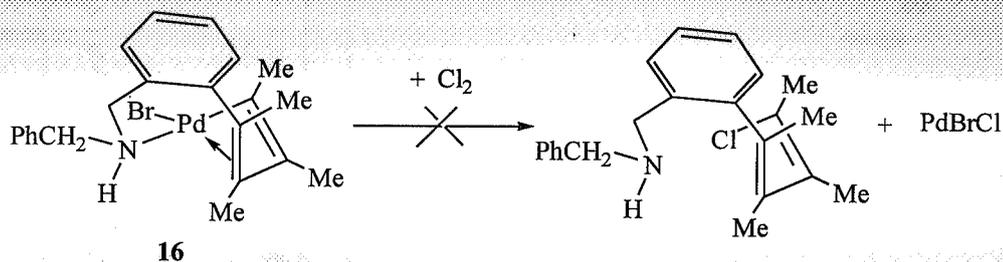
El tratamiento de disoluciones de **16** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con ultrasonidos conduce a los mismos resultados.

Las reacciones de **16** con diversos reductores ( $\text{Zn}$ ,  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{LiAlH}_4$ ), conducen a la recuperación del producto de partida.

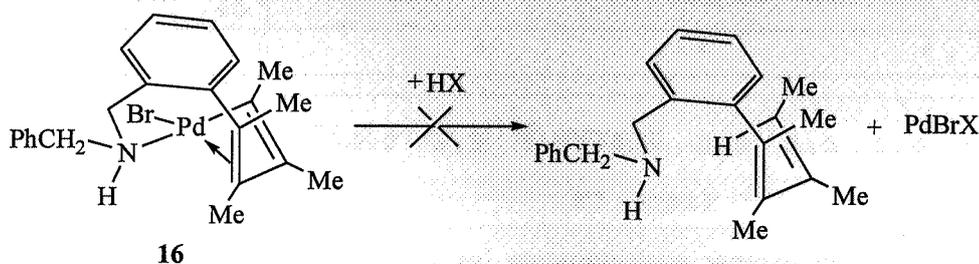
El tratamiento de **16** con exceso de  $\text{PPh}_3$  conduce, de nuevo, a mezclas que no pudimos separar.



Tratamos **16** con diversos oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>IPh) y de nuevo los resultados fueron infructuosos, no pudiéndose aislar ningún producto orgánico procedente de la depaladación del compuesto de partida.

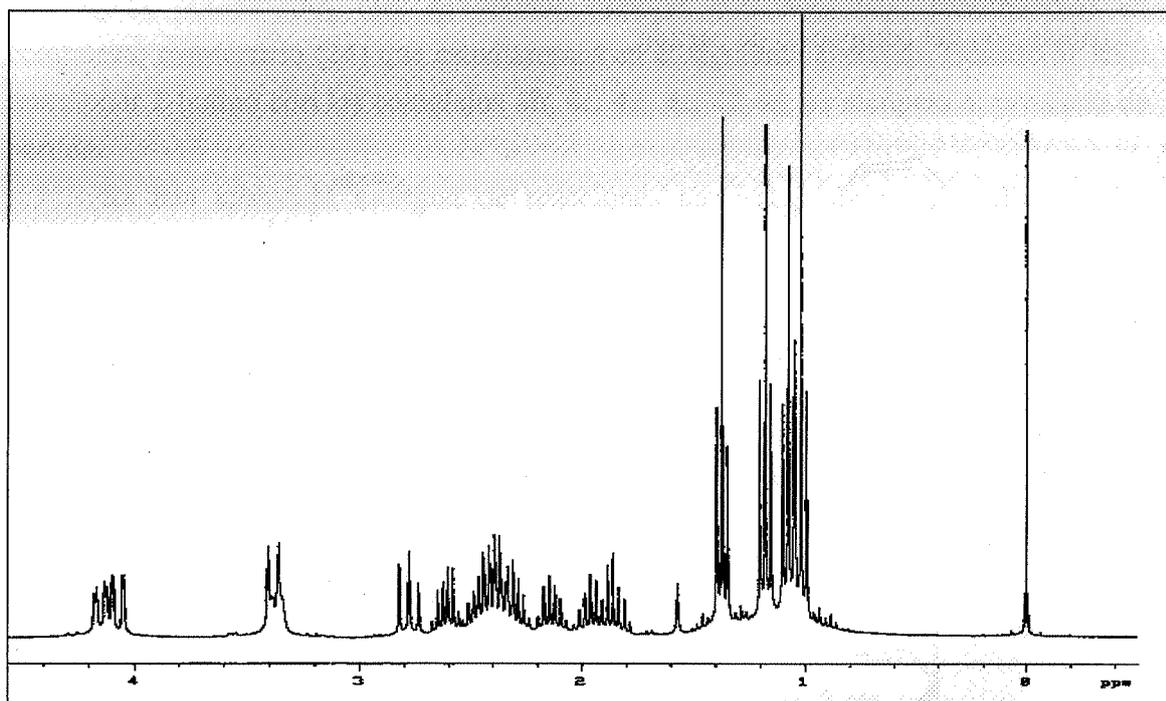


Las reacciones de **16** con ácidos tampoco llevan a la obtención del fragmento orgánico.



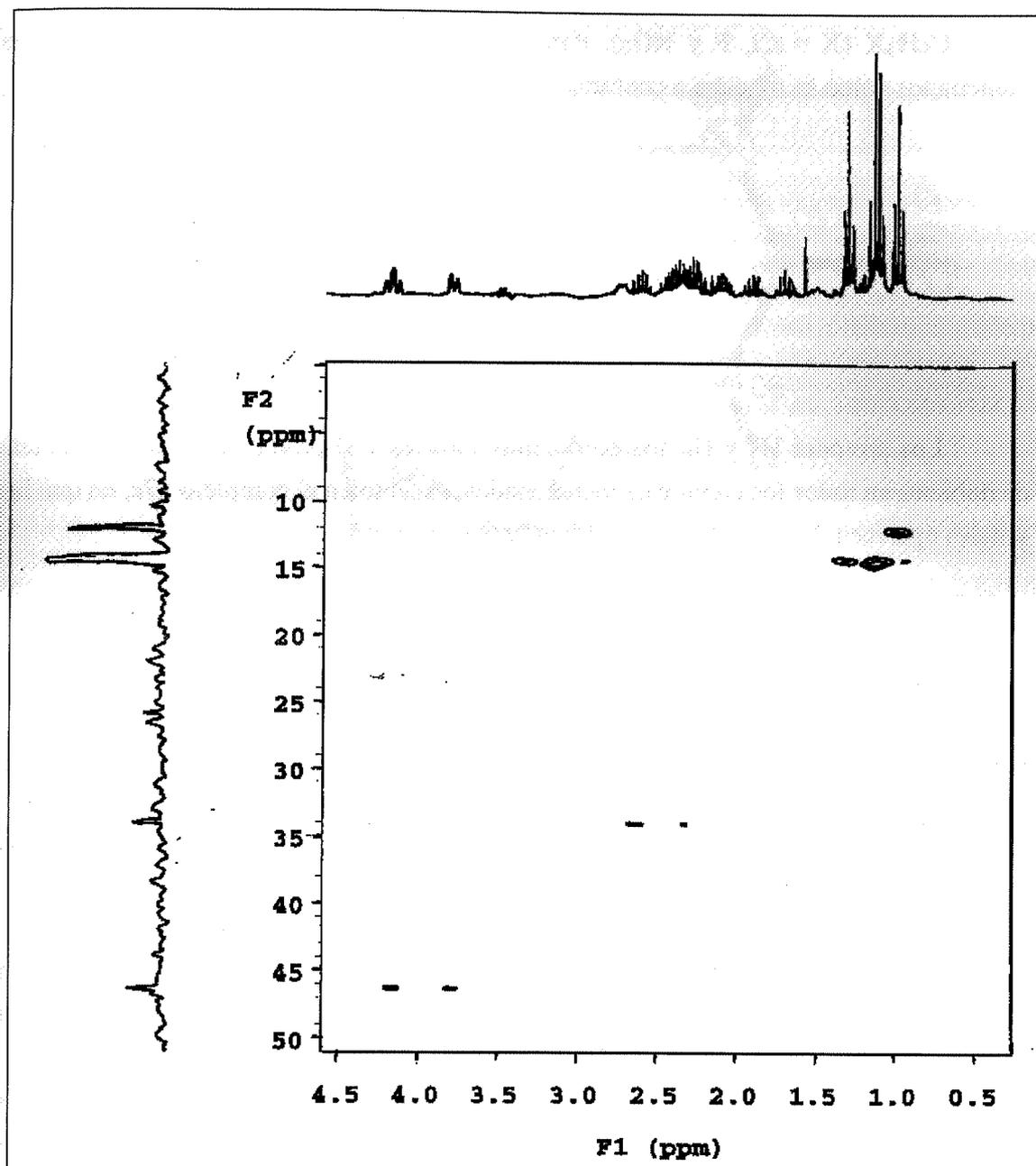
En el espectro de <sup>1</sup>H RMN de **16** se observan cuatro singletes intensos a 1.81, 1.85, 2.10 y 2.12 ppm que asignamos a los cuatro grupos Me. Los protones metilénicos originan sistemas AB que se observan acoplados con el protón del NH. A :2.87, 4.04 ppm se observa la parte AB de un sistema ABX de 2H de uno de los grupos CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AX</sub> = 12 Hz y <sup>3</sup>J<sub>BX</sub> = 2 Hz, y a 3.47, 4.18 ppm se observa la parte AB del otro sistema ABX. <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AX</sub> = 3 Hz y <sup>3</sup>J<sub>BX</sub> = 2 Hz. El protón del grupo NH aparece como un multiplete a 3.40 ppm.

Los compuestos diinsertados **17a**, **17b**, **17c** y **17d** (donde  $R = R' = Et$ ) presentan espectros de  $^1H$  RMN muy similares; la parte del espectro correspondiente a los grupos Et, que debería presentarse como un sistema ABX<sub>3</sub>, es sin embargo engañosamente simple, ya que se observan cuatro tripletes y cuatro cuartetos, el resto de señales corresponde a los protones del grupo NH y a los dos grupos CH<sub>2</sub> (para el complejo **17a**) o a los protones del grupo NH<sub>2</sub> y del grupo CH<sub>2</sub> (para el resto de los complejos).



Espectro de  $^1H$  RMN de **17a**

Para poder asignar correctamente las señales de los protones del grupo CH<sub>2</sub> hicimos una correlación  $^1H$ - $^{13}C$  al complejo **17b**.

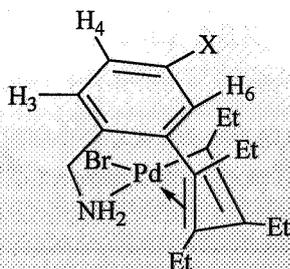
Correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **17b**

De esta correlación podemos concluir que el multiplete a 3.79 ppm y el triplete aparente a 4.17 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **17b** corresponden ambas a los protones del grupo  $\text{CH}_2$ , mientras que las señales de los protones del grupo  $\text{NH}_2$  son las correspondientes a los valores 1.52 y 2.72 ppm.

La asignación de las señales en los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos **17c** y **17d** se hace de manera análoga.

En la zona correspondiente a los protones aromáticos en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de estos complejos se observan las señales correspondientes a los tres protones del

grupo  $C_6H_3X$  ( $X = Cl, F$  y  $NO_2$ ). Para distinguir a los protones de este grupo los numeramos como se muestra a continuación:

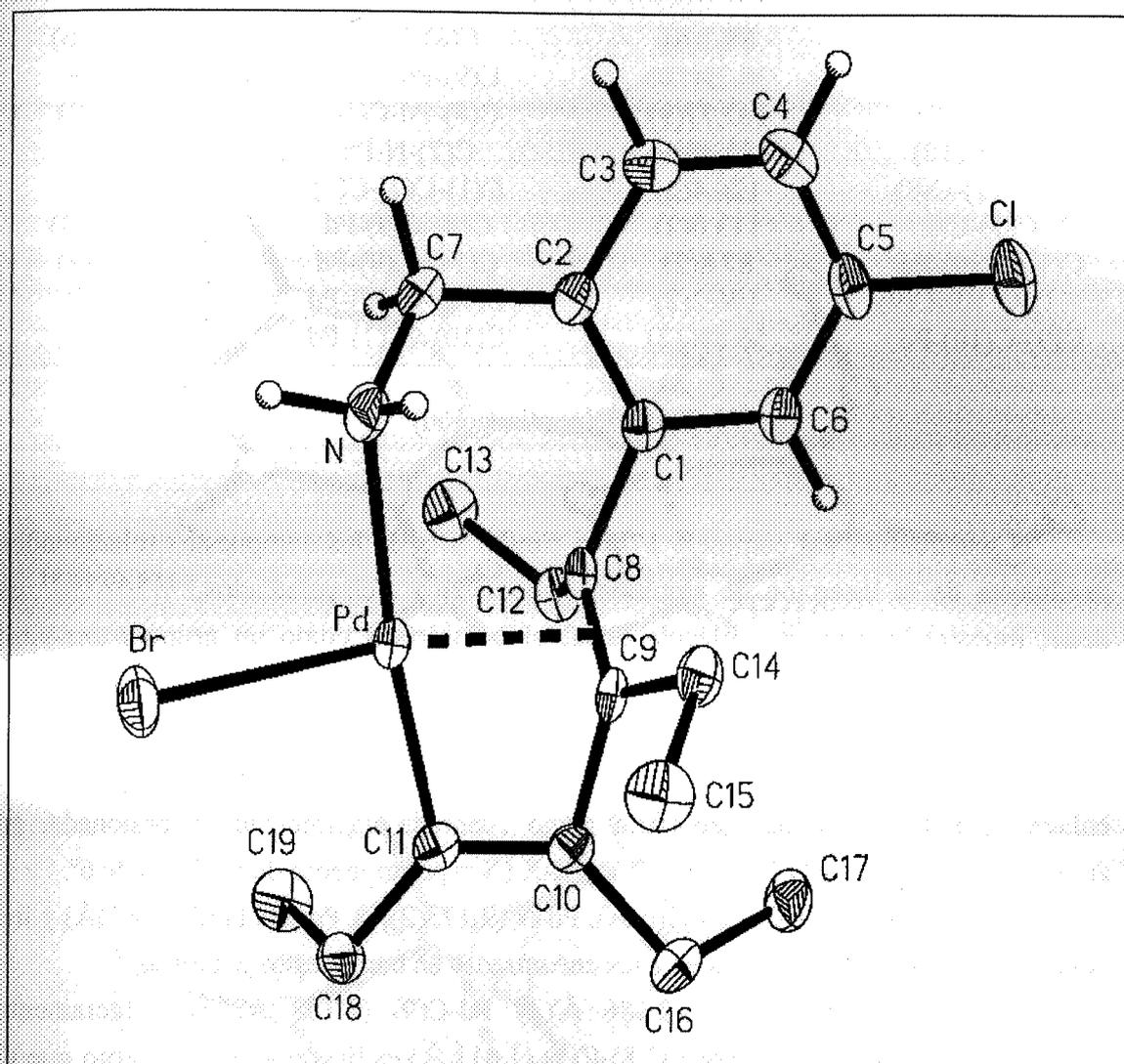


Los protones  $H_3$  y  $H_6$  aparecen como dobletes y el protón  $H_4$  como un doblete de dobletes en todos los complejos mencionados, excepto en el complejo **17c**, en que las señales aparecen desdobladas por acoplamiento con fluor.

Producto	$H_3(\delta, \text{ppm})$	$H_6(\delta, \text{ppm})$	$H_4(\delta, \text{ppm})$
<b>17b</b>	7.17	7.11	7.24
<b>17c</b>	7.21	6.86	6.96
<b>17d</b>	7.45	8.00	8.12

Los efectos  $-M$  y  $-I$  del grupo  $NO_2$  justifica el desapantallamiento que se observa en los protones  $H_4$  y  $H_6$  de **17d** (ver tabla anterior).

Se han resuelto por difracción de rayos X las estructuras de los compuestos **17b** y **17d**. A continuación se muestran las estructuras cristalinas de dichos complejos, así como las tablas de distancias y ángulos de enlace más significativos:

Estructura cristalina del complejo **17b**Tabla 2  
Distancias de enlace (Å) y ángulos(°) de **17b**

Pd-C(11)	2.006(3)	Pd-C(9)	2.168(2)
Pd-N	2.175(2)	Pd-C(8)	2.186(2)
Pd-Br	2.462(6)	Pd-C(10)	2.589(3)
Cl-C(5)	1.738(3)	N-C(7)	1.473(4)
C(8)-C(9)	1.411(4)	C(9)-C(10)	1.498
C(10)-C(11)	1.326(4)		
C(11)-Pd-C(9)	65.45(11)	C(11)-Pd-N	172.79(10)
C(9)-Pd-N	107.85(10)	C(11)-Pd-C(8)	85.43(10)
C(9)-Pd-C(8)	37.81(9)	N-Pd-C(8)	90.48(9)
C(11)-Pd-Br	96.92	C(9)-Pd-Br	152.83(7)

N-Pd-Br	88.3(6)	C(8)-Pd-Br	168.03(6)
C(11)-Pd-C(10)	30.29(10)	C(9)-Pd-C(10)	35.33(9)
N-Pd-C(10)	142.77(9)	C(8)-Pd-C(10)	62.43(9)
Br-Pd-C(10)	123.49(6)	C(7)-N-Pd	115.6(2)
C(2)-C(1)-C(8)	126.4(2)	C(1)-C(2)-C(7)	123.0(2)
N-C(7)-C(2)	113.0(2)	C(8)-C(9)-Pd	71.77(14)
C(10)-C(9)-Pd	87.8(2)	C(14)-C(9)-Pd	114.0(2)
C(11)-C(10)-C(9)	106.2(2)	C(11)-C(10)-Pd	49.8(2)
C(9)-C(10)-Pd	56.83(12)	C(10)-C(11)-Pd	100.0(2)

Tabla 2 (continuación)

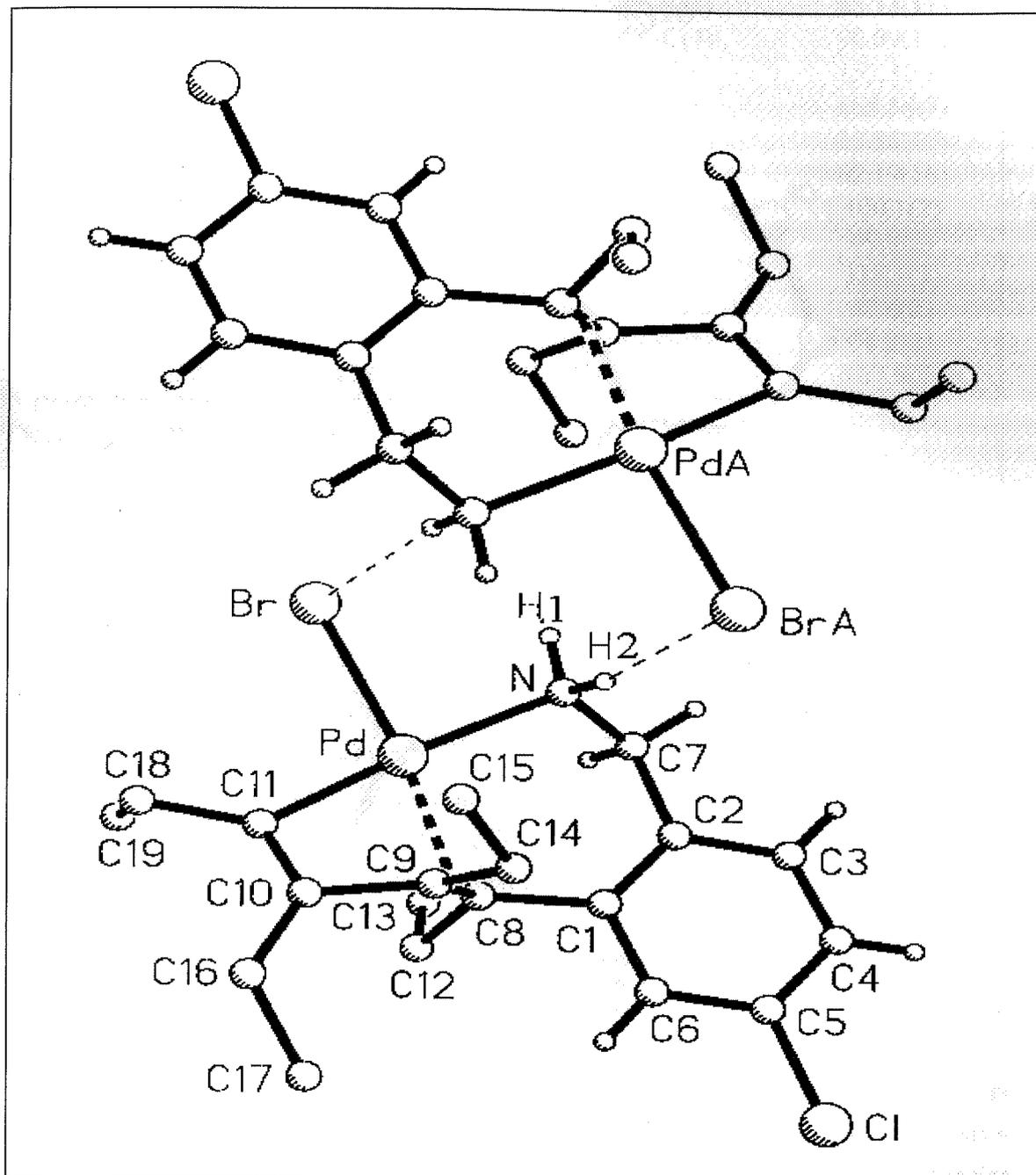
La estructura del complejo **17b** es similar a la de los compuestos relacionados resultantes de la inserción de alquinos en complejos ciclopaladiados,<sup>50,68,69,70,71</sup> es decir, muestra la primera molécula de alquino insertada como un grupo *trans*-vinil enlazado  $\pi$  a paladio, mientras que la segunda es *cis*, con el último átomo de carbono  $\sigma$ -enlazado a paladio y coordinada *trans* al átomo de nitrógeno de la amina

El átomo de paladio está coordinado a Br, N, C(11) y al punto medio del doble enlace C(8), C(9), en una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada. El ángulo entre los planos N-Pd-Br y C(11)-Pd-X (X = punto medio de C=C) es de 6°.

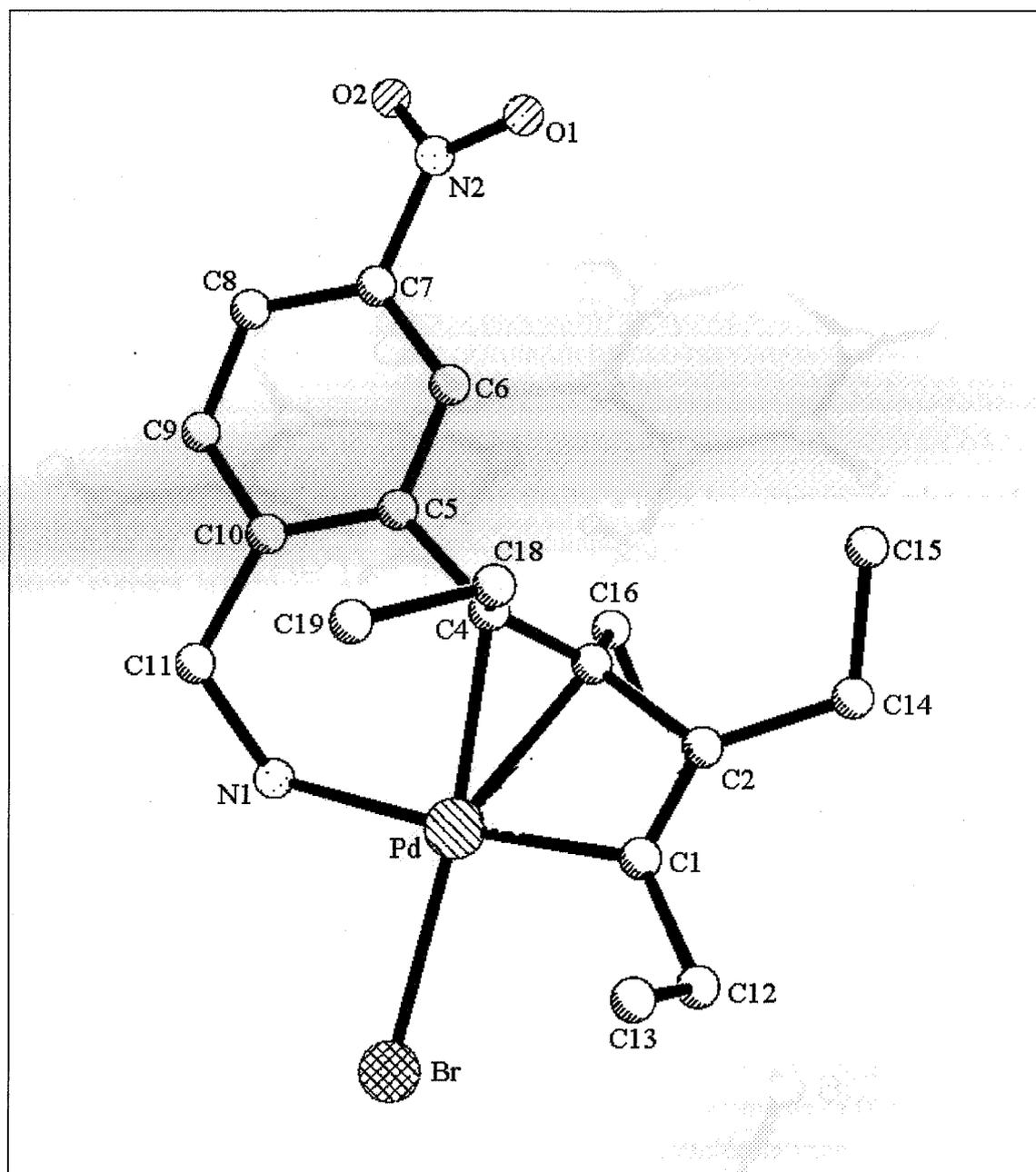
Las distancias Pd-Br (2.462(6)Å), Pd-N (2.175(2)Å), Pd-C(11) (2.006(3)Å) y los ángulos relacionados son similares a las encontradas en compuestos análogos.<sup>81</sup>

Las distancias Pd-C(8) (2.186 Å) y Pd-C(9) (2.168 Å), son ligeramente diferentes una de otra, y el enlace C(8)-C(9) (1.411 Å) es ligeramente más largo que el enlace C(10)-C(11) (1.326(4)Å) debido a la coordinación al átomo de paladio.

Las moléculas del complejo **17b** se asocian de dos en dos mediante el establecimiento de puentes de hidrógeno entre el átomo de bromo de cada una de ellas y uno de los átomos de hidrógeno del grupo amino de la molécula vecina, las distancias de los enlaces y el ángulo de enlace son respectivamente: N...Br, 3.557 Å, H2...Br, 2.653 Å, y N-H2...Br, 167.55°.



Estructura cristalina del complejo 17b



Estructura cristalina del complejo 17d

Tabla 3  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de 17d

Pd-C(1)	2.005(3)	Pd-C(3)	2.168(3)
Pd-N(1)	2.172(3)	Pd-C(4)	2.196(3)
Pd-Br	2.468(5)	Pd-C(2)	2.586(3)
N(1)-C(11)	1.476(5)	C(1)-C(2)	1.317(4)
C(2)-C(3)	1.497(4)	C(3)-C(4)	1.407(4)
C(4)-C(5)	1.507(4)	C(5)-C(10)	1.401(4)

C(1)-Pd-C(3)	65.35(12)	C(1)-Pd-N(1)	172.47(14)
C(3)-Pd-N(1)	107.45(13)	C(1)-Pd-C(4)	85.13(11)
C(3)-Pd-C(4)	37.60(10)	N(1)-Pd-C(4)	90.09(11)
C(1)-Pd-Br	96.64(9)	C(3)-Pd-Br	152.31(8)
N(1)-Pd-Br	89.20(9)	C(4)-Pd-Br	168.58(7)
C(1)-Pd-C(2)	30.13(11)	C(3)-Pd-C(2)	35.38(10)
N(1)-Pd-C(2)	142.49(13)	C(4)-Pd-C(2)	62.19(10)
C(11)-N(1)-Pd	115.9(2)	C(2)-C(1)-Pd	100.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	106.5(3)	C(1)-C(2)-Pd	49.8(2)
C(3)-C(2)-Pd	57.0(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.1(2)
C(4)-C(3)-Pd	72.2(2)	C(2)-C(3)-Pd	87.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	118.5(2)	C(3)-C(4)-Pd	70.2(2)
C(5)-C(4)-Pd	118.5(2)	C(18)-C(4)-Pd	107.9(2)
C(10)-C(5)-C(4)	127.1(3)	C(5)-C(10)-C(11)	123.0(3)
N(1)-C(11)-C(10)	112.8(3)		

Tabla 3 (continuación)

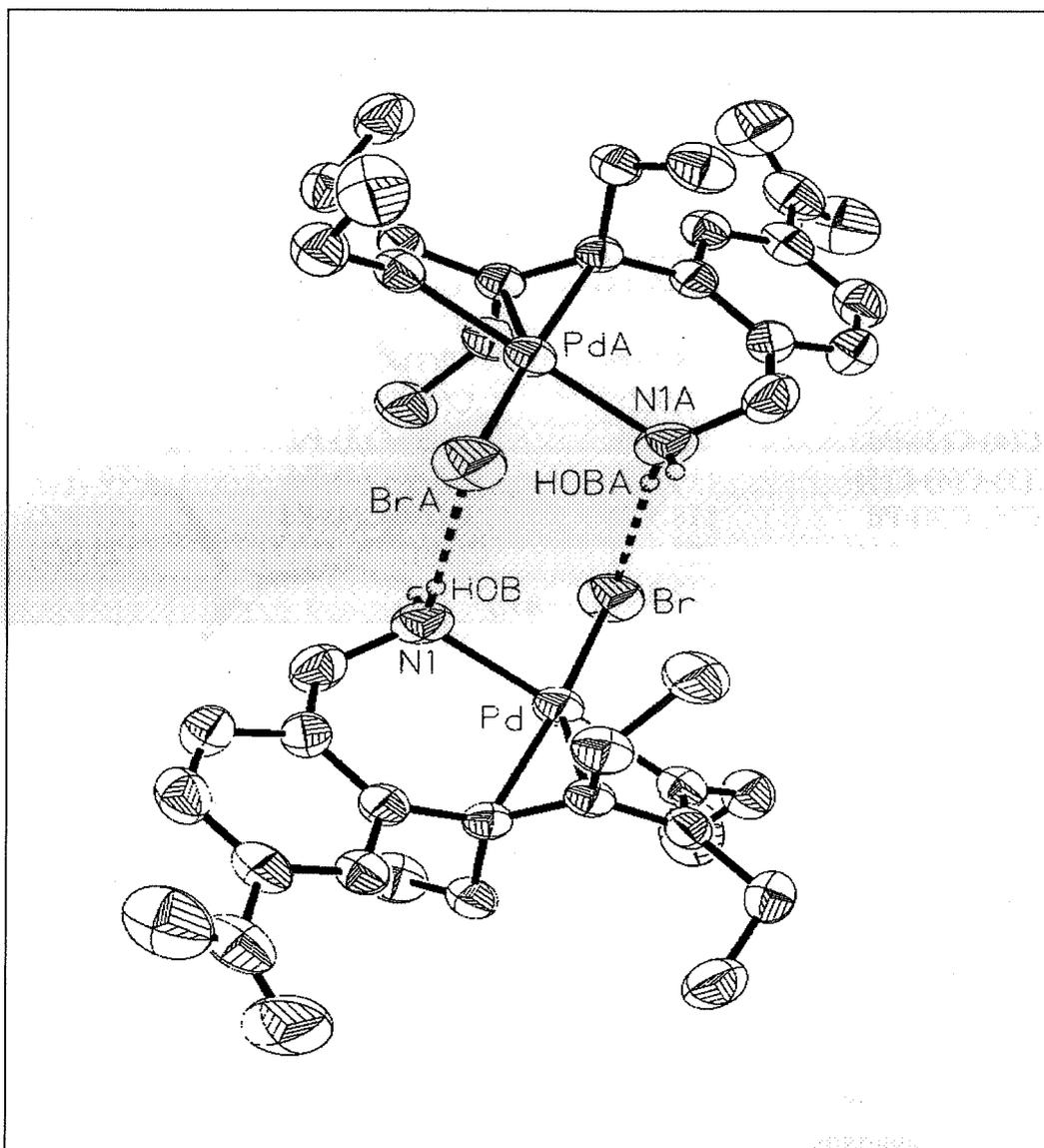
De nuevo, la estructura del complejo **17d** es similar a la de los compuestos relacionados resultantes de la inserción de alquinos en complejos ciclopaladiados.

El átomo de paladio está coordinado a Br, N, C(1) y al punto medio del doble enlace C(3), C(4), en una geometría plano cuadrada distorsionada. El ángulo entre los planos N(1)-Pd-Br y C(1)-Pd-X (X = punto medio de C=C) es de 7°.

Las distancias Pd-Br [2.468(5)Å], Pd-N [2.172(3)Å], Pd-C(1) [2.005(3)Å] y los ángulos relacionados son similares a aquellas encontradas en el compuesto **17b** y en compuestos análogos

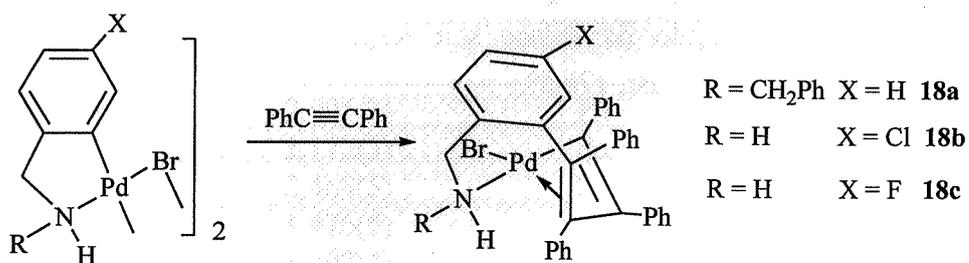
Las distancias Pd-C(3) [2.168(3)Å] y Pd-C(4) [2.196(3)Å] son ligeramente diferentes una de otra y el enlace C(3)-C(4) [1.407(4)Å] es ligeramente más largo que el enlace C(1)-C(2) [1.317(4)Å], debido a la coordinación al átomo de paladio

Las moléculas del complejo **17d** se asocian de dos en dos mediante el establecimiento de puentes de hidrógeno entre el átomo de bromo de cada una de ellas y uno de los átomos de hidrógeno del grupo amino de la molécula vecina, las distancias de los enlaces y el ángulo de enlace son respectivamente: N1...BrA, 3.624 Å, H0B...BrA, 2.742 Å, y N-H...Br, 176.5°.



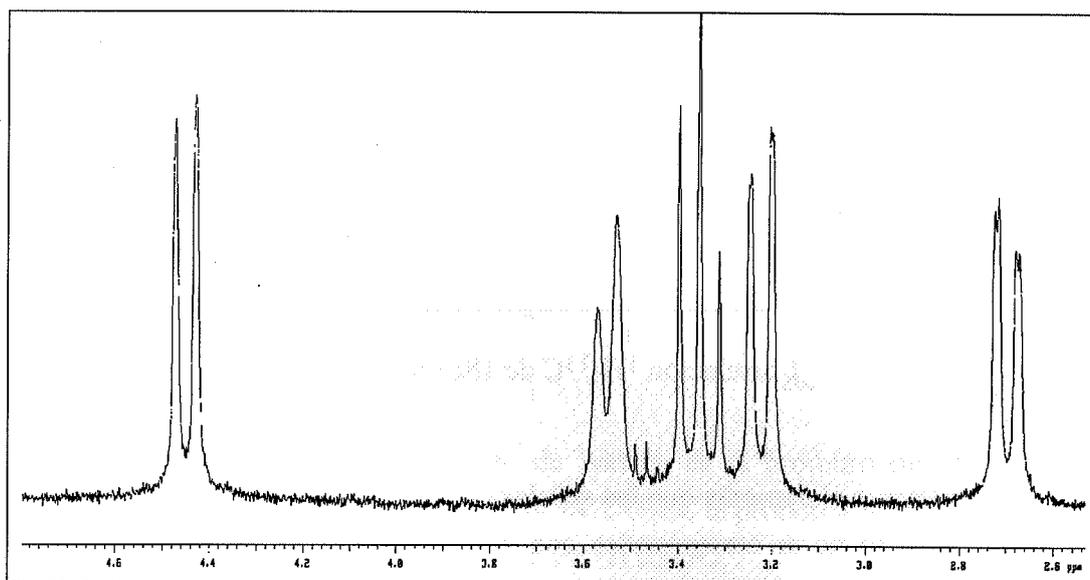
Estructura cristalina de 17d

Cuando el alquino empleado es el difenilacetileno obtenemos los complejos 18a, 18b y 18c



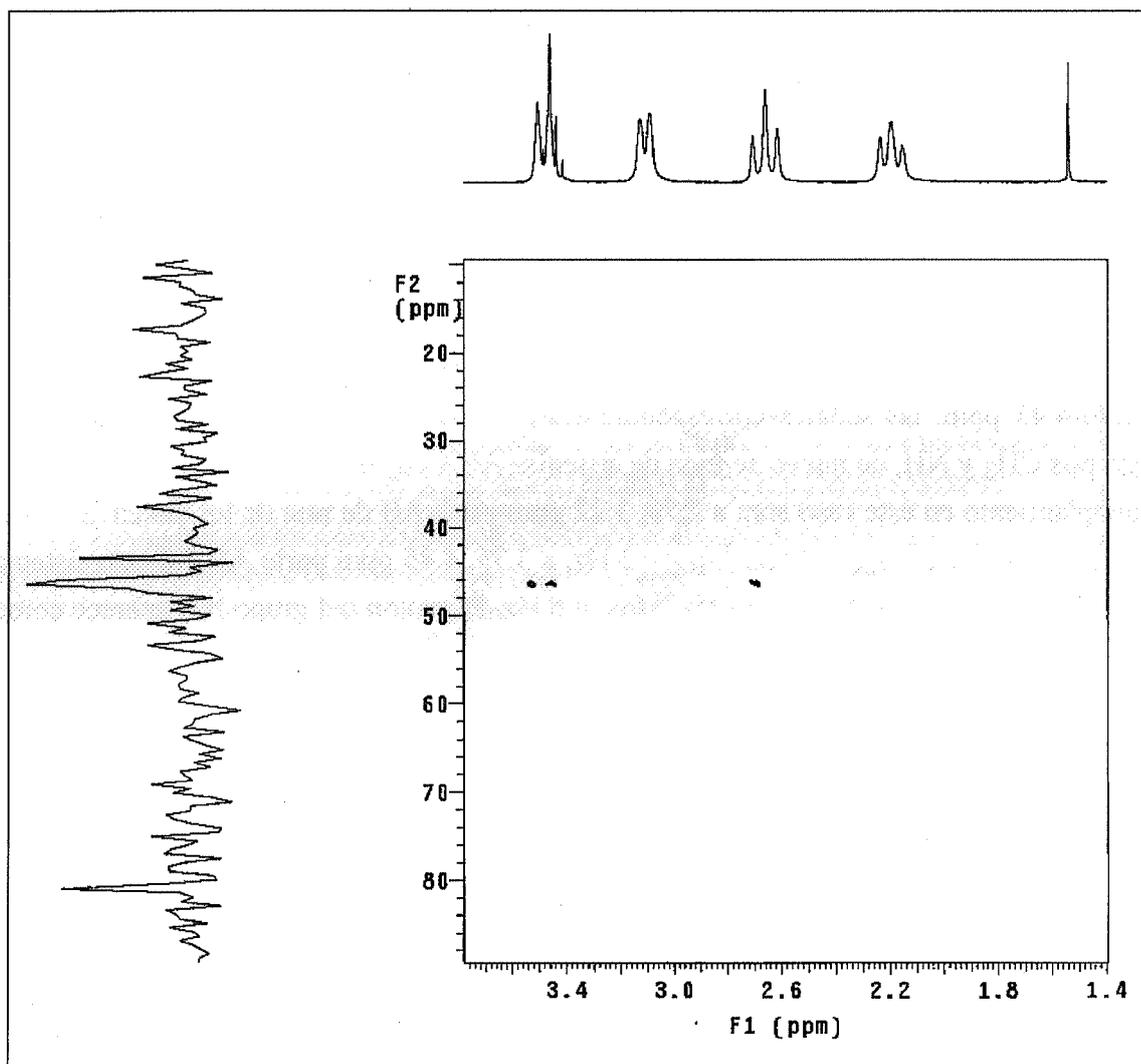
Tal y como se comenta con anterioridad las condiciones de reacción necesarias para obtener estos compuestos depende de la naturaleza de la amina. Así mientras que el compuesto **18a** se obtiene a temperatura ambiente y tras doce horas de reacción con un 67% de rendimiento, para preparar los complejos **18b** y **18c** se requiere acetona a reflujo durante diez horas y los rendimientos son del 46% en ambos casos. Los complejos análogos con *p*-NO<sub>2</sub> y *p*-OMe bencilamina no se han conseguido preparar puros.

En el espectro de <sup>1</sup>H RMN de **18a** se observan en la zona comprendida entre 2.70-4.45 ppm, las señales correspondientes a las resonancias de los protones de los grupos CH<sub>2</sub> y NH, de nuevo se trata de sistemas ABX cuyas frecuencias y constantes de acoplamiento en este caso son: a 2.70, 3.22 ppm parte AB de uno de los sistemas ABX,  $^2J_{AB} = 13.5$  Hz,  $^3J_{AX} = 3$  Hz,  $^3J_{BX} = 2$  Hz, a 3.35, 4.45 ppm parte AB del otro sistema ABX,  $^2J_{AB} = 13$  Hz,  $^3J_{AX} = 13$  Hz,  $^3J_{BX} = 0$  Hz. El protón del grupo NH aparece como un multiplete a 3.55 ppm.



Ampliación del espectro de <sup>1</sup>H RMN de **18a**

Para los complejos **18b** y **18c**, las señales correspondientes al grupo metilénico y al NH<sub>2</sub> son más difíciles de asignar. Para facilitar esta asignación se ha realizado una correlación <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C del complejo **18c**.

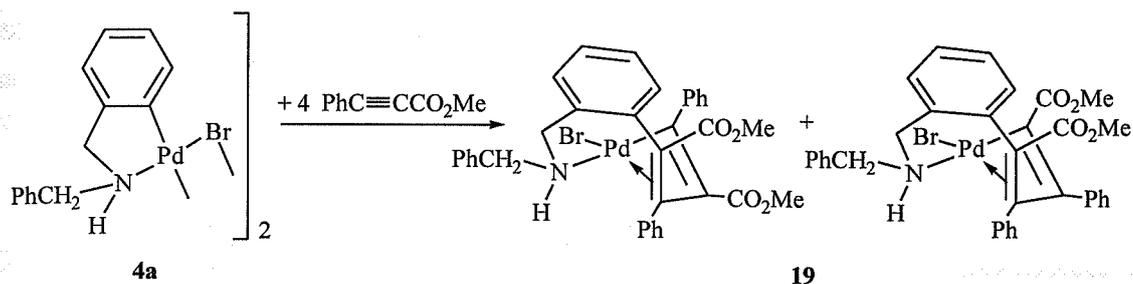


Correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **18c** (ampliación)

Observamos claramente que las señales que aparecen en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 2.14 y 3.13 ppm no se corresponden con ninguna otra señal en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, por lo que debemos asignar estas señales a la resonancia de los protones del grupo  $\text{NH}_2$ .

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **18b** la asignación de señales la hacemos de manera similar.

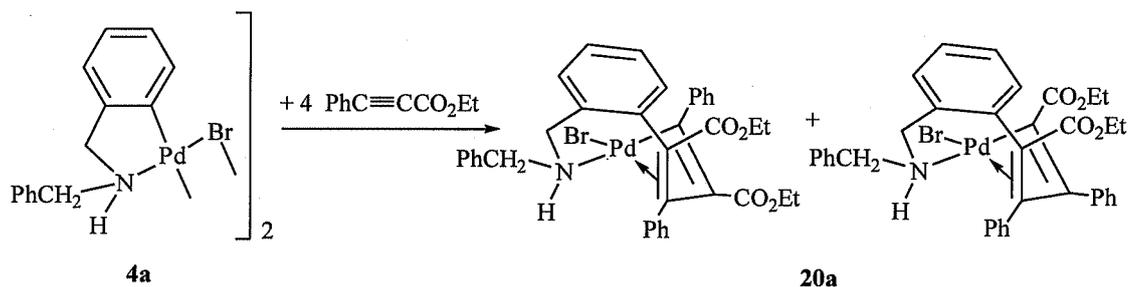
Cuando el alquino empleado es el  $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  y el producto de partida el bromuro puente de la dibencilamina **4a**, se consigue preparar el compuesto **19**



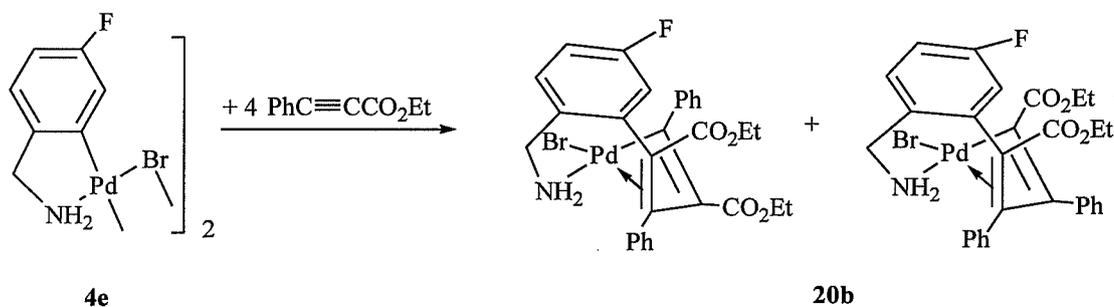
De su espectro de  $^1\text{H}$  RMN puede deducirse que se trata de una mezcla de dos isómeros, ya que se observan cuatro singletes correspondientes a cuatro grupos metoxilo (3.47, 3.85, 3.87 y 3.89 ppm). Proponemos que, mientras la primera molécula de alquino se inserta tal y como hemos visto anteriormente, la segunda lo hace de las dos maneras posibles.

La integración de las señales corresponde a una mezcla 1:1 de los isómeros.

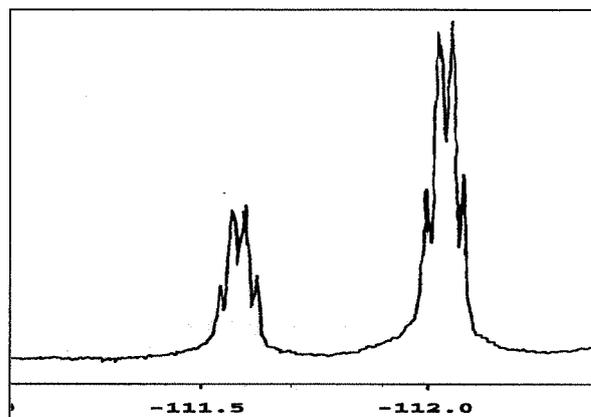
Si el alquino utilizado es el  $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$ , se obtiene también una mezcla al 50% de dos isómeros, tal y como se deduce de su espectro de  $^1\text{H}$  RMN. En este caso se observan cuatro tripletes, entre 0.86 y 1.36 ppm, correspondientes a los metilos de los grupos etilo.



Sin embargo cuando el producto de partida es el bromuro puente de la *p*-F bencilamina y se utiliza como alquino el  $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$ , la proporción entre los isómeros es 1:4 (tal y como deducimos de su espectro de  $^1\text{H}$  RMN).



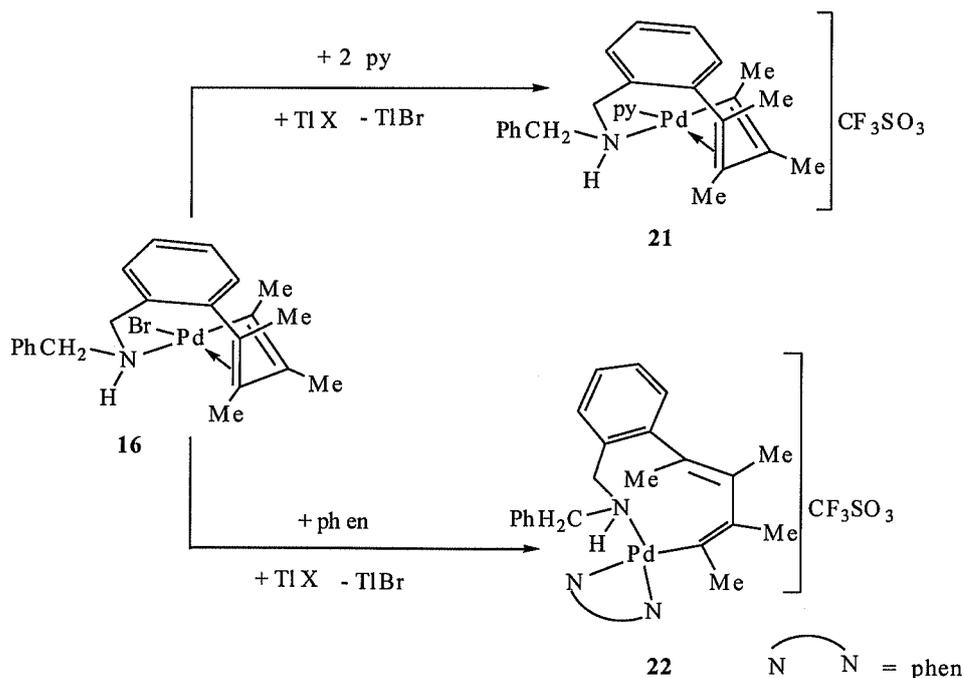
Por otra parte el espectro de  $^{19}\text{F}$  RMN del compuesto **20b** muestra dos señales de distinta intensidad, que nos indica que los dos isómeros se obtienen en distinta proporción.



Espectro de  $^{19}\text{F}$  RMN de **20b**

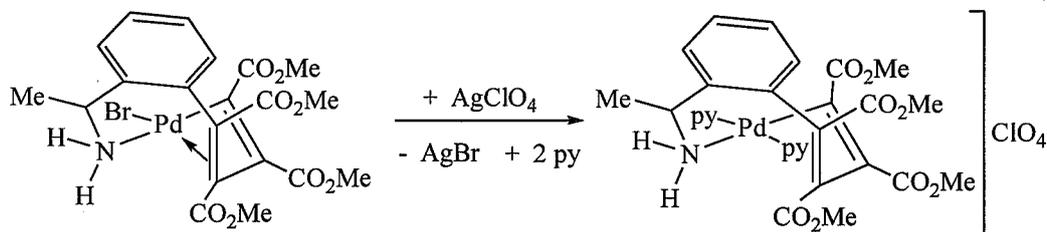
Las reacciones de los compuestos diinsertados con ligandos neutros se facilitan cuando se llevan a cabo en presencia de  $\text{AgClO}_4$  o  $\text{TlOTf}$ , ya que se crea una vacante de coordinación en el entorno del paladio.

Cuando se hace reaccionar el complejo **16** con  $\text{TlOTf}$  en el medio de reacción precipita  $\text{TlBr}$ . La adición de piridina o 1,10-fenantrolina monohidratada permite la obtención de los compuestos **21** y **22** respectivamente:



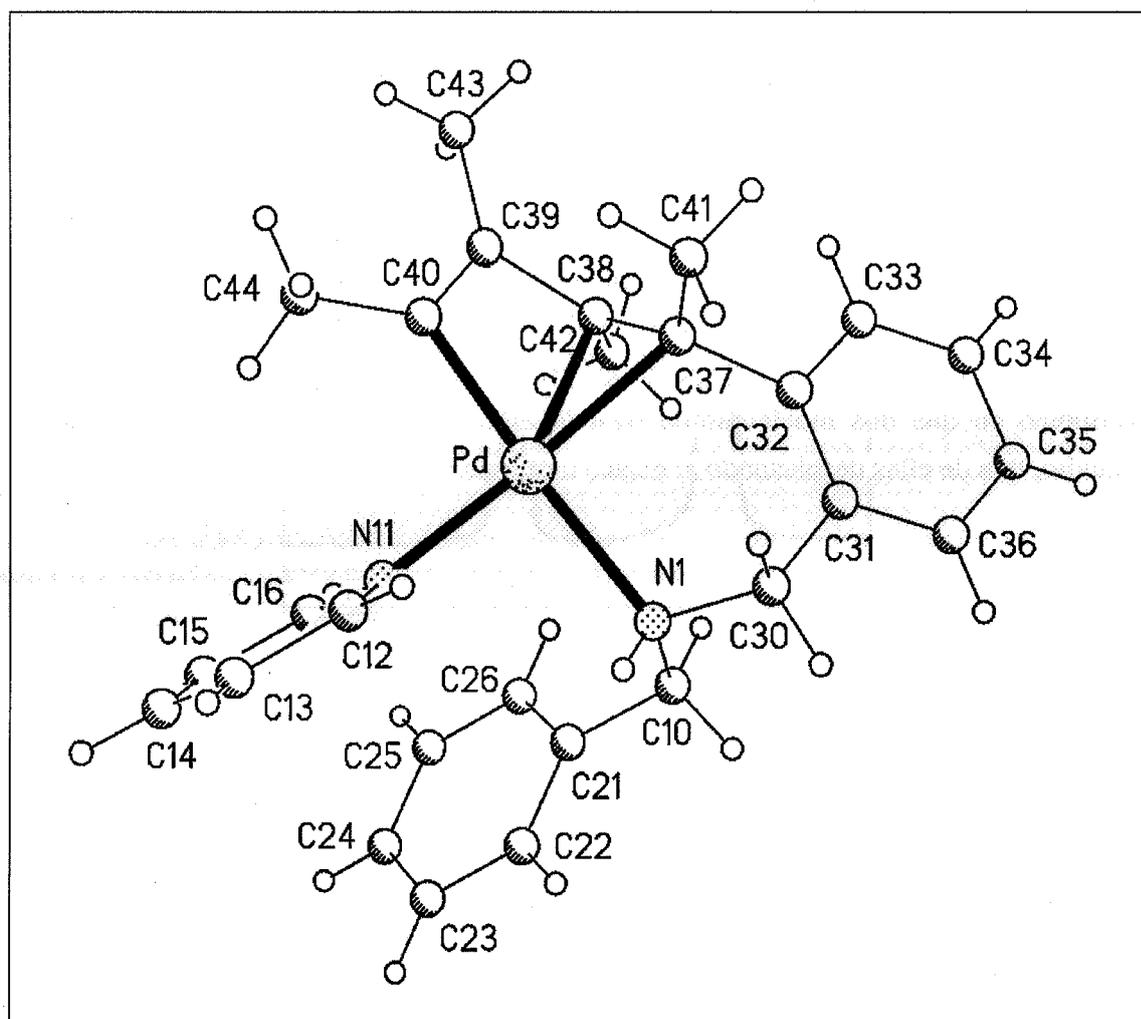
Ambos complejos presenta una conductividad molar que corresponde a electrolitos 1:1.

La estructura cristalina del complejo **21** ha sido resuelta por difracción de rayos X. El enlace  $\pi$  olefínico no se rompe como cabría esperar. Este comportamiento contrasta con el del complejo  $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NH}_2\}\text{Br}](\text{R} = \text{CO}_2\text{Me})$ , que reacciona con exceso de piridina en presencia de  $\text{AgClO}_4$  para dar el complejo catiónico en que dos moléculas de ligando entran en la esfera de coordinación del paladio, una de ellas desplazando al enlace olefínico.<sup>81</sup>



Sin embargo, en el caso de la 1,10-fenantrolina si se produce la ruptura del enlace  $\pi$ -olefínico, ya que este ligando ocupa dos vacantes de coordinación en la esfera del paladio.

A continuación se presenta la estructura cristalina del complejo **21**, así como las tablas de distancias y ángulos de enlace más significativos:

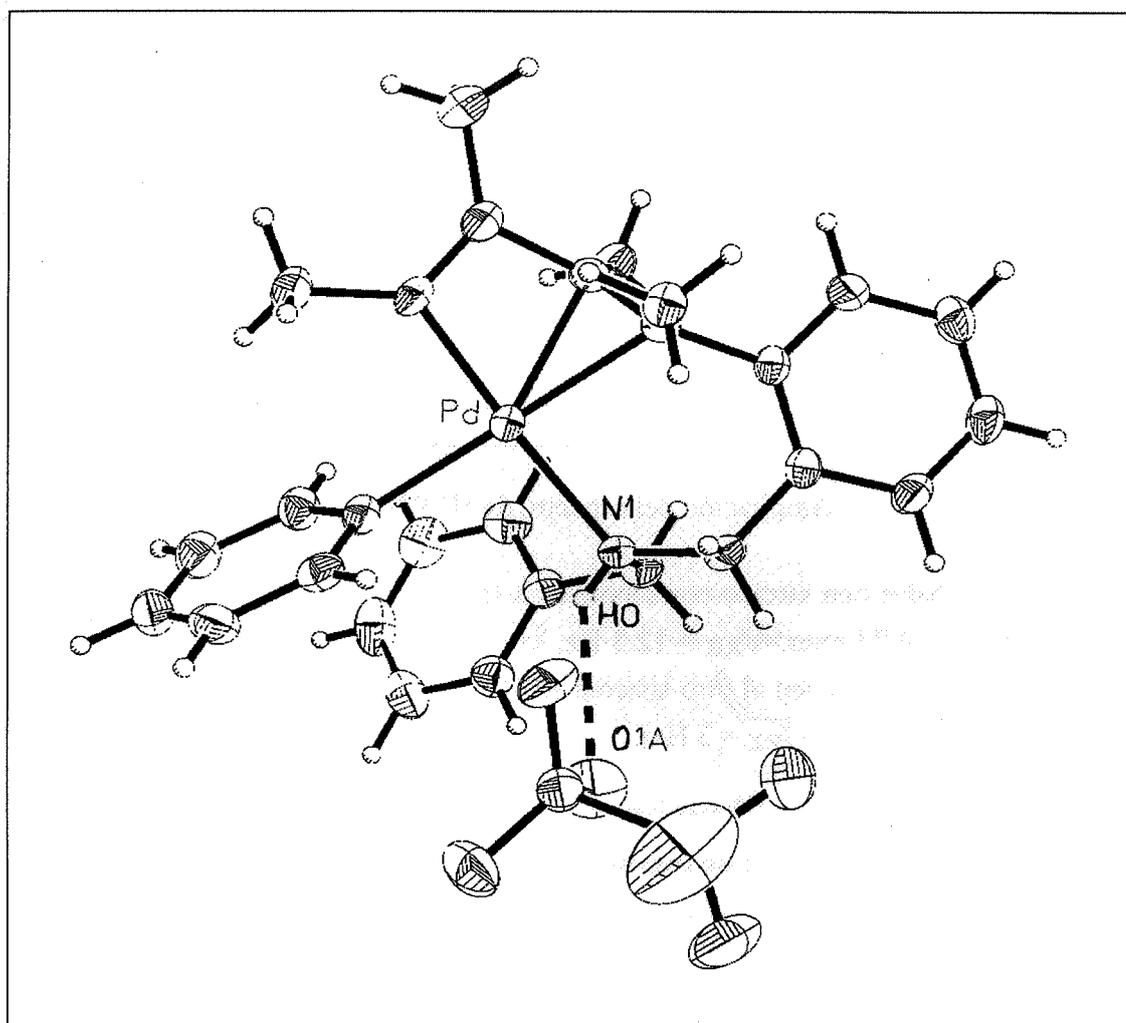
Estructura cristalina de **21**Tabla 4  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de **21**

Pd-C(40)	2.007(3)	Pd-N(11)	2.088(2)
Pd-C(38)	2.226(3)	Pd-N(1)	2.189(2)
Pd-C(37)	2.229(3)		
C(40)-Pd-N(11)	91.40(11)	N(11)-Pd-C(37)	170.31(10)
C(40)-Pd-N(1)	175.88(11)	N(1)-Pd-C(37)	89.83(10)
N(11)-Pd-N(1)	92.65(9)	C(38)-Pd-C(37)	36.22(10)
C(40)-Pd-C(38)	64.48(11)	C(10)-N(1)-C(30)	110.1(2)
C(40)-Pd-C(37)	86.05(11)	N(1)-C(30)-C(31)	112.8(2)

La estructura del complejo **21** es similar a la de los compuestos relacionados resultantes de la inserción de alquinos en complejos ciclopaladiados, es decir muestra la

primera molécula de alquino insertada como un grupo *trans*-vinil enlazado  $\pi$  a Pd, mientras que la segunda molécula de alquino es *cis*, con el último átomo de carbono  $\sigma$ -enlazado a Pd y coordinada *trans* al átomo de nitrógeno de la amina.

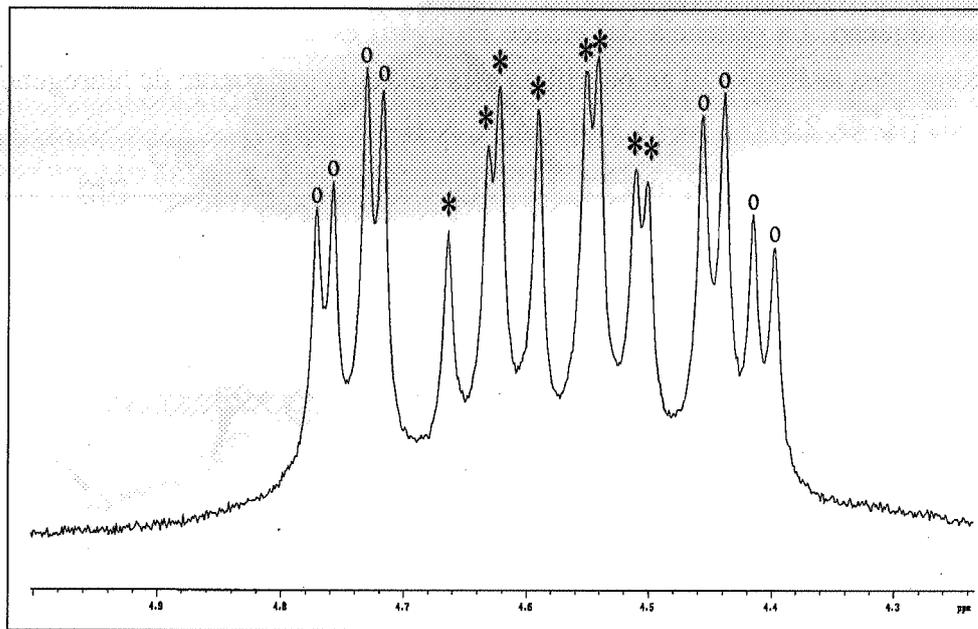
El átomo de paladio se encuentra en una coordinación plano-cuadrada distorsionada. El ángulo entre los planos N(11)-Pd-N y C(n)-Pd-X (n=N(11); X = punto medio de C=C) es de  $5.1^\circ$ . El ángulo que el segmento C-C forma con su plano de coordinación principal es de  $50.8^\circ$ . La distancia de enlace Pd-N amina es significativamente más larga [2.189(2) Å], que la distancia de enlace Pd-N piridina [2.088(2) Å], sin duda a causa de la influencia *trans* de los ligandos que es:  $\sigma$ -enlace C >  $\pi$ -enlace alqueno. La distancia del enlace Pd-C(40) es de 2.007(3) Å, similar a la de otros complejos análogos. El anión triflato está enlazado por puente de hidrógeno con el grupo NH [H...O, 2.51(3), N...O, 3.178(4), Å, N-H...O,  $145(2)^\circ$ ].



Estructura cristalina de 21

No ha sido posible obtener monocristales del complejo **22** para su estudio por difracción de rayos X. Sin embargo, datos de espectros de  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  así como su análisis elemental confirman que se trata del compuesto que proponemos.

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **22** las señales correspondientes al ligando 1,10 fenantrolina muestran el patrón habitual entre 8.36 y 9.37 ppm. Por otra parte en la zona comprendida entre 4.43 a 4.74 ppm se observan sistemas ABX correspondientes a la resonancia de los protones metilénicos y el protón del grupo NH.



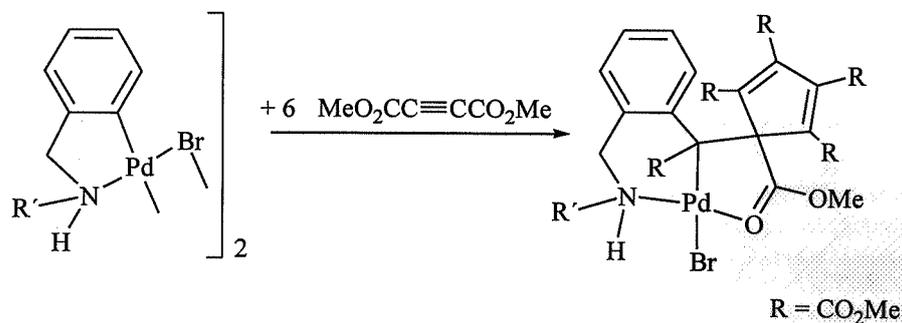
Ampliación del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **22**

Las señales con círculo corresponden a la parte AB de un sistema ABX ( $\nu_A = 4.43$  ppm,  $\nu_B = 4.74$  ppm,  $^2J_{AB} = 12.3$  Hz,  $^3J_{BX} = 5.4$  Hz;  $^3J_{AX} = 4$  Hz) y las señales con asterisco corresponden al otro sistema ABX ( $\nu_A = 4.52$  ppm,  $\nu_B = 4.62$  ppm,  $^2J_{AB} = 12$  Hz,  $^3J_{AX} = 12$  Hz,  $^3J_{BX} = 3$  Hz).

### 2.2.3.- Síntesis y reactividad de compuestos triinsertados.

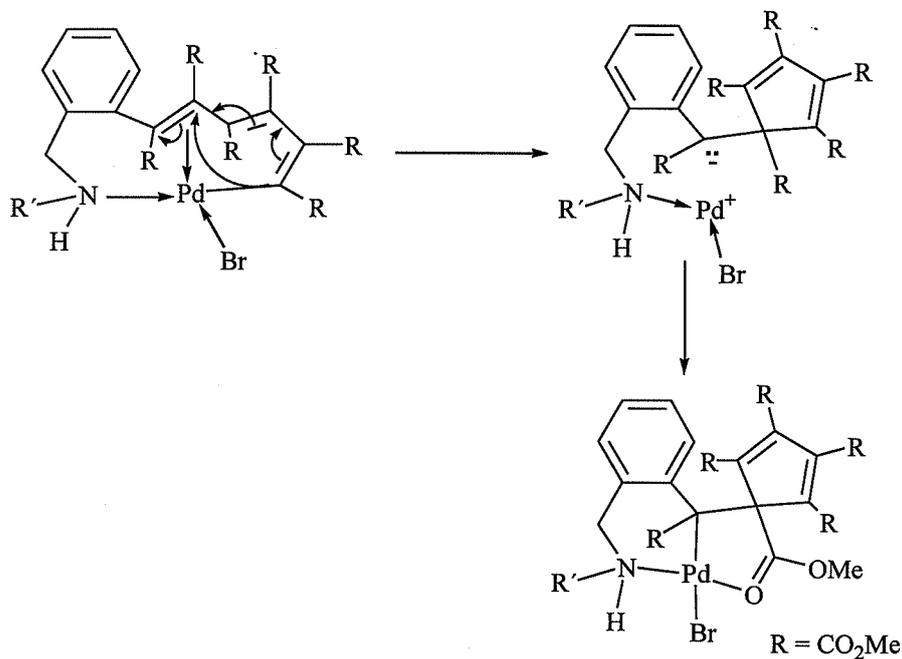
Las reacciones de alquinos con sustituyentes retiradores de electrones, como el dimetilacetileno dicarboxilato, con distintas aminas ortometaladas, conducen muy frecuentemente a la inserción de tres alquinos en el enlace Pd-C.<sup>47,51</sup> La estructura de

los compuestos resultantes contiene una unidad ciclopentadienilo tal y como se muestra en el siguiente ejemplo:<sup>64</sup>



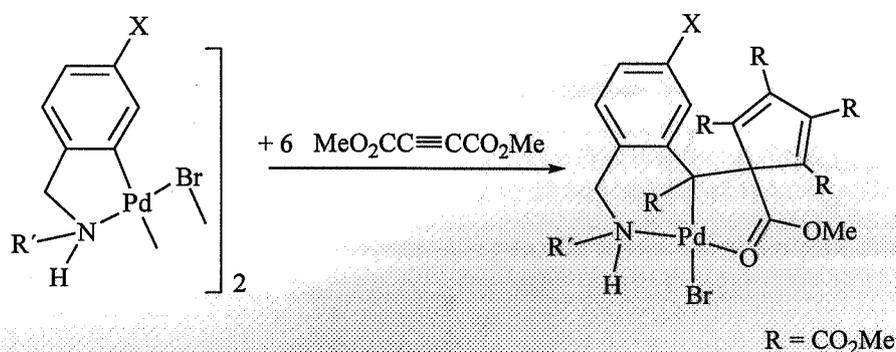
La coordinación en torno al átomo de paladio se completa con uno de los sustituyentes del alquino: un átomo de oxígeno del grupo ester se coordina a paladio.

El camino de reacción para la formación de estas especies probablemente implique que, una vez que ha tenido lugar la triinserción, se produzca un ataque del carbono unido al paladio al carbono en para a  $\text{Cp}_\text{Pd}$  tal y como se indica en el siguiente esquema:<sup>51</sup>

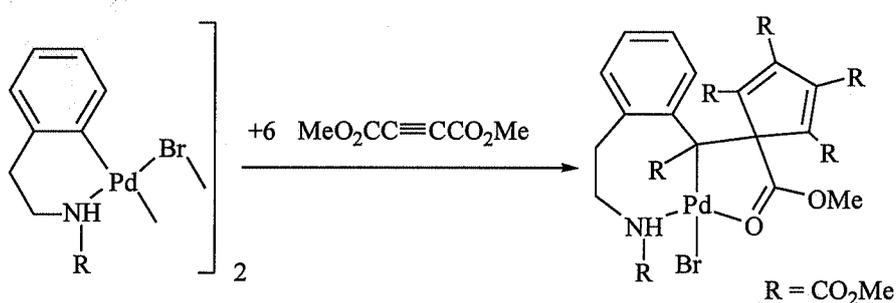


No se ha observado ninguna inserción posterior en el nuevo enlace C-Pd así formado.

Hemos obtenido este tipo de compuestos con todas las aminas ortometaladas con las que hemos trabajado, excepto con la *p*-NO<sub>2</sub> bencilamina. Un cuadro resumen se presenta a continuación:



Producto	R'	X
<b>23a</b>	CH <sub>2</sub> Ph	H
<b>23c</b>	H	OMe
<b>23d</b>	H	Cl
<b>23e</b>	H	F



Producto	R
<b>23b</b>	Me
<b>23f</b>	H

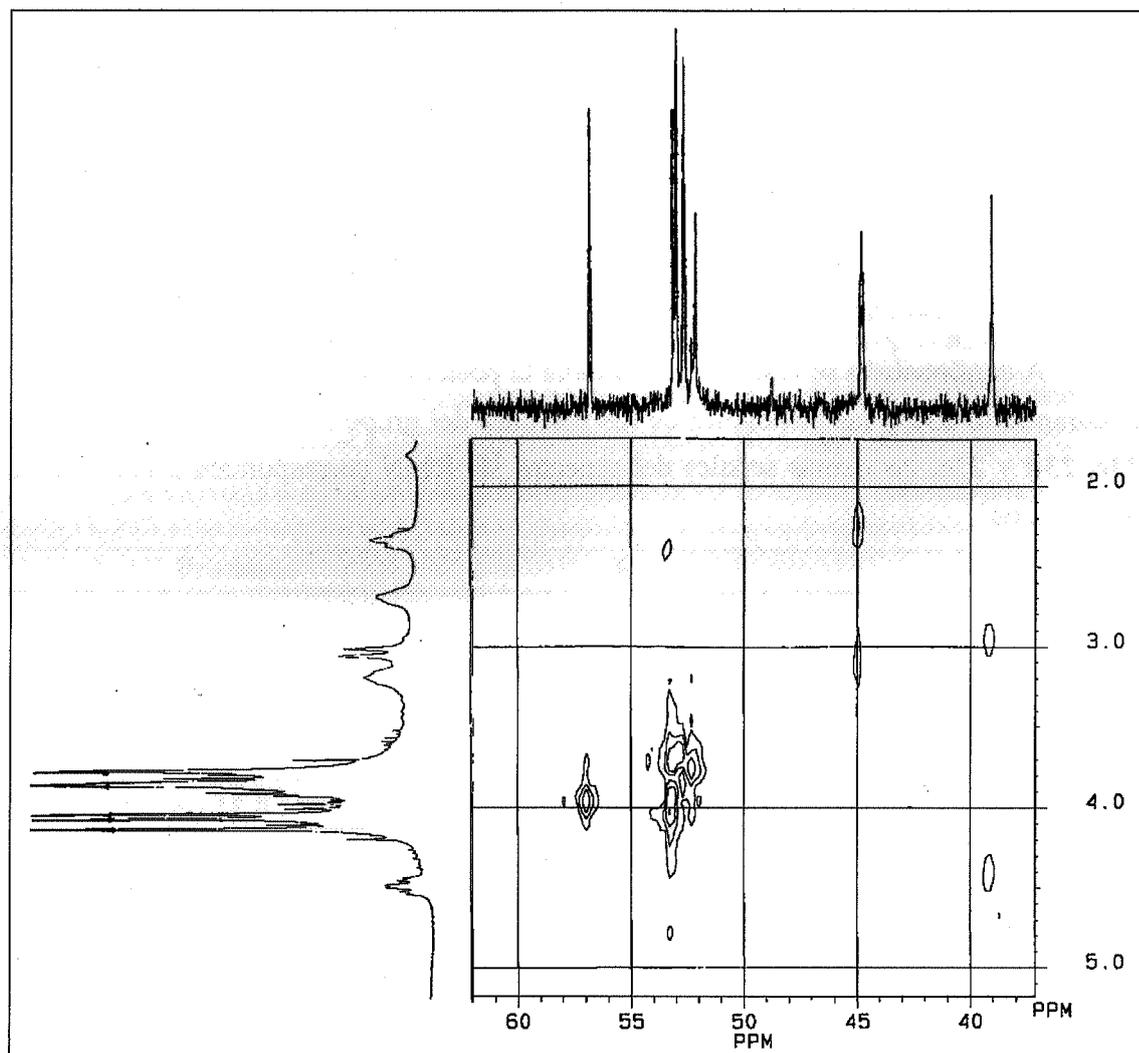
En todos los casos los productos se obtienen a temperatura ambiente en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilizando exceso de alquino y un tiempo de reacción que oscila entre 18 y 72 horas dependiendo del compuesto. La excepción de este método lo constituye el compuesto **23b**, que se aisló después de 10 horas a reflujo en acetona. Los rendimientos son variables: mientras que **23a** y **23f** superan el 90%, los demás se obtienen con un rendimiento aproximado del 50%.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de todos ellos son muy similares y presentan en la zona comprendida entre 3.70 y 4.00 ppm seis singletes correspondientes a los grupos OMe, lo que es una clara evidencia de la triple inserción. En la mayoría de los casos estas señales ocultan las correspondientes a la resonancia de uno o dos protones de los grupos  $\text{CH}_2$  o  $\text{NH}_2$ . Para asignar correctamente las señales que correspondían a estos protones se han realizado varias correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

A continuación se resume en una tabla la posición del protón del grupo NH para el compuesto **23a** y las posiciones de los protones del grupo  $\text{NH}_2$  para los compuestos **23c**, **23d** y **23e**, las demás señales del espectro  $^1\text{H}$  RMN corresponden a los protones metilénicos.

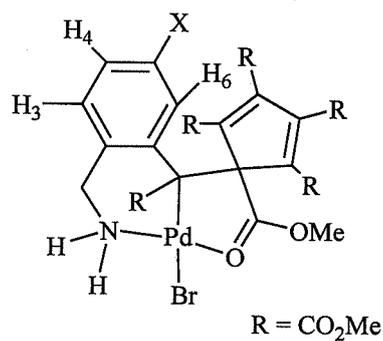
Producto	$^1\text{H}$ , NH ( $\delta$ , ppm)	$^1\text{H}$ , NH ( $\delta$ , ppm)
<b>23a</b>	5.03 (d aparente)	
<b>23c</b>	2.68 (m)	4.24 (m)
<b>23d</b>	2.68 (m)	4.31 (m)
<b>23e</b>	2.68 (m)	4.30 (m)

Para los complejos **23b** y **23f** resulta de nuevo difícil asignar las señales correspondientes a los protones de los dos grupos  $\text{CH}_2$  y del grupo  $\text{NH}_2$ , ya que todos ellos resuenan por separado como multipletes. En este caso se adjunta a continuación la correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  realizada al compuesto **23f**, con el fin de asignar correctamente estas señales:



Correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **23f** (ampliación)

La asignación de señales queda entonces como sigue: a 2.24 ppm multiplete de 1H de un grupo  $\text{CH}_2$  (que llamamos A), a 2.60 ppm, multiplete de 1H del grupo  $\text{NH}_2$ , a 2.94 ppm, multiplete de 1H del otro grupo  $\text{CH}_2$  (que llamamos B), a 3.10 ppm, multiplete de 1H del grupo  $\text{CH}_2$  (A), oculta por las señales de los grupos OMe se encuentra otra señal de 1H del grupo  $\text{NH}_2$ , y a 4.40 ppm, multiplete de 1H del grupo  $\text{CH}_2$  (B).



Los protones aromáticos H<sub>3</sub> y H<sub>6</sub> resuenan como dobletes y el protón H<sub>4</sub> como un doblete de doblete, excepto en el compuesto **23e**, en el que las señales aparecen desdobladas por acoplamiento de los protones con fluor. A continuación se recogen en la siguiente tabla las frecuencias a las que aparecen dichas señales:

Producto	H <sub>4</sub> ( $\delta$ , ppm)	H <sub>3</sub> ( $\delta$ , ppm)	H <sub>6</sub> ( $\delta$ , ppm)
<b>23c</b>	6.77 (dd)	7.04 (d)	7.10 (d)
<b>23d</b>	7.19 (dd)	7.09 (d)	7.55 (d)
<b>23e</b>	6.94 (dt)	7.14 (dd)	7.25 (dd)

De este tipo de compuestos triinsertados, hemos conseguido obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción por de rayos X del complejo **23a** que mostramos a continuación:

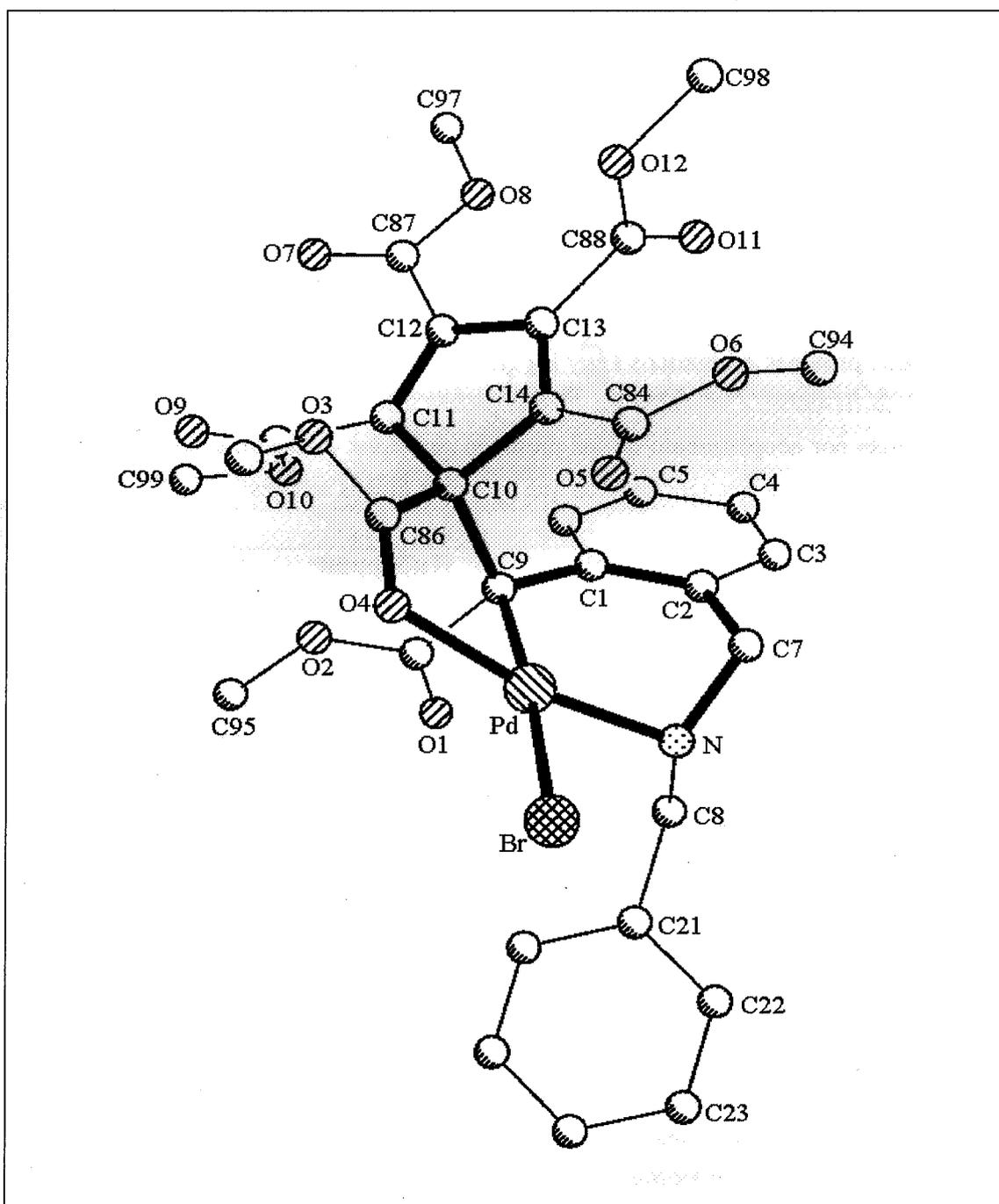
Estructura cristalina de **23a**

Tabla 5  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de **23a**

Pd-N	2.029(3)	C(10)-C(14)	1.534(5)
Pd-C(9)	2.071(4)	C(11)-C(12)	1.343(5)
Pd-O(4)	2.073(3)	C(12)-C(13)	1.468(5)
N-C(7)	1.492(5)	C(13)-C(14)	1.339(5)

C(1)-C(2)	1.406(5)	C(1)-C(9)	1.516(5)
C(2)-C(7)	1.501(6)	C(9)-C(10)	1.593(5)
C(10)-C(11)	1.519(5)	C(10)-C(86)	1.534(5)
O(4)-C(86)	1.223(5)		
N-Pd-C(9)	93.22(14)	N-Pd-O(4)	169.23(12)
C(9)-Pd-O(4)	82.99(13)	N-Pd-Br	91.04(10)
C(9)-Pd-Br	175.26(10)	O(4)-Pd-Br	93.17(8)
C(7)-N-C(8)	112.0(3)	C(7)-N-Pd	107.2(3)
C(8)-N-Pd	119.2(3)	C(1)-C(2)-C(9)	123.6(4)
C(1)-C(2)-C(7)	124.5(3)	C(26)-C(14)-C(10)	110.3(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.1(4)	N-C(7)-C(2)	112.5(3)
N-C(8)-C(21)	111.3(3)	C(85)-C(9)-C(1)	110.8(3)
C(85)-C(9)-C(10)	113.6(3)	C(1)-C(9)-C(10)	112.3(3)
C(85)-C(9)-Pd	97.8(2)	C(1)-C(9)-Pd	118.4(3)
C(10)-C(9)-Pd	103.3(2)	C(11)-C(10)-C(86)	113.7(3)
C(11)-C(10)-C(14)	100.4(3)	C(11)-C(10)-C(9)	114.8(3)
C(86)-C(10)-C(9)	108.0(3)	C(14)-C(10)-C(9)	109.4(3)
C(12)-C(11)-C(10)	110.4(3)	C(11)-C(12)-C(13)	109.3(4)
C(14)-C(13)-C(12)	108.9(3)		

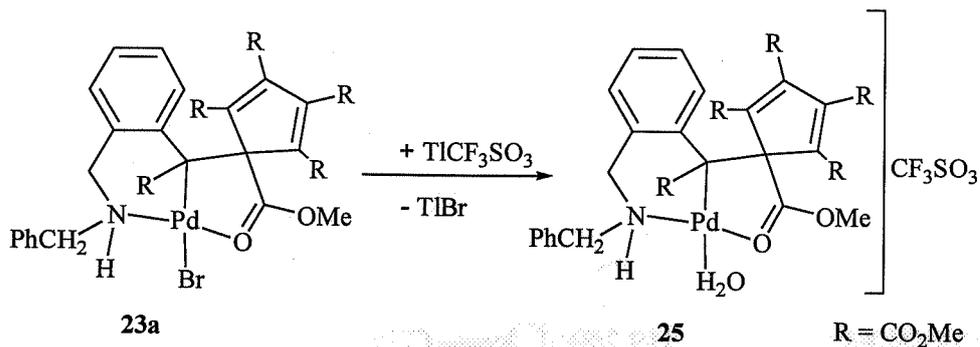
Tabla 5 (Continuación)

Los datos que se muestran para la estructura cristalina de **23a** son similares al de otros compuestos análogos. El Pd se encuentra en una esfera de coordinación plano cuadrada. El ángulo entre los planos O(4)-Pd-Br y C(9)-Pd-N es de 10.4°.

La coordinación del O(4) al Pd origina un ligero alargamiento del enlace C(86)-O(4) ([1.223 (5) Å]; el valor para otras distancias C-O es de 1.198 Å). Las distancias Pd-N y Pd-O son similares a un compuesto análogo publicado por nuestro grupo de investigación.<sup>75</sup>

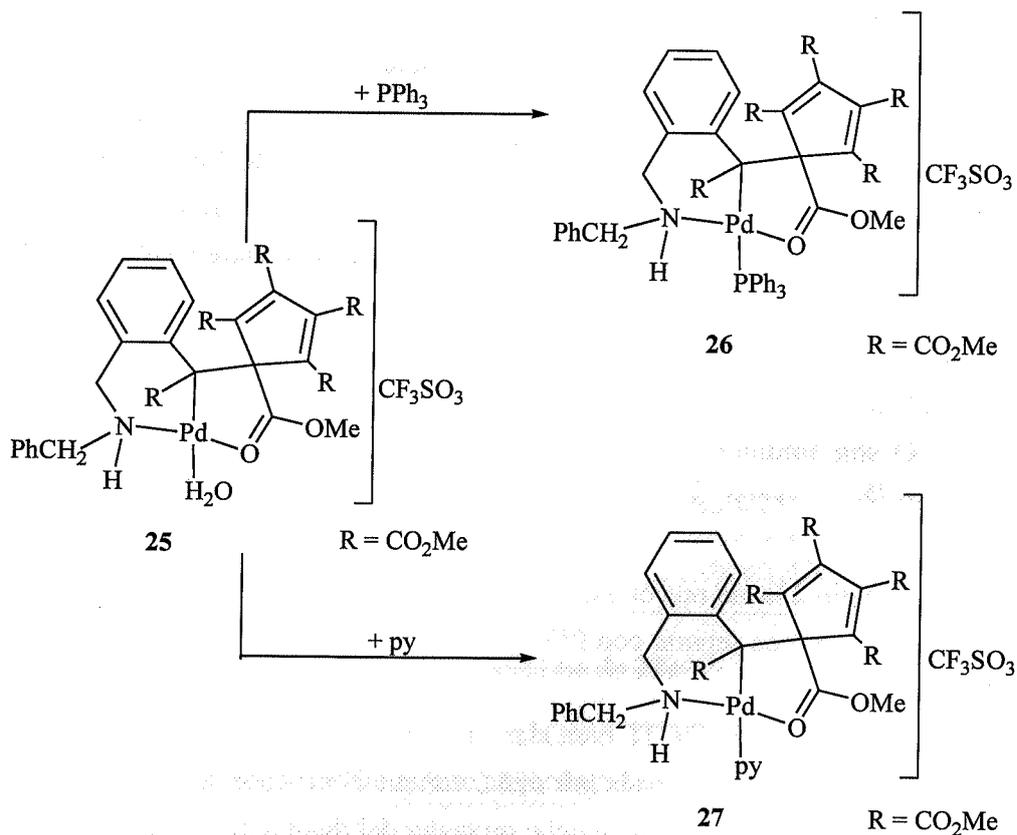
El complejo **23a** no reacciona con 1,10-fenantrolina, ni con <sup>t</sup>BuNC, y da lugar a mezclas que no pudimos separar con PPh<sub>3</sub> y piridina.

**23a** reacciona con TlOTf para dar el complejo **25**, en el que la posición de coordinación del bromo es ocupada por agua, aunque el proceso se realice en atmósfera de nitrógeno. Evidentemente el agua debe proceder del disolvente utilizado, en este caso acetona.



El espectro de  $^1H$  RMN de **25** es similar al del compuesto **23a**. La única diferencia apreciable es un singlete a 1.81 ppm que integra para dos protones que asignamos al  $H_2O$  coordinada.

Cuando se hace reaccionar el complejo **25** en  $CH_2Cl_2$  con cantidades estequiométricas de  $PPh_3$  o piridina se obtienen respectivamente los complejos **26** y **27**.

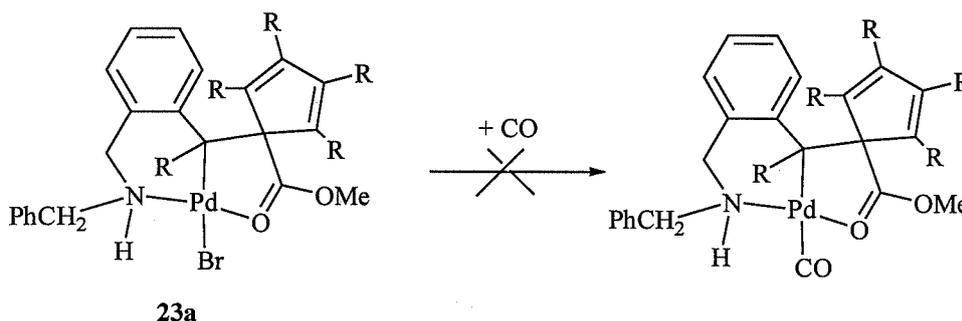


Ambos compuestos son electrolitos 1:1 como demuestran las medidas de conductividad molar realizadas en acetona.

Sus espectros de  $^1\text{H}$  RMN son muy parecidos, si bien en el complejo **27** la señal que asignamos a la resonancia del protón del grupo NH aparece a campo más bajo que en el resto de complejos; a continuación se muestra un cuadro donde aparecen los valores de dichas señales en los complejos de esta familia.

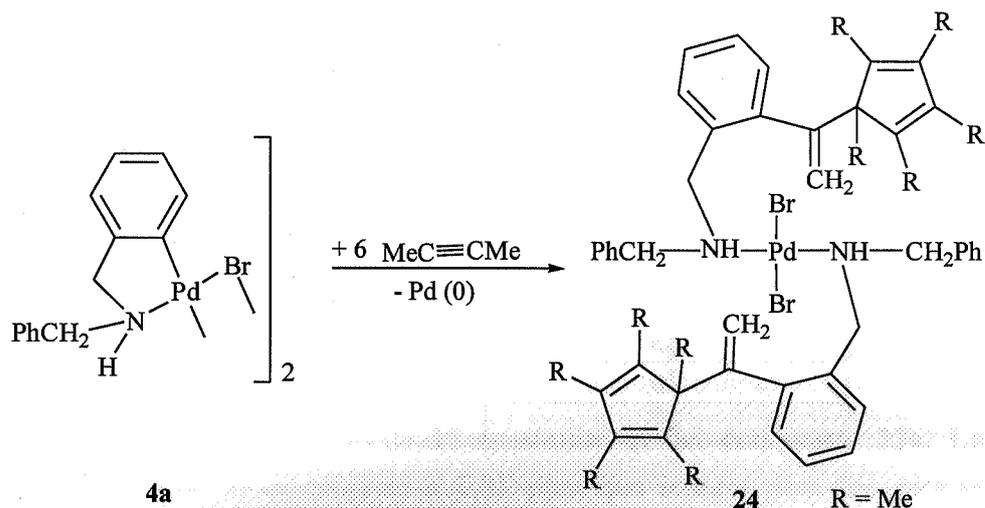
Compuesto	$\delta$ (NH) ppm
<b>23a</b>	5.03
<b>25</b>	5.60
<b>26</b>	4.53
<b>27</b>	5.87

Cuando se burbujea CO a través de una disolución del compuesto **23a** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  la reacción no tiene lugar y se recupera intacto el producto de partida. Si la reacción se lleva a cabo en acetona y en presencia de TlOTf, se obtiene entonces el acuocomplejo catiónico **25**.

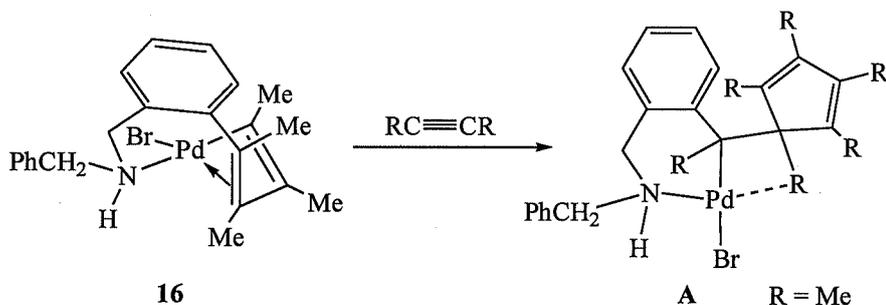


Todas las reacciones ensayadas intentando la depaladación del compuesto organometálico (descomposición térmica en clorobenceno a reflujo, tratamiento con  $\text{AgClO}_4$  en acetona a reflujo, o el tratamiento con exceso de  $\text{PPh}_3$ ) conducen a la formación de paladio metálico, pero ha sido imposible separar las mezclas obtenidas.

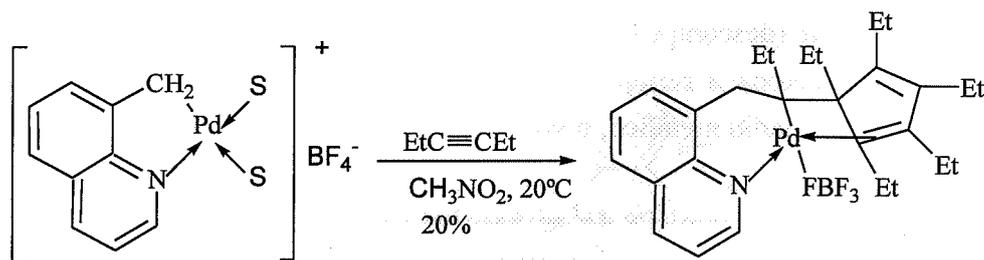
Cuando el complejo **4a** se hace reaccionar con gran exceso de 2-butino en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la mezcla de reacción se deja agitar durante tres días, se consigue aislar aunque con bajo rendimientos (22%) (durante la reacción se produce Pd metálico) el compuesto **24**.



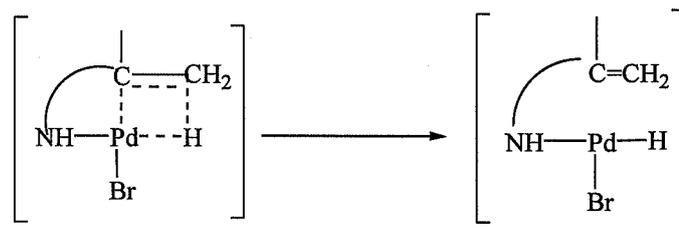
La reacción debe transcurrir vía la formación del compuesto diinsertado **16**, que adiciona más alquino para formar el compuesto triinsertado **A**.



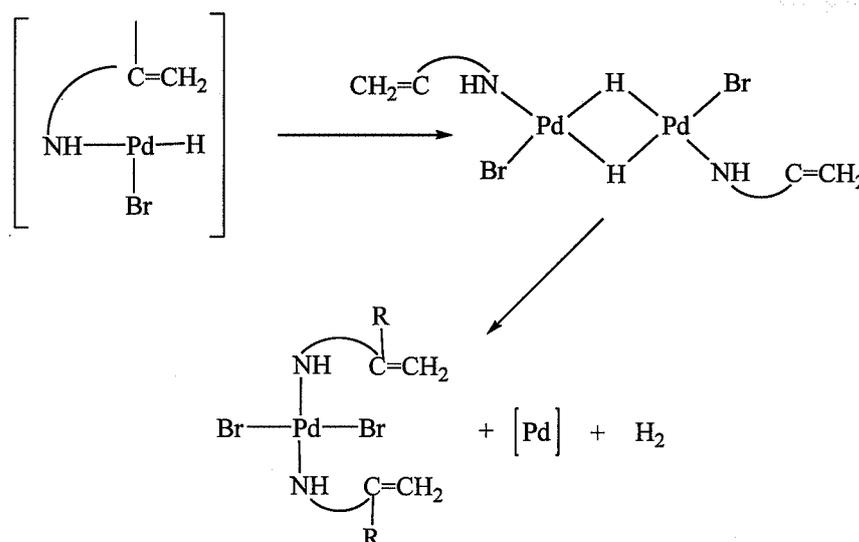
Dado que el grupo R (Me) no tiene capacidad coordinativa, la coordinación del átomo de paladio podría ser completada con la densidad  $\pi$  de un enlace C=C de la unidad cíclica  $C_5$ , como ya se ha descrito en el siguiente caso.<sup>73</sup>



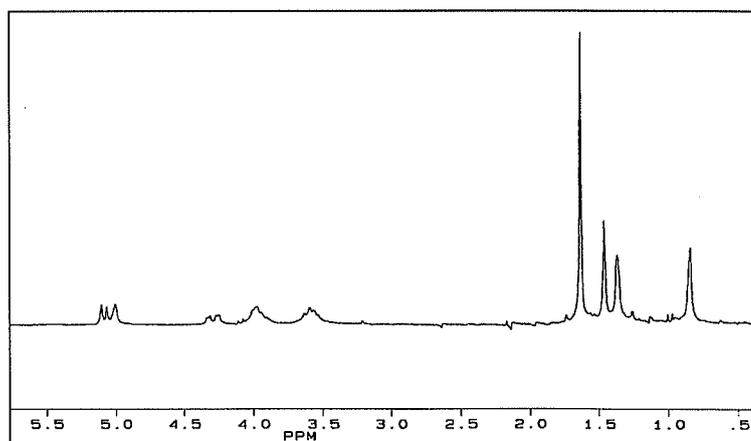
Sin embargo, en nuestro caso no se aísla el complejo análogo. Para explicar el producto obtenido, podemos suponer que el paladio abstrae un átomo de hidrógeno en posición  $\beta$  respecto al átomo de carbono paladiado.



Una vez formado el hidruro de paladio puede descomponer a través de varios caminos, uno de los cuales podría ser el siguiente.

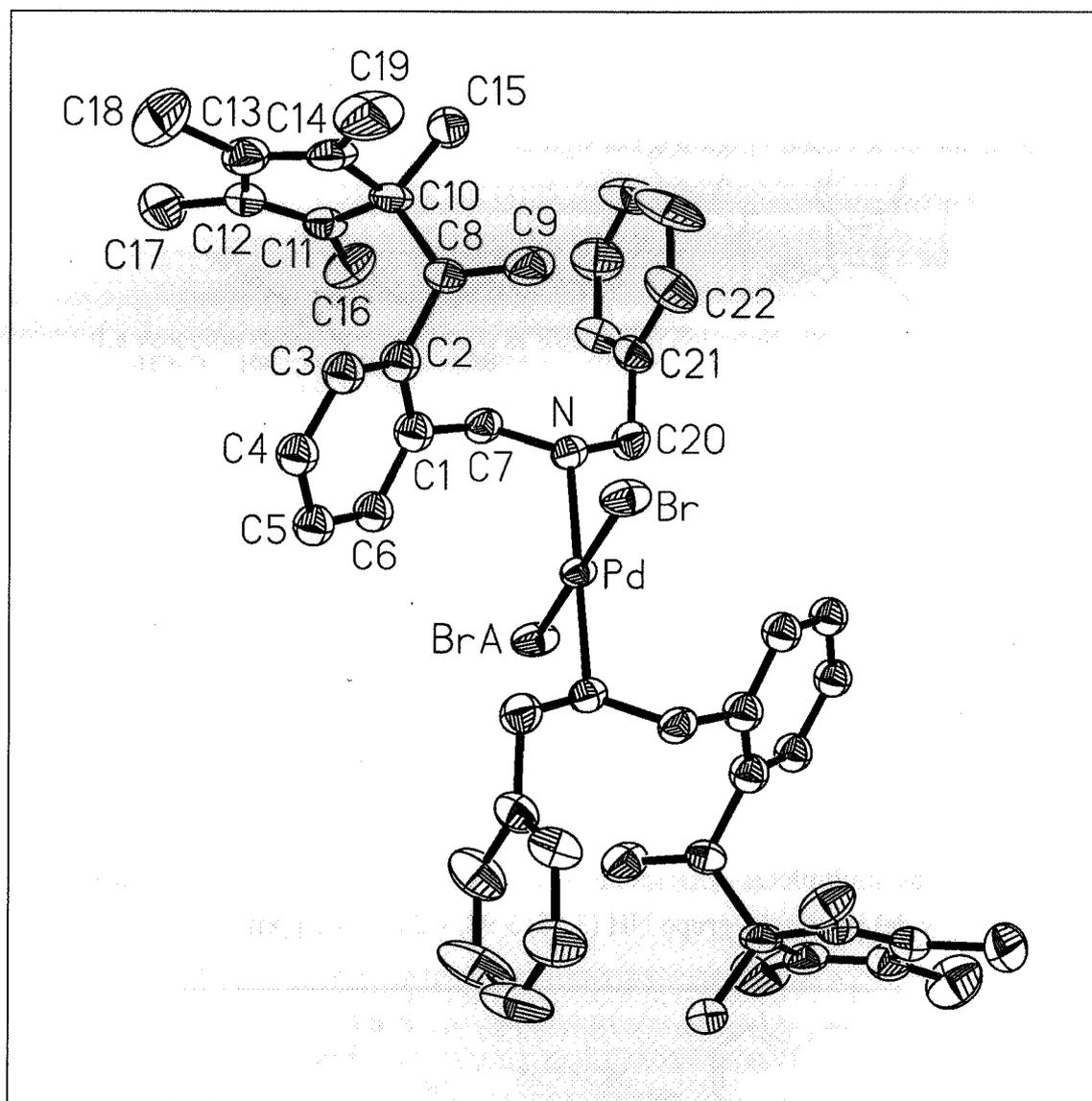


En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **24** se observan cuatro singletes correspondientes a los grupos Me ya que se produce una coincidencia de dos de ellos (0.84, 1.36, 1.46 y 1.63 ppm); los multipletes correspondientes a la resonancia de los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  y del protón del grupo NH (3.58, 3.98, 4.28 y 5.05 ppm).



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **24** (ampliación)

Por evaporación lenta de una disolución diluida de **24** en éter-etílico se han obtenido monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. La estructura cristalina resuelta se muestra en la siguiente figura:



Estructura cristalina de **24**

Tabla 6  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de **24**

Pd-N#1	2.065(5)	Pd-Br#1	2.4321(7)
N-C(20)	1.469(8)	N-C(7)	1.477(8)
C(1)-C(7)	1.506(9)	C(2)-C(8)	1.500(9)
C(8)-C(9)	1.336(9)	C(8)-C(10)	1.528(9)

C(10)-C(14)	1.514(10)	C(10)-C(11)	1.516(9)
C(10)-C(15)	1.532(9)	C(11)-C(12)	1.334(9)
C(11)-C(16)	1.497(9)	C(12)-C(13)	1.455(10)
C(12)-C(17)	1.538(9)	C(13)-C(14)	1.339(10)
C(13)-C(18)	1.509(9)	C(14)-C(19)	1.489(9)
N-Pd-Br#1	92.08(14)	C(20)-N-Pd	113.1(4)
N-Pd-Br	87.92(14)	N-C(7)-C(1)	113.1(5)
C(20)-N-C(7)	114.1(5)	C(9)-C(8)-C(10)	121.4(6)
C(7)-N-Pd	115.8(4)	C(14)-C(10)-C(11)	101.3(6)
C(9)-C(8)-C(2)	121.1(7)	C(11)-C(10)-C(8)	114.0(5)
C(2)-C(8)-C(10)	117.3(6)	N-C(20)-C(21)	113.6(6)
C(14)-C(10)-C(8)	110.9(6)		
C(8)-C(10)-C(15)	112.5(6)		

Tabla 6 (continuación)

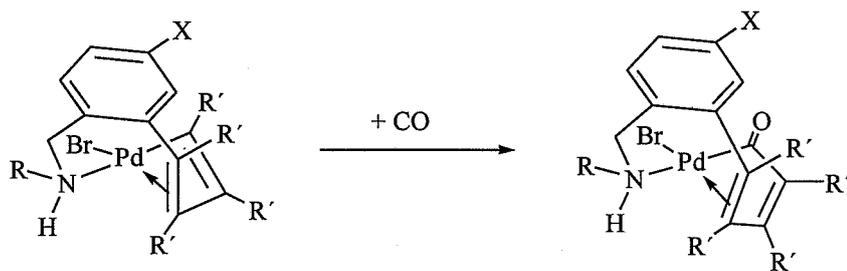
El átomo de paladio se encuentra directamente enlazado a los dos átomos de bromo y a los dos átomos de nitrógeno del ligando amina, en un entorno plano cuadrado perfecto.

Las distancias Pd-Br [2.4321(7) Å] y Pd-N [2.065(5) Å], son normales para este tipo de compuestos .

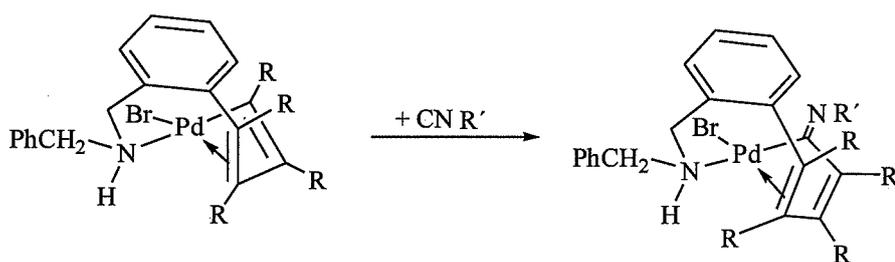
Aunque no se ha podido localizar los átomos de hidrógeno es evidente el doble enlace entre los carbonos C(8) y C(9), como muestra el entorno plano trigonal del C(8): C(2)-C(8)-C(10) [117.3(6) °], C(9)-C(8)-C(10) [121.4(6) °], C(9)-C(8)-C(2) [121.1(7) °] y la distancia de enlace C(8)-C(9) [1.336(9) Å]

### 2.3.- INSERCIÓN DE CO E ISOCIANUROS EN LOS PRODUCTOS DE DIINSERCIÓN DE ALQUINOS EN AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS ORTOMETALADAS.

Cuando se hacen reaccionar los productos de diinserción de aminas primarias y secundarias con CO e isocianuros se obtienen compuestos donde el ligando se inserta entre el enlace Pd-C, formándose complejos que contienen un anillo de diez miembros. Un cuadro resumen de todos los compuestos preparados se presenta a continuación:



Producto	X	R	R'
28	H	CH <sub>2</sub> Ph	Me
29a	H	CH <sub>2</sub> Ph	Et
29b	Cl	H	Et
29c	F	H	Et
30a	H	CH <sub>2</sub> Ph	Ph
30b	Cl	H	Ph
30c	F	H	Ph



Producto	R	R'
31	Me	<sup>t</sup> Bu
32	Me	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> 2,6
33	Et	<sup>t</sup> Bu
34	Et	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> 2,6

Debemos señalar que las condiciones en las que se producen las reacciones son extraordinariamente suaves, lo que contrasta con la preparación de compuestos similares que contienen aminas secundarias coordinadas a paladio.

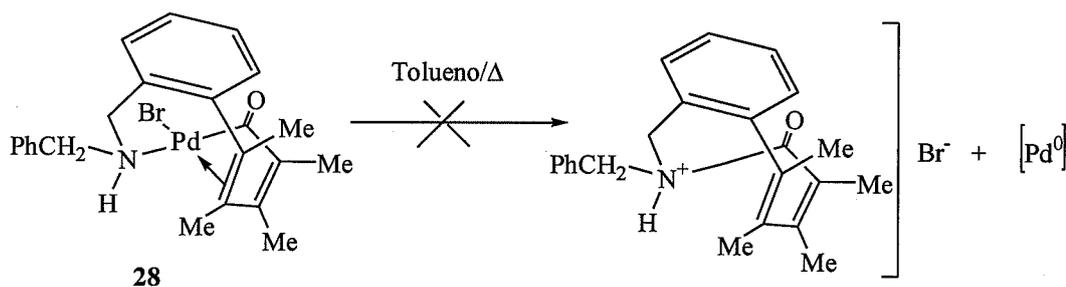
Todos los productos con CO insertados se obtienen después de burbujear CO durante un tiempo aproximado de 1.5 h a una disolución del producto diinsertado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Así mismo, todos presentan en sus espectros de IR la banda asignable al modo de tensión  $\nu(\text{CO})$  que aparece entre  $1700$  y  $1675\text{ cm}^{-1}$  dependiendo del compuesto.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los compuestos **28**, **29a**, **29b**, **29c**, **30a**, **30b** y **30c** confirman las estructuras propuestas, así como sus espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN, presentan la señal característica de la resonancia del C del grupo CO a valores de campo entre  $210$  y  $213\text{ ppm}$ .

Se han intentado varias reacciones con **28** con objeto de depaladarlo y obtener el sustrato orgánico; sin embargo, aún produciéndose descomposición (en muchos casos a paladio metálico), se obtienen mezclas que han sido imposible resolver.

En primer lugar se intentó la descomposición térmica, calentando a reflujo disoluciones del complejo **28** en tolueno, acetona y acetonitrilo.



Cuando se intenta la reducción con  $\text{NaBH}_4$  ó  $\text{LiAlH}_4$  no se produce reacción y se recupera de nuevo el compuesto de partida.

El tratamiento de **28** en con  $\text{Et}_3\text{N}$  en  $\text{MeOH}$  no condujo a la formación de  $\text{PhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}-2$ . Aunque la reacción tiene lugar, como se observa por la aparición de paladio metálico, después de separar el metal,  $\text{Et}_3\text{NHBBr}$  y el producto de partida no se pudo separar la mezcla de productos orgánicos obtenidos.

De toda esta familia de compuestos se ha conseguido determinar por difracción de rayos X la estructura del complejo **28**, la cual se muestra a continuación.

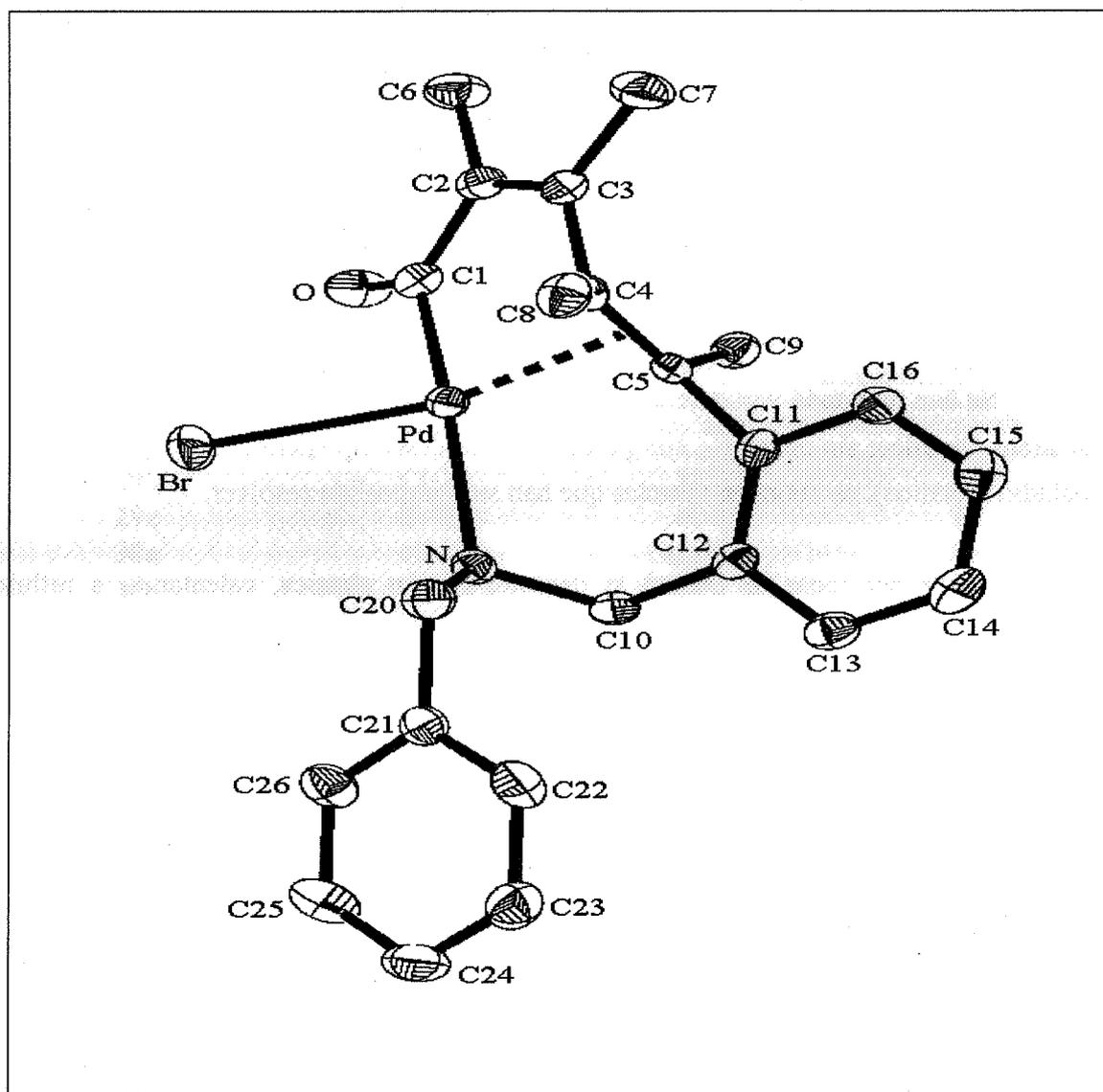
Estructura cristalina del complejo **28**

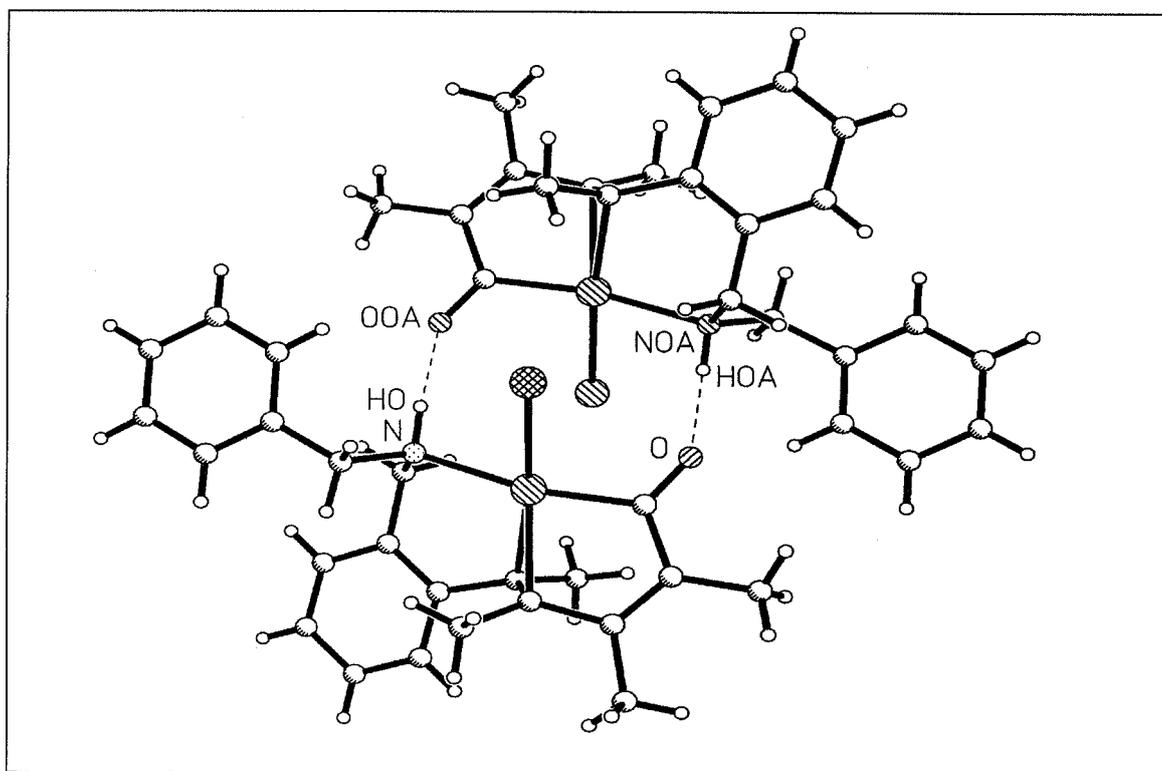
Tabla 7  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de **28**

Pd-C(1)	1.980(2)	Pd-N	2.201(2)
Pd-C(4)	2.168(2)	Pd-Br	2.519(4)
Pd-C(5)	2.204(2)		
O-C(1)	1.207(3)	C(1)-Pd-C(4)	80.45(10)
C(1)-C(2)	1.472(4)	C(1)-Pd-C(5)	94.20(10)
C(2)-C(3)	1.333(3)	C(4)-Pd-C(5)	37.69(9)
C(3)-C(4)	1.500(3)	N-Pd-C(5)	90.77(8)
C(4)-C(5)	1.412(3)	C(1)-Pd-Br	90.85(7)

La estructura del complejo **28** es similar a la de los compuestos relacionados resultantes de la inserción de alquinos en complejos ciclopaladiados, es decir, de nuevo, muestra la primera molécula de alquino insertada como un grupo *trans*-vinil enlazado  $\pi$  a paladio, mientras que la segunda (molécula de alquino) es *cis*, con el último átomo de carbono  $\sigma$ -enlazado a paladio y coordinado *trans* al átomo de nitrógeno de la amina.

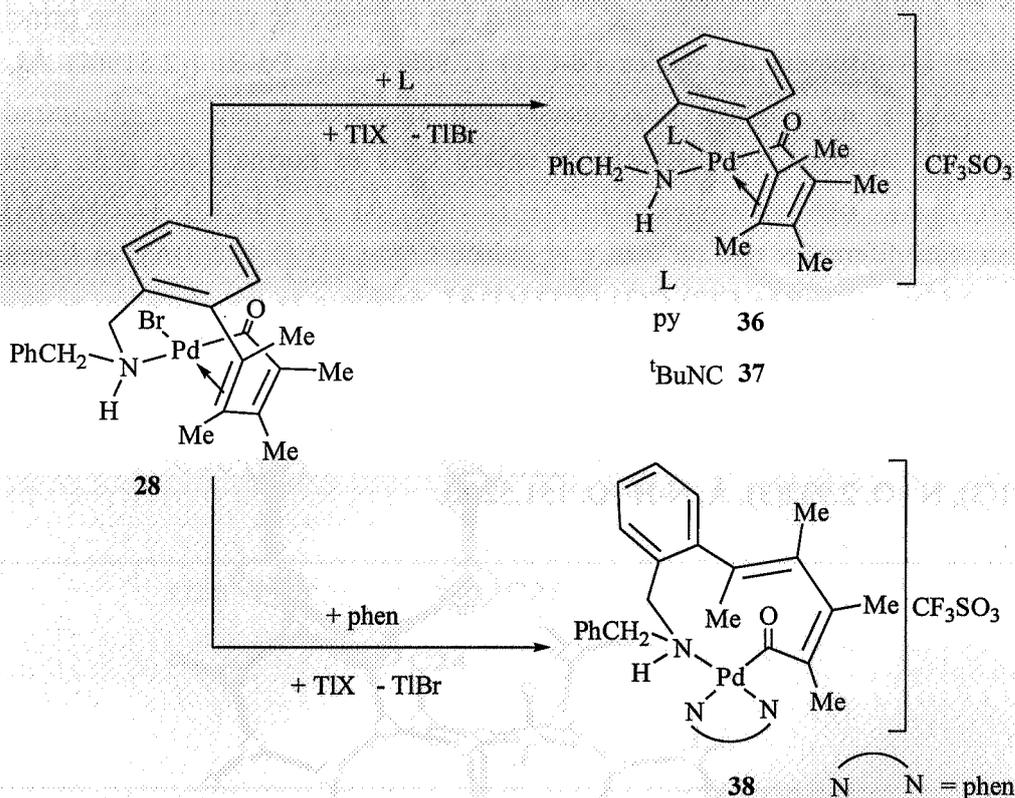
El paladio se encuentra en una coordinación plano cuadrada distorsionada. El ángulo entre los planos Br-Pd-N y C(n)-Pd-X (n = Br; X = punto medio de C=C) es de 24.9°. El ángulo que el segmento C-C forma con su plano de coordinación principal es de 57.6°. La distancia del enlace Pd-C(1) [1.980(2) Å], Pd-Br [(2.519(4) Å], Pd-N [2.201(2)Å] y los ángulos relacionados son similares a aquellas encontradas en compuestos análogos. La distancia de enlace C=O es normal para acilo complejos [1.207(3) Å]. Las distancias Pd-C(4) [2.168(2)Å] y Pd-C(5) [2.204(2)Å], son ligeramente diferentes una de otra y el enlace C(4)-C(5) [1.412(3)Å], es ligeramente más largo que el enlace C(2)-C(3) [1.333(3)Å], debido a la coordinación al átomo de Pd.

El complejo **28** forma dímeros a través de dos enlaces por puente de hidrógeno establecido entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y el grupo NH [H...O, 2.081(3), N...O, 2.932(3), Å, N-H...O, 151.52(8)].



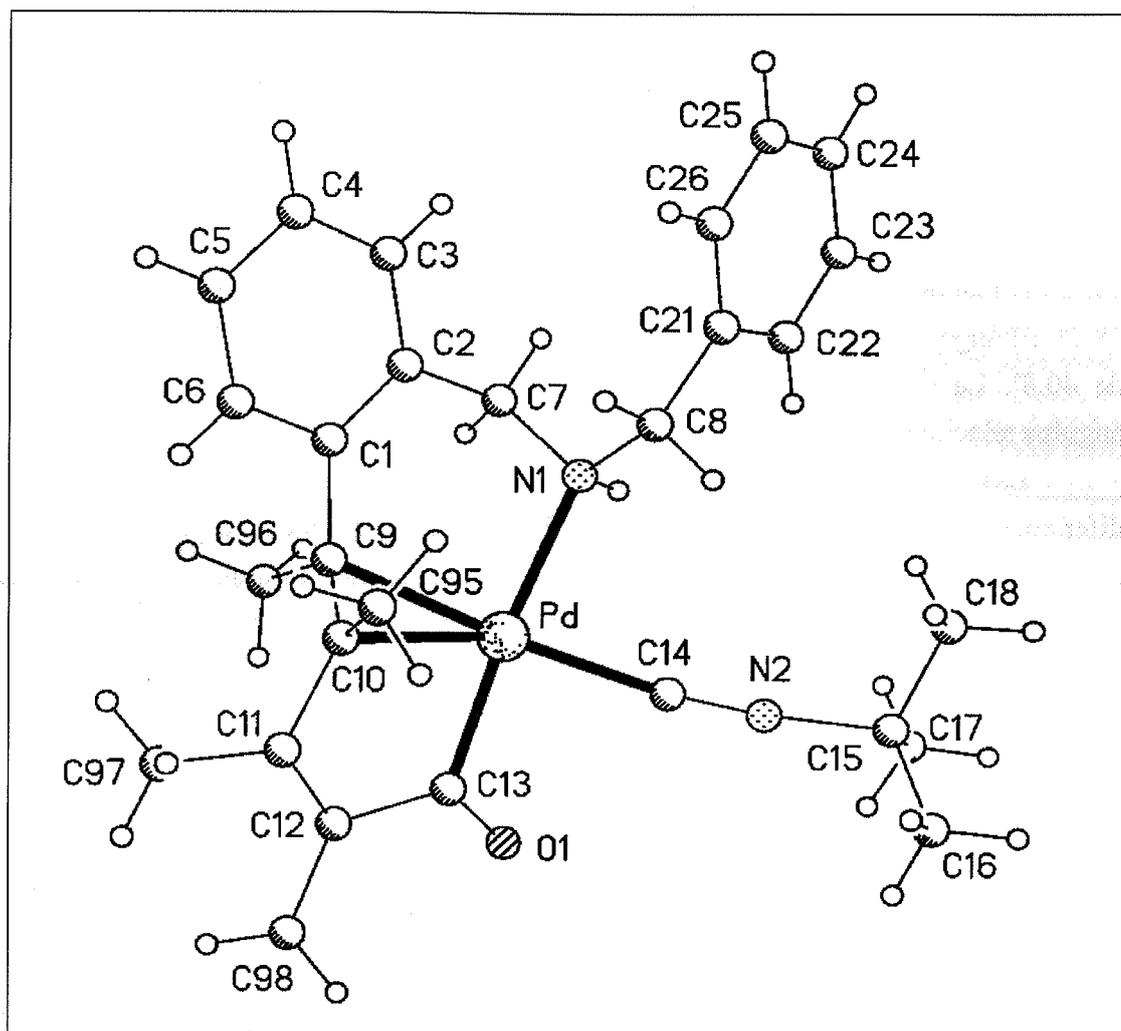
Estructura cristalina del dímero **28**

Se ha intentado la reacción del complejo **28** con ligandos neutros como piridina, 1,10-fenantrolina o <sup>t</sup>BuNC. Sin embargo, aunque se produce reacción, los espectros de <sup>1</sup>H RMN muestran mezclas de compuestos que no han sido posible separar. Cuando se realizan estas mismas reacciones en presencia de triflato de talio se crea una vacante en la esfera de coordinación del Pd y se facilita la entrada del ligando. De este modo se han conseguido preparar los complejos catiónicos **36**, **37** y **38**.



El complejo **36** contiene solo una molécula de piridina a pesar de que se usa para su preparación un exceso de ligando. Tal y como ocurría en el compuesto **21**, el enlace  $\pi$  olefínico no se rompe por la adición de piridina. En cuanto al complejo **38** es análogo al compuesto ya estudiado **22**. En este caso sí se produce la ruptura del enlace olefínico, ya que el ligando bidentado requiere dos posiciones de coordinación.

En cuanto al compuesto **37**, el ligando <sup>t</sup>BuNC se coordina a Pd y no se inserta como hemos observado anteriormente; la banda que presenta su espectro de IR a  $2195\text{ cm}^{-1}$  es característica del modo de tensión  $\nu(C=N)$  (la esperada para una coordinación del isocianuro). La estructura cristalina del complejo **37** ha sido resuelta por difracción de rayos X.



Estructura cristalina de 37

Tabla 8  
Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de 37

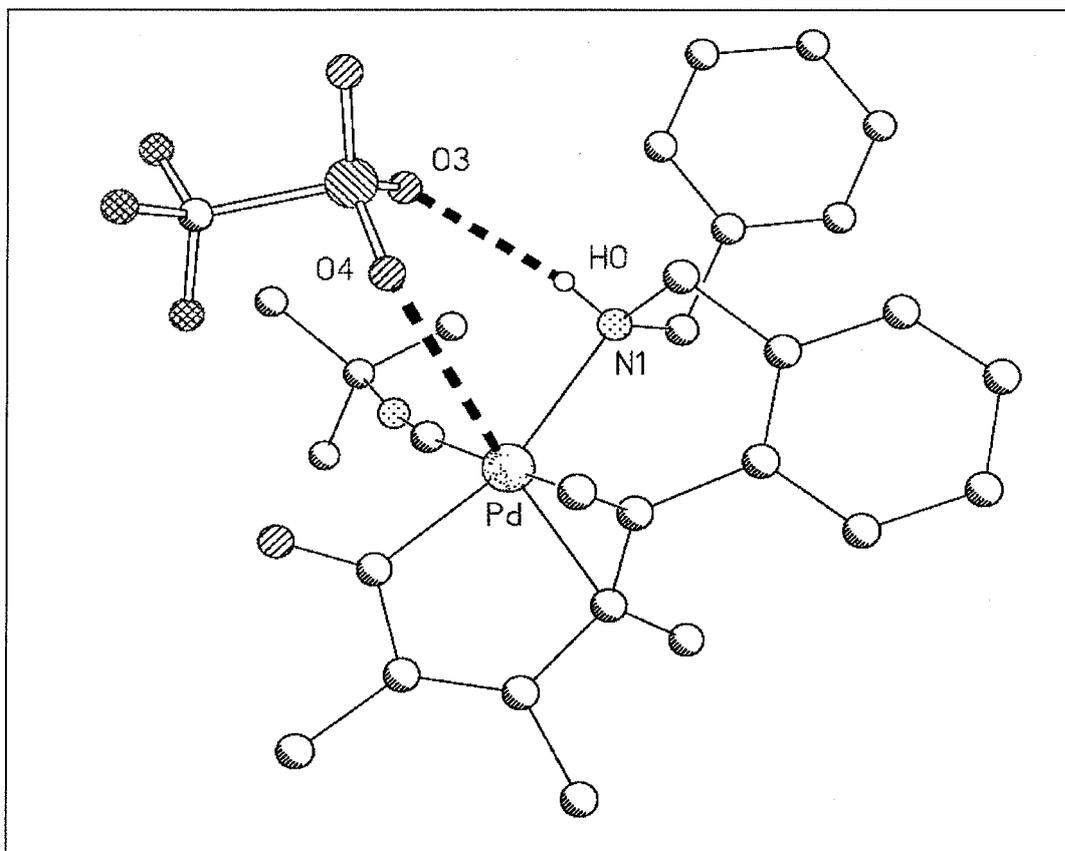
Pd-C(13)	2.020(3)	O(1)-C(13)	1.201(4)
Pd-C(14)	2.038(4)	C(9)-C(10)	1.398(5)
Pd-C(10)	2.202(3)	C(11)-C(12)	1.307(5)
Pd-C(9)	2.228(3)	N(1)-C(7)	1.491(4)
Pd-N(1)	2.233(3)	N(2)-C(14)	1.143(4)
N(2)-C(15)	1.474(5)	N(1)-C(8)	1.486(5)
C(13)-O(1)	1.201(4)		
C(13)-Pd-C(14)	88.29(14)	C(9)-Pd-N(1)	89.55(12)
C(13)-Pd-C(10)	79.47(13)	C(14)-N(2)-C(15)	173.1(4)
C(13)-Pd-C(9)	97.86(13)	O(1)-C(13)-C(12)	123.6(3)
C(10)-Pd-C(9)	36.78(12)	O(1)-C(13)-Pd	118.8(3)
C(14)-Pd-N(1)	86.71(13)	C(12)-C(13)-Pd	117.4(2)

La estructura del complejo **37** es similar a la de los compuestos relacionados resultantes de la inserción de alquinos en complejos ciclopaladiados y comentados ya anteriormente en esta memoria (**17b**, **17d**, **21** y **28**)

El paladio tiene los tres átomos directamente coordinados y al punto medio del doble enlace C(9), C(10) en una coordinación plano cuadrada distorsionada. El ángulo entre los planos C(14)-Pd-N y C(n)-Pd-X (n = C(14); X = punto medio de C=C) es de 28.2°. El ángulo que el segmento C-C forma con su plano de coordinación principal es de 40.8°. La distancia del enlace Pd-C(13) [2.020(3) Å], Pd-N [2.233(32)Å] y los ángulos relacionados son similares a aquellas encontradas en compuestos análogos.

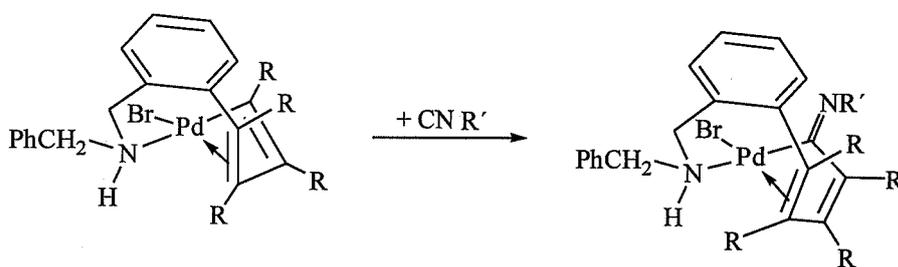
Las distancias Pd-C(10) [2.202(3)Å] y Pd-C(9) [2.228(3)Å], son ligeramente diferentes una de otra y el enlace C(9)-C(10) [1.398(5)Å], es ligeramente más largo que el enlace C(11)-C(12) [1.307(5)Å], debido a la coordinación al átomo de paladio. La distancia de enlace C=O es normal para acilo complejos (1.201(4) Å).

El anión triflato se encuentra haciendo de puente entre el grupo NH, a través del enlace puente de hidrógeno [H...O, 2.21(3), N...O, 3.011(4), Å, N-H...O, 169(3)°] y al átomo de paladio con un enlace débil (Pd...O, 3.076 Å).



Estructura cristalina de **37**

Únicamente hemos conseguido preparar compuestos con isocianuros insertados en el enlace Pd-C con los compuestos diinsertados de la dibencilamina:

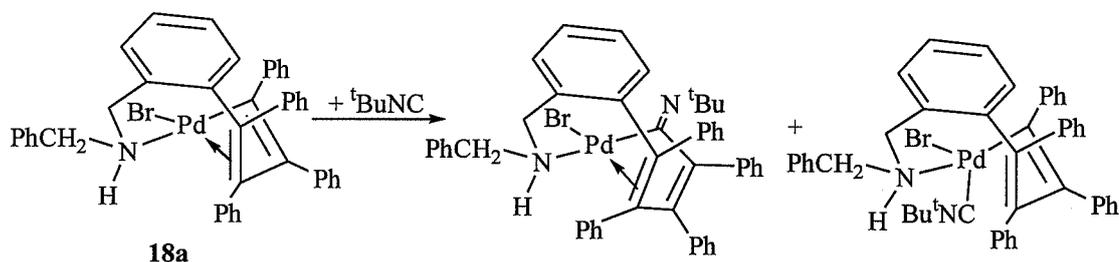


Producto	R	R'
31	Me	<sup>t</sup> Bu
32	Me	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> 2,6
33	Et	<sup>t</sup> Bu
34	Et	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> 2,6

Estos complejos, resultado de la inserción de una molécula de isocianuro muestran en sus espectros de IR una o dos bandas en la zona comprendida entre 1626-1662 cm<sup>-1</sup>, una de las cuales debe ser asignada al modo de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

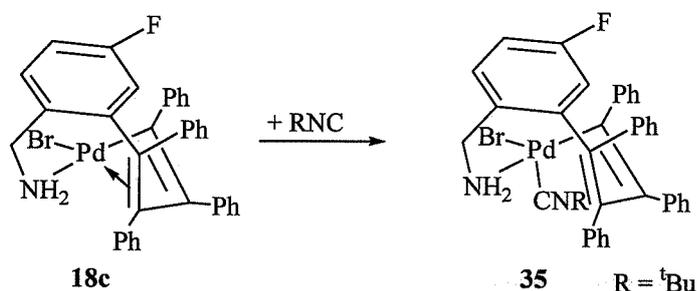
Cuando el producto diinsertado de partida es el compuesto **18a** (R = Ph), la reacción con <sup>t</sup>BuNC conduce a una mezcla del producto de coordinación y del producto de inserción del isocianuro como puede deducirse de su espectro IR (en el que se observan las dos bandas asignables a los modos de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) y de su espectro de <sup>1</sup>H RMN (en el que todas las señales aparecen desdobladas).

La mezcla de reacción no varía tras calentarla en acetona.

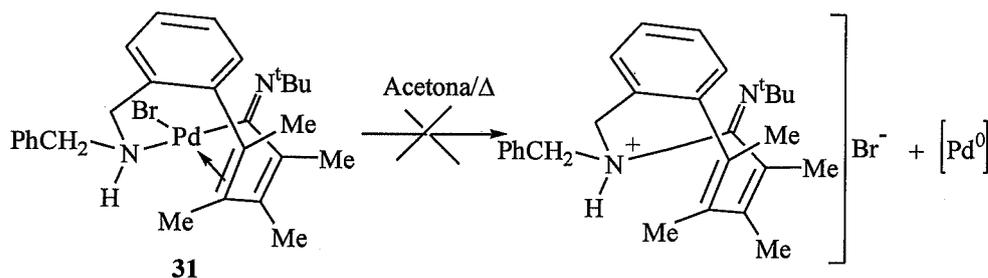


Cuando se hacen reaccionar otros productos de diinserción de otras aminas ortometaladas con isocianuros se obtienen mezclas. Sin embargo con el compuesto **18c** se ha podido aislar el producto resultado de la coordinación del isocianuro a paladio (tal

y como indican todos los datos de análisis y espectroscopía). En el espectro IR sólo aparece una banda intensa a  $2202\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .

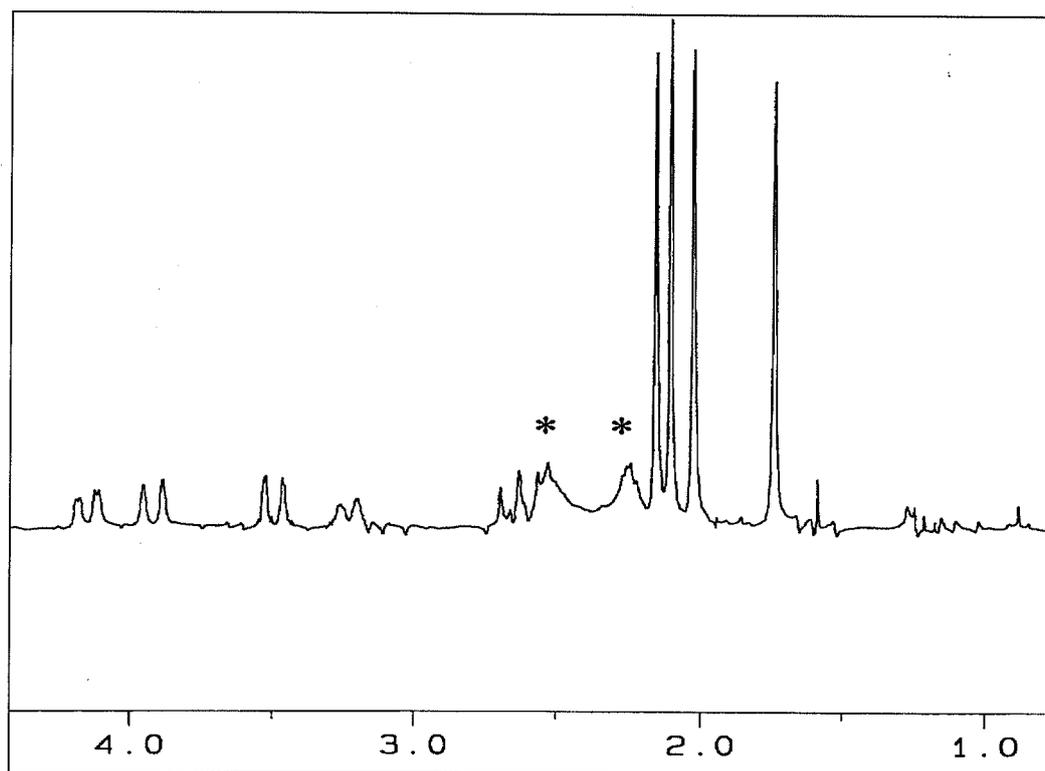
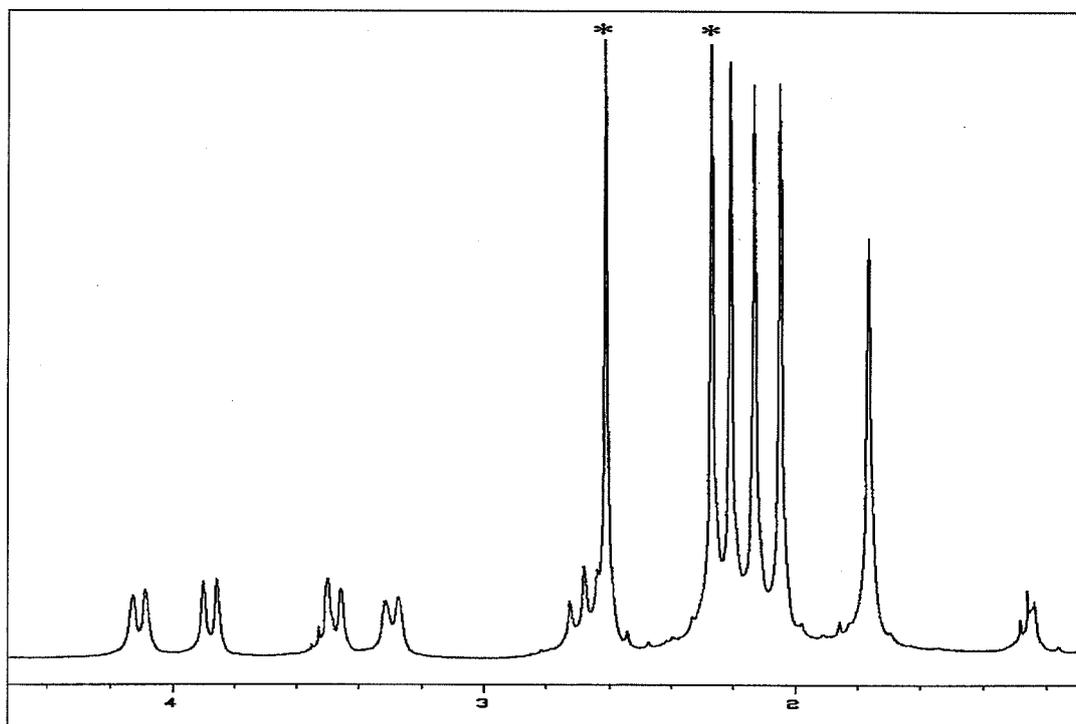


Se ha intentado también la descomposición de estos compuestos (calentando a reflujo en acetona o calentando a reflujo en tolueno el derivado catiónico resultado de tratar el complejo **31** con triflato de talio), aunque todos los ensayos han resultado infructuosos.



En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los compuestos **31** y **33** observamos dos singletes intensos a 1.73 y 1.76 ppm respectivamente, correspondiente a los 9 protones del grupo  $\text{tBu}$ . La señal asignable a la resonancia del protón del grupo NH aparece en ambos espectros como un multiplete a 4.03 y 4.02 ppm respectivamente.

Cuando se registra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **32** a temperatura ambiente, las señales correspondientes a la resonancia de los protones de los grupos metilo del  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$  aparecen como multipletes anchos. Estos multipletes se transforman en singletes muy bien definidos a baja temperatura. ( $-60^\circ\text{C}$ ). A esta temperatura debe dificultarse el giro del enlace  $\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3$  (giro restringido por impedimentos estéricos) que hace los tres protones de un mismo grupo metilo equivalentes a temperatura ambiente.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (25°C) de 32 (ampliación)Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (-60°C) de 32 (ampliación)

Este mismo hecho se observa en el compuesto 34.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 ANÁLISIS DE CARBONO, HIDRÓGENO, NITRÓGENO Y AZUFRE.

El análisis elemental de C, H, N y S de los complejos preparados se ha llevado a cabo en un microanalizador Carlo Erba 1106.

#### 3.2 TÉCNICAS ESTRUCTURALES.

##### 3.2.1 Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojos han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1430.

La muestra se prepara como una fina suspensión en Nujol (absorciones principales a 2960-2840, 1455 y 1370  $\text{cm}^{-1}$ ) que se lleva al espectrofotómetro soportada entre dos láminas de polietileno (absorciones a 728 y 718  $\text{cm}^{-1}$ ).

##### 3.2.2 Espectrometría de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han realizado en espectrómetros Varian Unity-300 y Bruker AC-200 utilizando  $\text{SiMe}_4$  como referencia. Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se han realizado en un espectrómetro Varian Unity-300 utilizando como referencia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). Cuando no se indique lo contrario, los espectros se han medido a temperatura ambiente, utilizando el disolvente deuterado que se indica en cada caso (cloroformo, acetona o dimetilsulfóxido). Los disolventes deuterados se secaron sobre tamiz molecular.

##### 3.2.3 Difracción de rayos X.

Las estructuras cristalinas de los complejos: **4a**, **17b**, **17d**, **24** y **28** que se describen en esta memoria han sido resueltas por las Dras. María del Carmen Ramírez de Arellano Sánchez y Delia Bautista Cerezo en el Servicio de Instrumentación

Científica de la Universidad de Murcia, utilizando un difractómetro de cuatro giros (Siemens P4) provisto de un sistema de baja temperatura (Siemens LT2, 173 K) y radiación correspondiente a la banda Mo-K $\alpha$ . Las estructuras cristalinas de los complejos: **15**, **21**, **23a**, **28**, fueron resueltas por el Prof. Dr. P. G. Jones en el Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität (Universidad de Braunschweig, Alemania), usando un difractómetros de cuatro círculos Siemens R3, Siemens P4 ó Stoe STADI-4 (radiación de Mo-K $\alpha$ ). Los cristales adecuados para su estudio, se obtuvieron por difusión líquido-líquido (**15**, **17b**, **17d**, **21**, **28**, **38**) o por lenta evaporación del disolvente. (**4a**, **23a**, **24**)

### 3.2.4 Conductividad.

Las medidas de conductividad molar de los complejos se han realizado con un conductímetro Philips PW9501 sobre disoluciones en acetona de concentraciones del orden de  $5 \times 10^{-4}$  M. En estas condiciones, W.J. Geary<sup>82</sup> da los siguientes valores de referencia:

Electrolito	$\Lambda_M$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
1:1	100-140
2:1	160-200
3:1	270

### 3.2.5 Determinación de puntos de fusión.

Los puntos de fusión se han medido en un aparato Reichert, que consiste en un microscopio con una placa calefactora y un termómetro, de forma que mientras la temperatura sube gradualmente, la muestra puede ser observada al microscopio.

### 3.2.6 Tratamiento de los disolventes utilizados.

Todos los disolventes utilizados han sido destilados previamente. Los soportes de destilación utilizados en cada caso son:

Éter etílico

Na/Benzofenona

Diclorometano	a)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , b)Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Acetona	KMnO <sub>4</sub>
Hexano	a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b)CaCl <sub>2</sub>

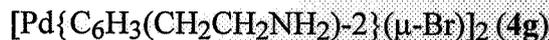
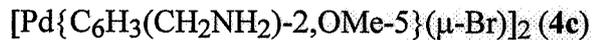
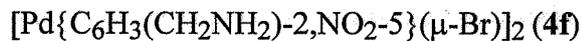
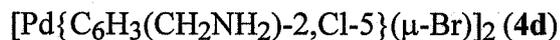
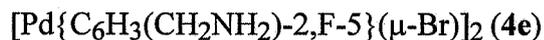
El n-pentano (Scharlau, para análisis) se utilizó sin someterlo a ningún tratamiento.

### 3.3 PREPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA.

Los reactivos siguientes se obtuvieron de fuentes comerciales:

Acetato de paladio	Johnson Matthy
Dibencilamina	Fluka
N-Metilfenetilamina	Aldrich
Fenetilamina	Aldrich
4-Clorobencilamina	Aldrich
4-Metoxibencilamina	Aldrich
Cloruro de 4- nitrobencilamina	Aldrich
Cloruro de 4- fluorbencilamina	Aldrich
Difenilacetileno	Fluka
3-Hexino	Aldrich
2-Butino	Fluka
Dimetilacetileno dicarboxilato	Acros
Metilfenilpropiolato	Lancaster
Etilfenilpropiolato	Aldrich
Trifenilfosfina	Fluka
Bromuro de sodio	Probus
Perclorato de plata	Aldrich
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2,2,6</sub>	Fluka
Terbutilisocianuro	Fluka
1-10-Fenantrolina monohidratada	Merk
COD	Janssen
Piridina	Merk

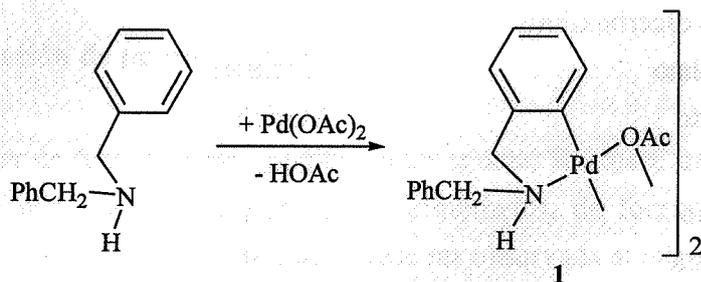
Los siguientes productos de partida han sido preparado por métodos antes descritos:<sup>43,83</sup>



El TlTfO se obtiene por reacción de  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  con HTfO en relación molar 1:2 en agua: El producto se aísla por evaporación del agua a ebullición y se purifica por recristalización de acetona/éter etílico.

### 3.4 PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS.

#### 3.4.1 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\mu\text{-OAc})_2]_2$ (1)



A una disolución de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2.2 g, 9.8 mmol) en acetona (10 ml) se le añade dibencilamina (2 ml, 10.4 mmol) y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 2 h. El complejo **1** precipita en el medio de reacción como un sólido amarillo que se filtra, se lava con éter etílico (3 x 15 ml) y se seca por succión (3.2 g, 4.4 mmol).

**Rendimiento:** 90%

**Punto de fusión:** 160-161 °C



**Punto de fusión:** 165-166 °C

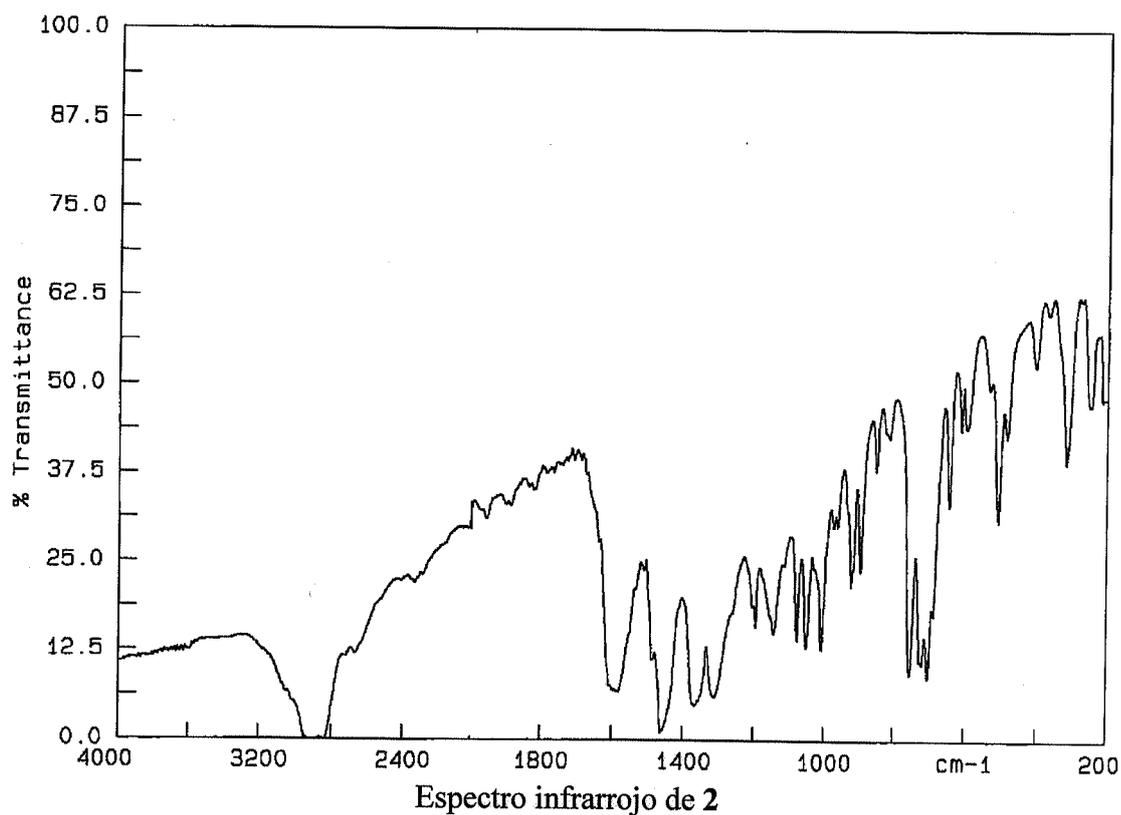
**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.46 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

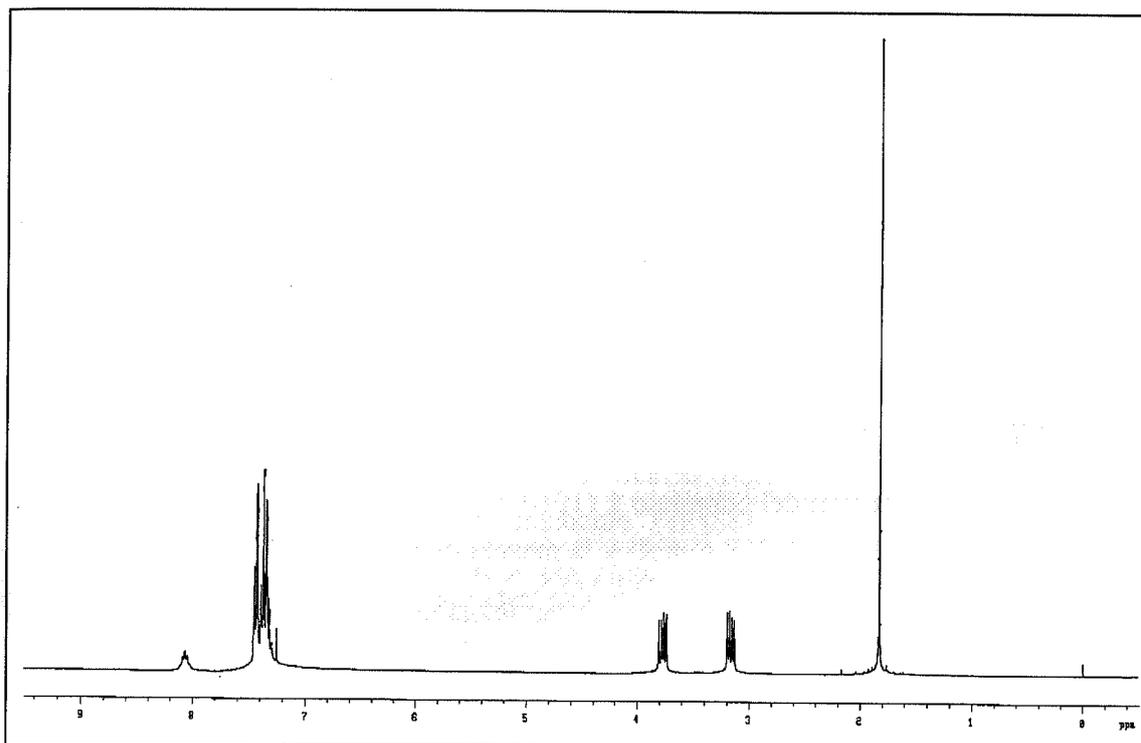
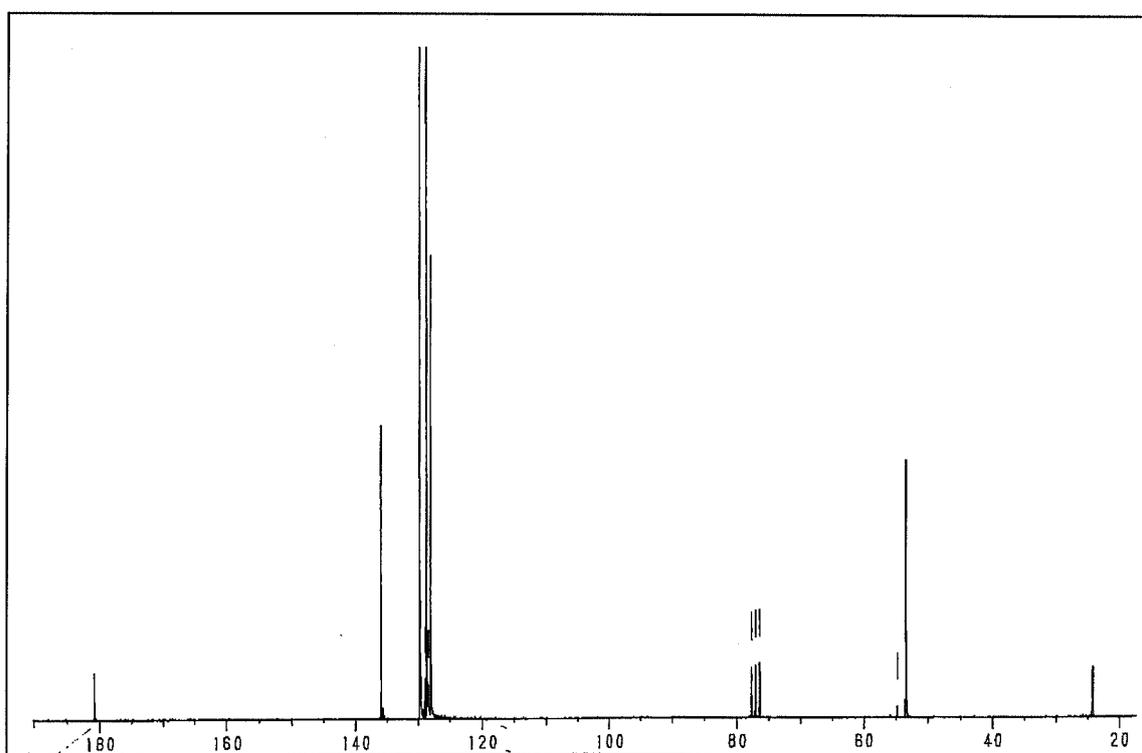
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	62.44% C	5.94% H	4.63% N
$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ requiere:	62.09% C	5.86% H	4.52% N

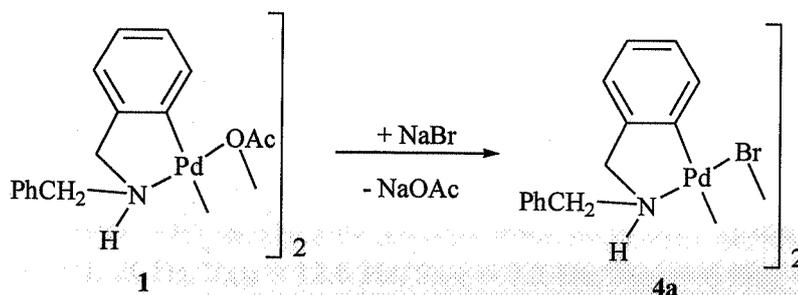
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.83 (s, 3H, Me), 3.16, 3.77 (parte  $\text{A}_2\text{B}_2$  de un sistema  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ , 4H,  $2\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 12.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 6 \text{ Hz}$ ), 7.33-7.45 (m, 5H, Ph), 8.07 (q, 1H, NH) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 24.1 (s, Me), 53.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 127.9 (s, *p*-CH, Ph), 128.6, 129.7 (s, *o*-CH y *m*-CH, Ph), 135.9 (s, *i*-C, Ph), 180.8 (s, CO) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 2Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 2

### 3.4.3 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\mu\text{-Br})_2]$ (**4a**)



A una suspensión del complejo **1** (1010 mg, 1.397 mmol) en acetona (40 ml) se le añade NaBr (1000 mg, 9.718 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 6 h. La suspensión se lleva a sequedad, el residuo se trata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml), se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y la disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 5 ml. El complejo **4a** precipita en el medio como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (840 mg, 1.10 mmol).

**Rendimiento:** 78%

**Punto de fusión:** 113-114 °C

**Conductividad:**  $2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.23 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	44.07% C	3.71% H	3.63% N
$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Pd}_2$ requiere:	43.95% C	3.69% H	3.66% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3200$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, (acetona- $\text{d}_6$ ,  $\delta$ ):** 3.95 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$ ), 4.10, 4.56 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 3.0 \text{ Hz}$ ), 5.86 (s, ancho, 1H, NH), 6.73-6.91 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.29-7.44 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 7.60-7.63 (d, 2H, Ph) ppm.

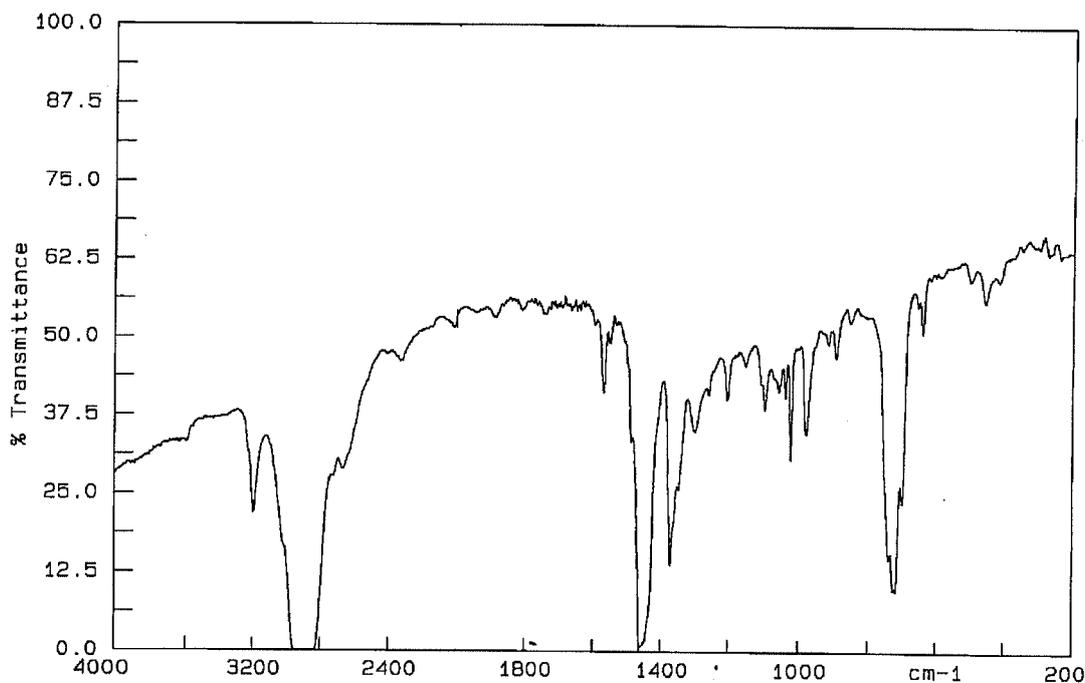
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz, (acetona- $\text{d}_6$ ,  $\delta$ ):** 58.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 122.2 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129.0 (s, *p*-CH, Ph), 129.5 (s, *o*-CH o *m*-CH, Ph), 130.4 (s, *o*-CH o *m*-CH, Ph), 135.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.7 (s, *i*-C, Ph), 146.0 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 149.8 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

### Determinación de la estructura cristalina de 4a

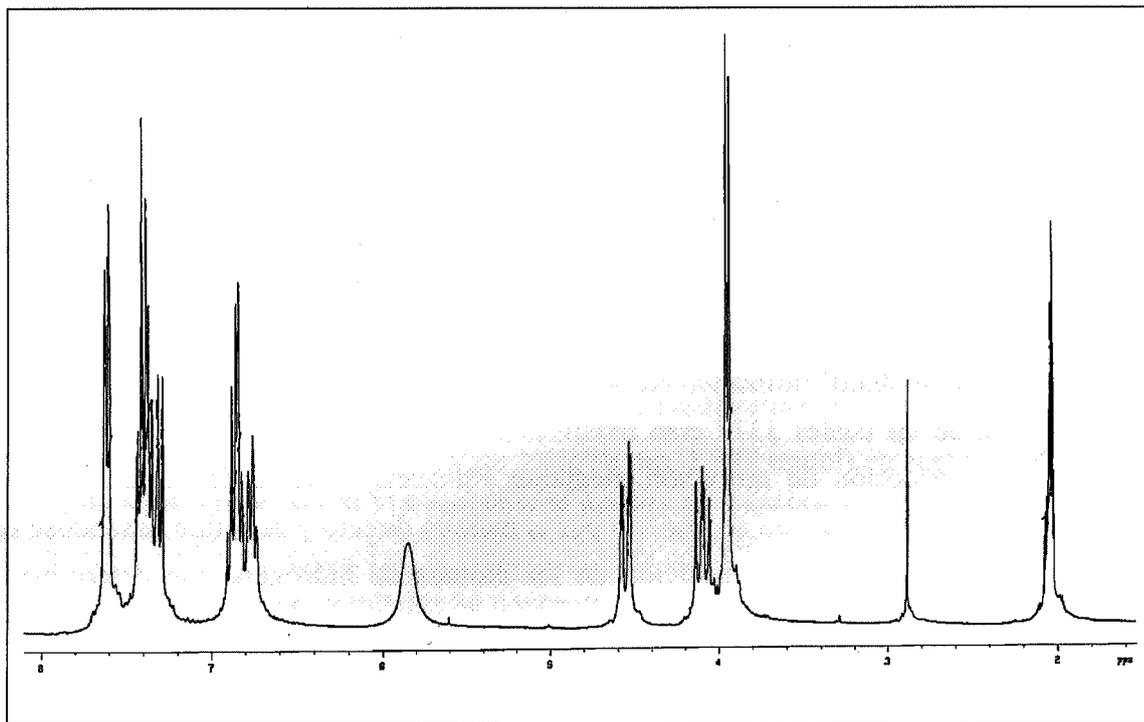
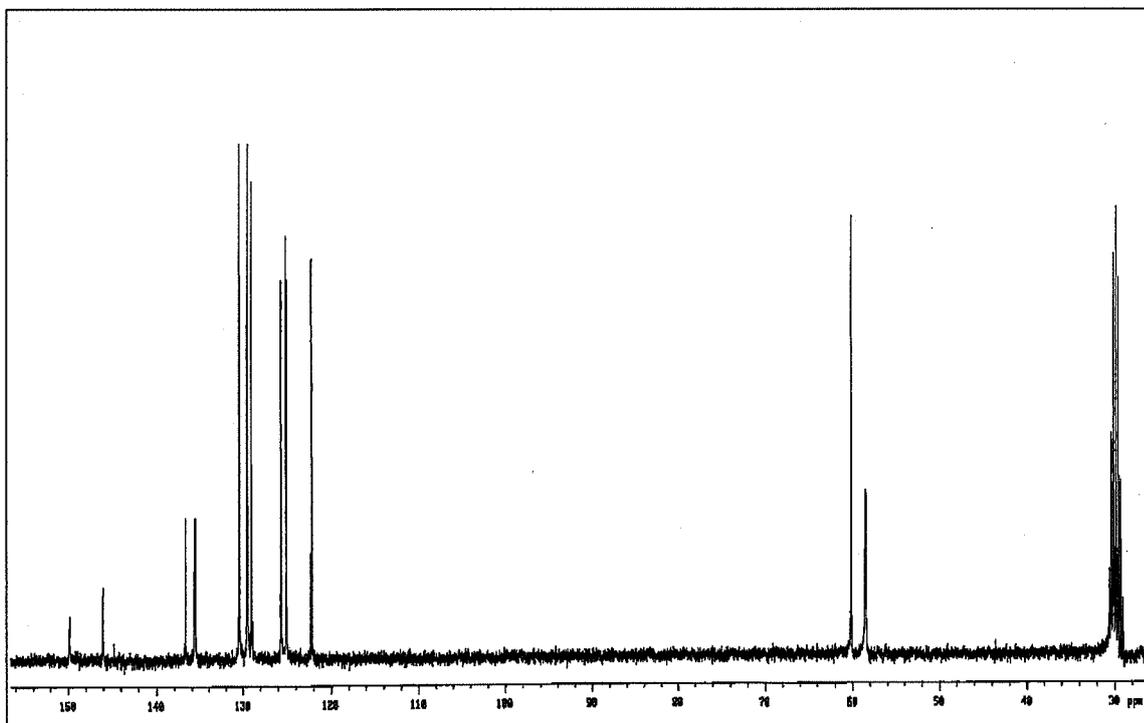
Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por evaporación de una disolución diluida de 4a en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Un prisma amarillo de dimensiones 0.72 x 0.06 x 0.06 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 66 reflexiones centradas con precisión ( $10.2^\circ < 2\theta < 23.2^\circ$ ). Se recogieron un total de 7223 reflexiones en la región  $6.04^\circ < 2\theta < 50.00^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), de las cuales 3377 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.1465$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.857 y 0.678). La estructura se resolvió por el método directo y se refinó basándose en F<sup>2</sup> (programa SHELXL). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

El R1 final es de 0.0542 para 2119 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 327 parámetros, siendo WR2 0.1174 para el total de las reflexiones.

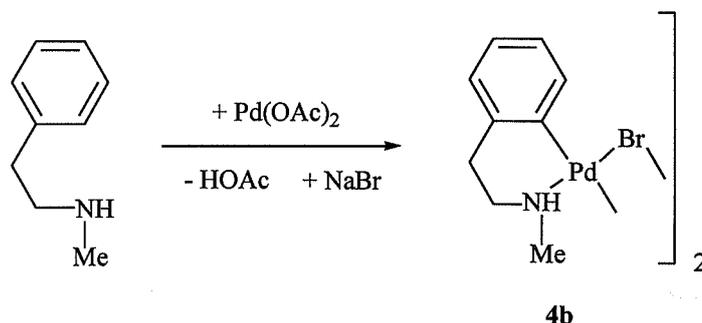
El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y a y b son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 1.779$ , máximo  $\Delta\rho = -1.797 \text{ e\AA}^{-3}$ .



Espectro infrarrojo de 4a

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 4aEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 4a

### 3.4.4 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})\text{-2}\}(\mu\text{-Br})_2]$ (**4b**)



A una disolución de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.8 g, 3.6 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) se le añade *n*-metilfenetilamina (520  $\mu\text{l}$ , 3.60 mmol) y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 5 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se concentra hasta sequedad y se añade acetona (20 ml) y  $\text{NaBr}$  (2 gr, 20 mmol), la suspensión formada se deja agitar durante 14 h. Transcurrido este tiempo la mezcla se concentra hasta sequedad, se añade  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ . La disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y la adición de éter etílico determina la precipitación del complejo **4b** como un sólido naranja que se filtra y se seca por succión (750 mg, 1.17 mmol). El complejo **4b** se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter etílico.

**Rendimiento:** 65%

**Punto de fusión:** 160-163 °C

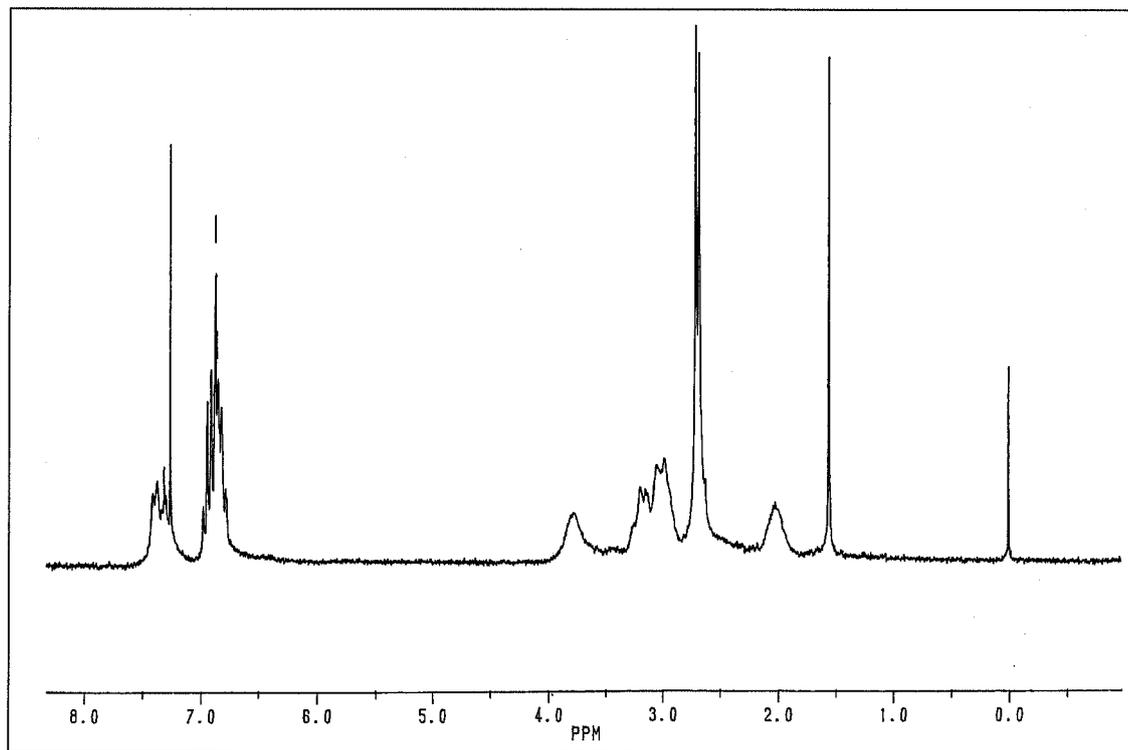
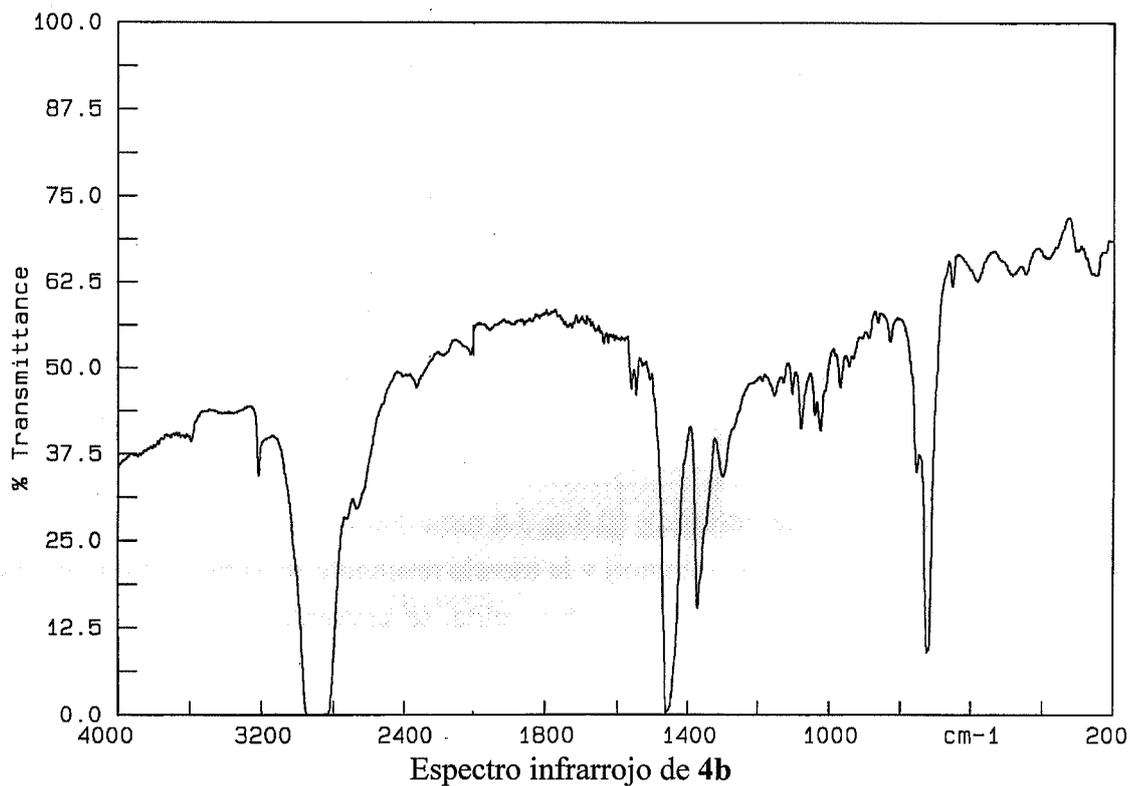
**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.2 \times 10^{-4}\text{M}$ )

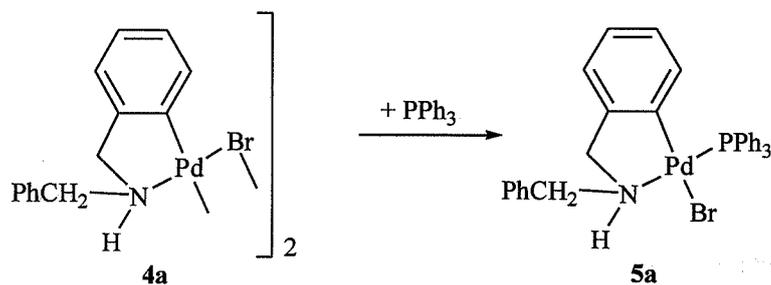
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	33.47% C	3.51% H	4.39% N
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Pd}_2$ requiere:	33.70% C	3.77% H	4.37% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3221

**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.96 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.67 (d, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz), 2.98 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.16 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (m, 1H, NH), 6.78-6.93 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.26-7.36 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.



3.4.5 Preparación de  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$  (**5a**)

A una disolución del complejo **4a** (41 mg, 0.05 mmol) en acetona (25 ml) se le añade  $\text{PPh}_3$  (29 mg, 0.11 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 1 h a temperatura ambiente. La disolución resultante se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se concentra hasta un volumen aproximado de 1 ml. La adición de éter-etílico (25 ml), determina la precipitación del complejo **5a** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (42 mg, 0.07 mmol).

**Rendimiento:** 61%

**Punto de fusión:** 214-215 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.54 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

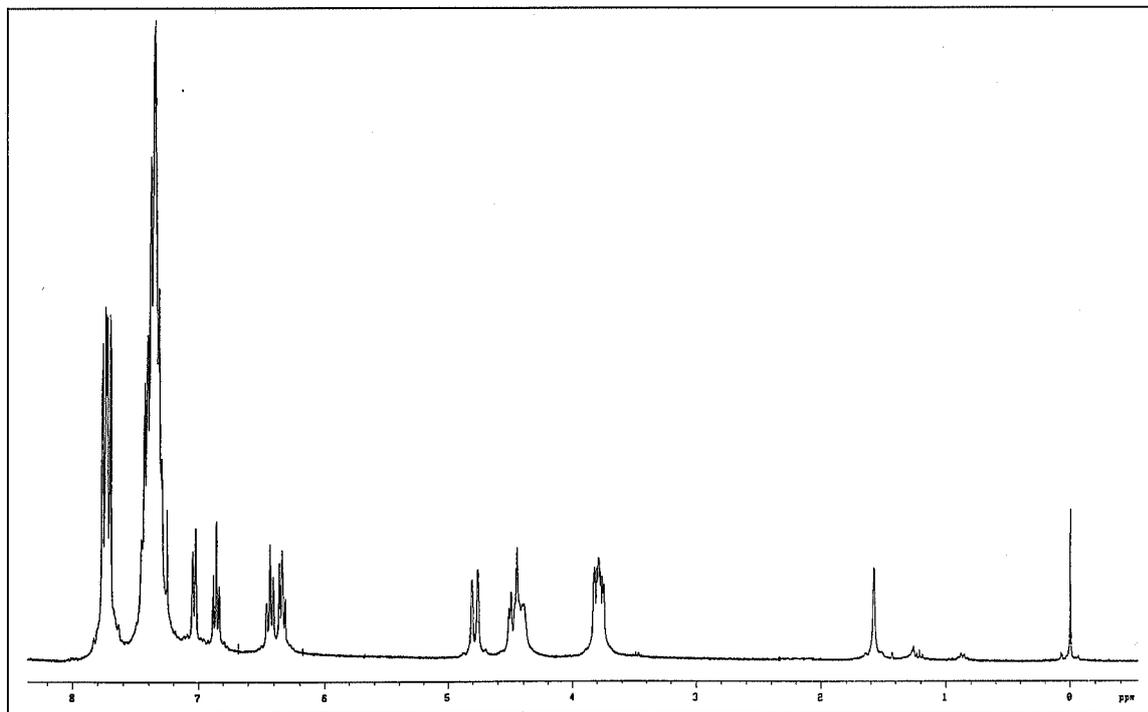
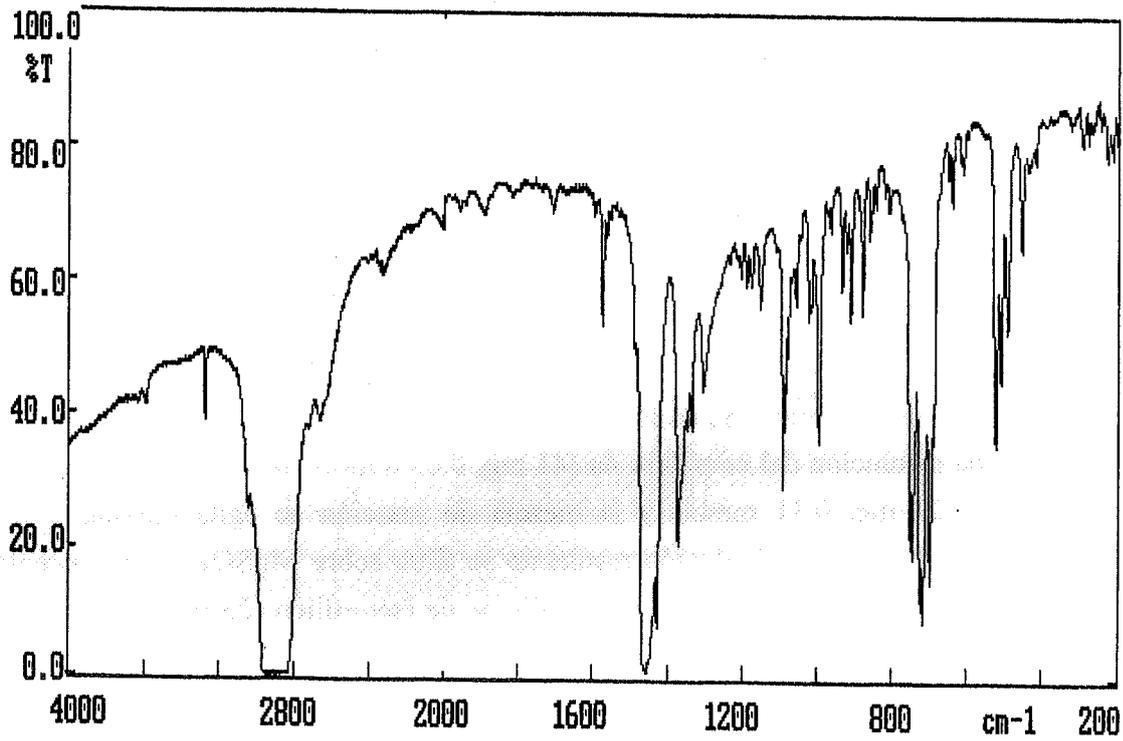
Análisis encontrados:	59.69% C	4.55% H	2.19% N
$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{BrNPPd}$ requiere:	59.60% C	4.53% H	2.17% N

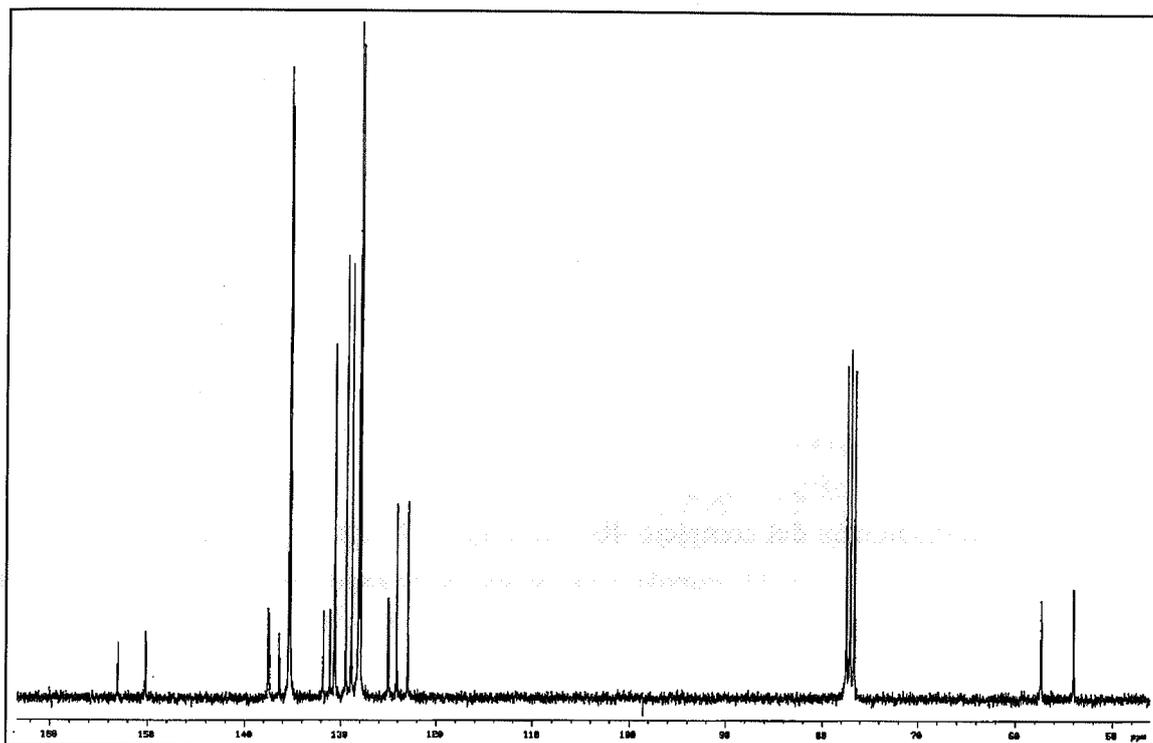
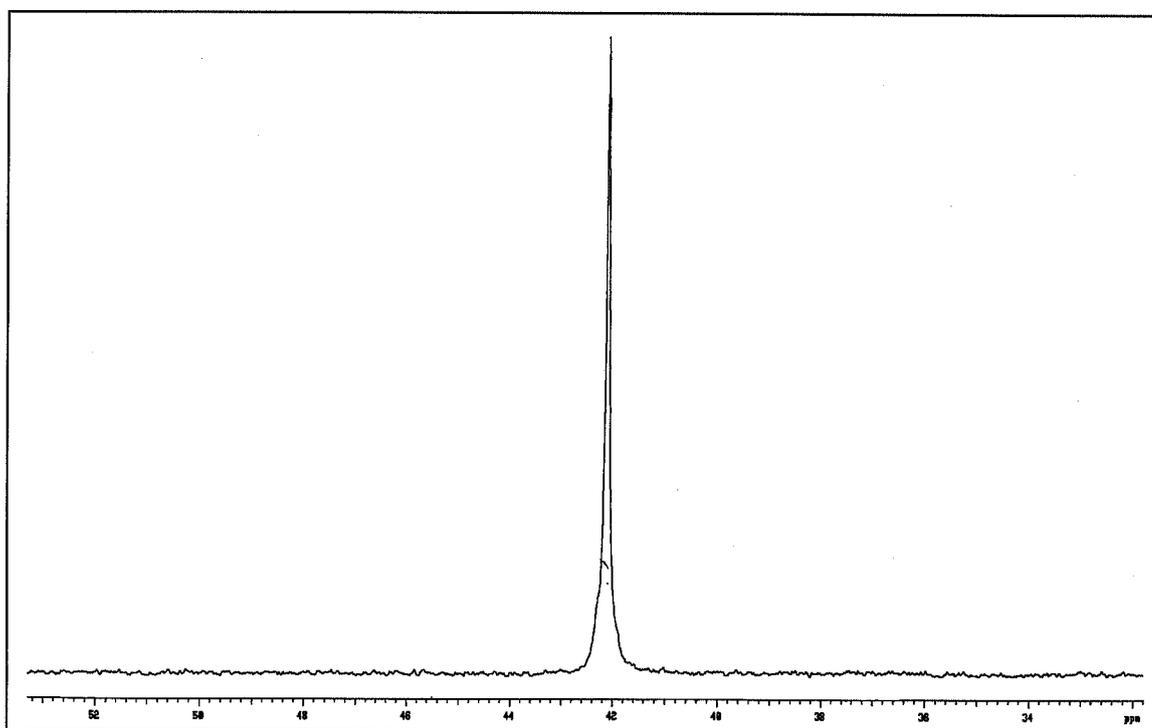
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3280

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.76 (m, 1H, NH), 6.34 (t, 1H, H4 o H5,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.43 (t, 1H, H4 o H5,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.86 (t, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HP}} = 7.2$  Hz), 7.04 (d, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 7.25-7.46 (m, 14H, Ph), 7.70-7.77 (m, 6H, Ph) ppm.

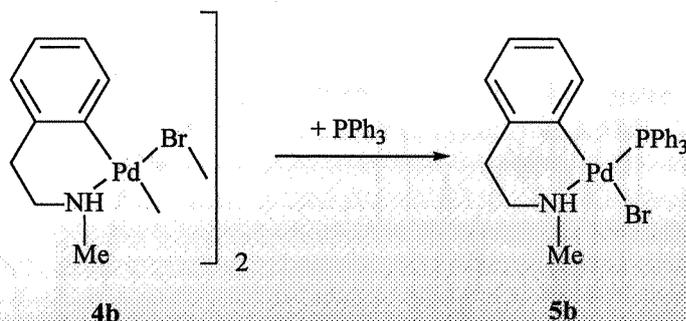
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 54.0 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz), 57.3 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz), 122.9 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.0 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.1$  Hz), 128.0 (d, *o*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 11.1$  Hz), 128.1 (s, CH, Ph), 128.9 (s, CH, Ph), 129.5 (s, CH, Ph), 130.6 (d, *p*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^4J_{\text{PC}} = 2.6$  Hz), 131.5 (d, *i*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $J_{\text{PC}} = 49.3$  Hz), 135.2 (d, *m*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 11.6$  Hz), 136.3 (s, C, Ph), 137.5 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 10.6$  Hz), 150.2 (d, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz), 153.0 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 42.1 (s) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 5aEspectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de 5a

### 3.4.6 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})\text{-2}\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ (**5b**)



A una disolución del complejo **4b** (125 mg, 0.195 mmol) en acetona (25 ml) se le añade  $\text{PPh}_3$  (105 mg, 0.390 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 19 h a temperatura ambiente. El compuesto **5b** precipita en el medio de reacción como un sólido amarillo pálido que se filtra y se seca por succión (78 mg, 0.12 mmol).

**Rendimiento:** 32%

**Punto de fusión:** 238 °C (desc.)

**Análisis elemental:**

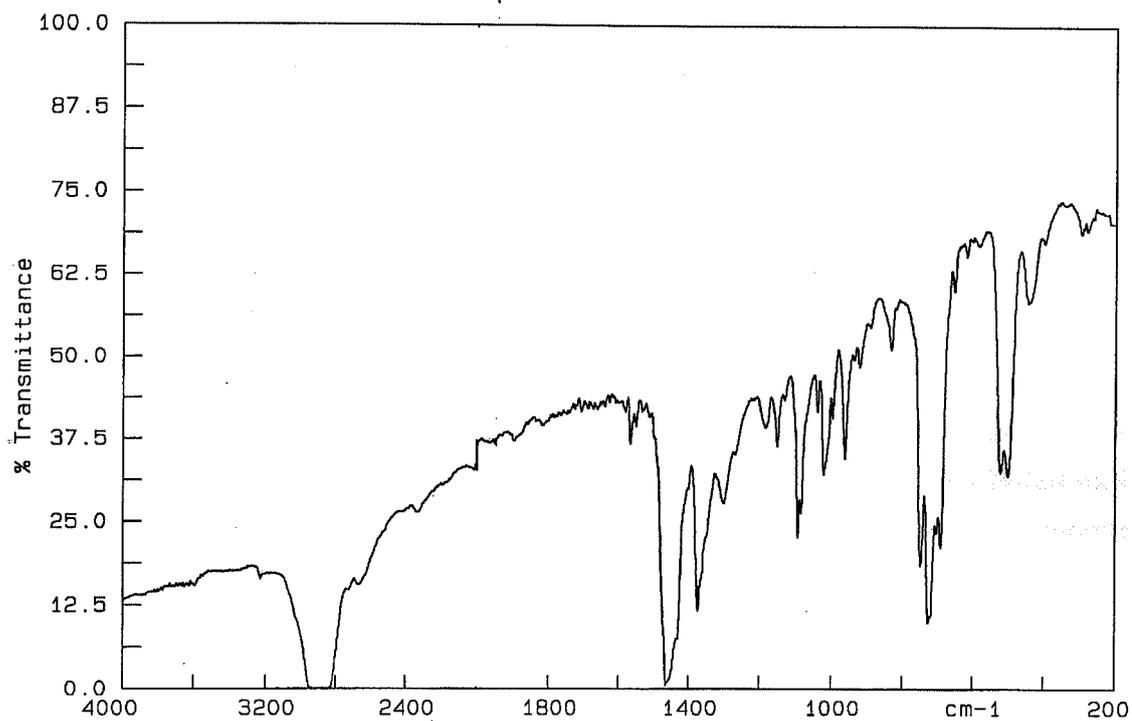
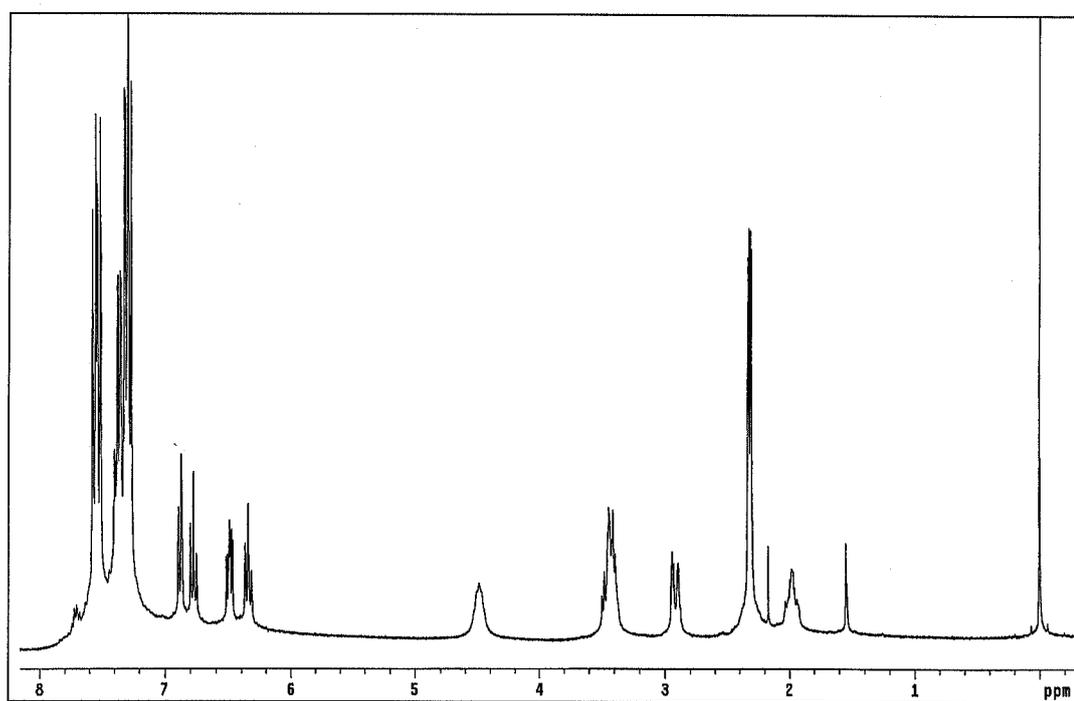
Análisis encontrados:	55.65% C	4.37% H	2.48% N
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BrNPPd}$ requiere:	55.64% C	4.67% H	2.40% N

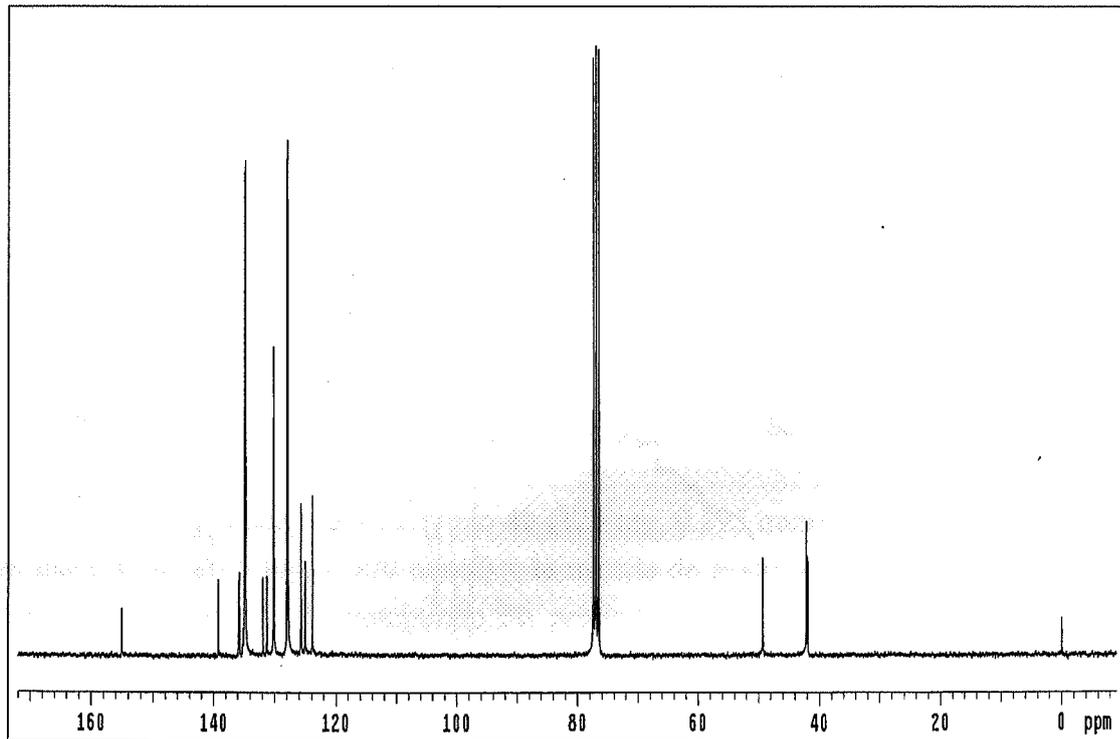
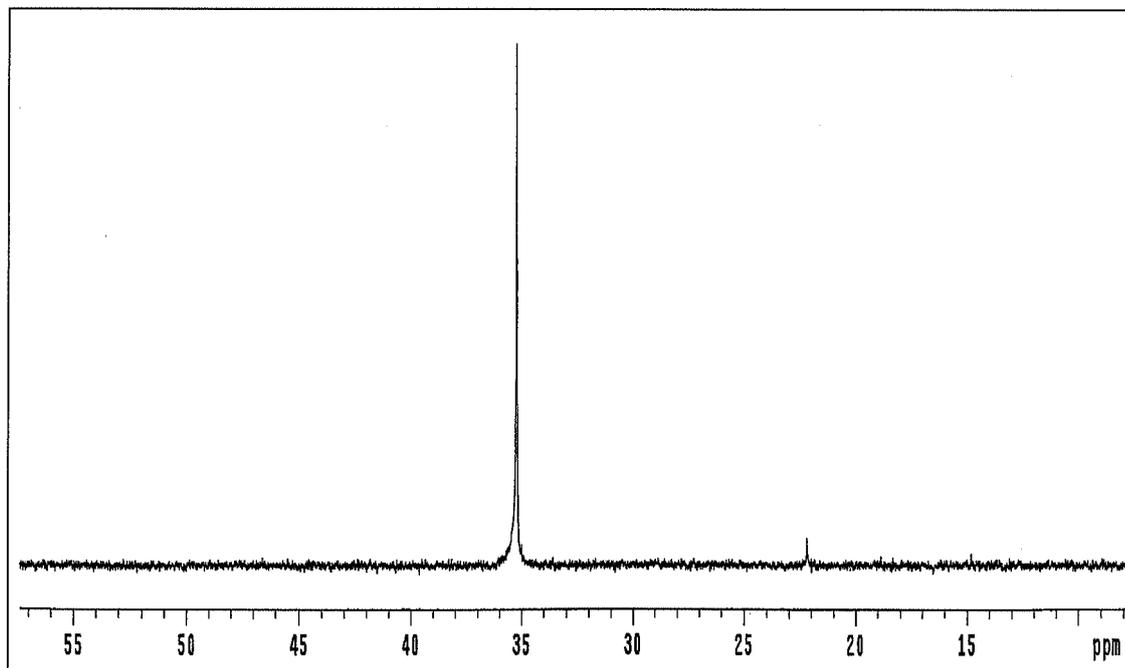
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3230

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.98 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (dd, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.7$  Hz), 2.92 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.49 (m, 1H, NH), 6.34 (triplete aparente, 1H, H4 o H5,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.49 (m, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.77 (dt, 1H, H4 o H5,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz), 6.88 (dd, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz) 7.25-7.43 (m, 9H, Ph), 7.50-7.57 (m, 6H, Ph) ppm.

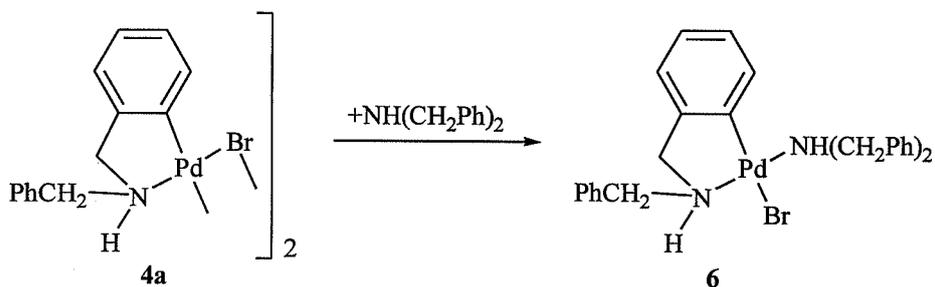
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 42.0 (s, Me), 42.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 49.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 123.9 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.0 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J_{\text{PC}} = 4$  Hz), 125.7 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.9 (d, *o*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 10.5$  Hz), 130.2 (d, *p*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^4J_{\text{PC}} = 1.7$  Hz), 131.6 (d, *i*-C,  $\text{PPh}_3$ ,  $J_{\text{PC}} = 49$  Hz), 134.8 (d, *m*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 11.6$  Hz), 135.8 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J_{\text{PC}} = 11$  Hz), 139.2 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 155.0 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 35.2 (s) ppm.

Espectro infrarrojo de **5b**Espectro de <sup>1</sup>H RMN de **5b**

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **5b**Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de **5b**

### 3.4.7 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}\text{Br}\{(\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2)\}]$ (6)



A una disolución del complejo **4a** (123 mg, 0.162 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade dibencilamina (60  $\mu\text{l}$ , 0.32 mmol) y la disolución resultante se agita durante 4 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml. La adición de n-hexano (25 ml), determina la precipitación del complejo **6** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (142 mg, 0.245 mmol).

**Rendimiento:** 76%

**Punto de fusión:** 124-125 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.50 \times 10^{-4}$  M)

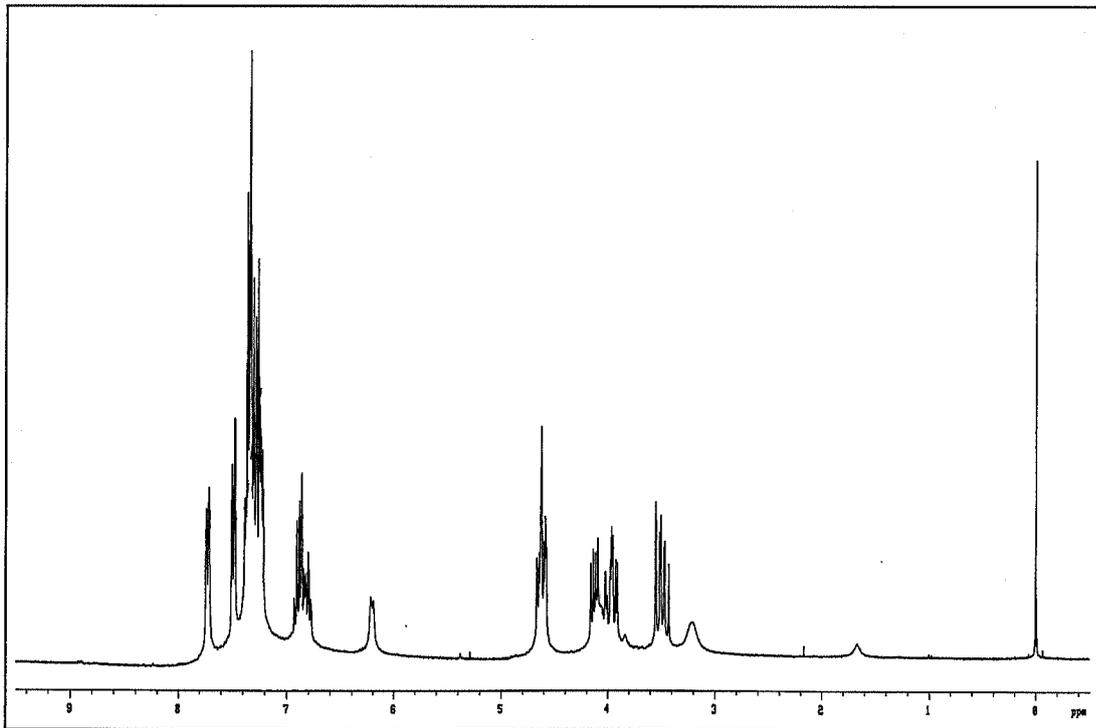
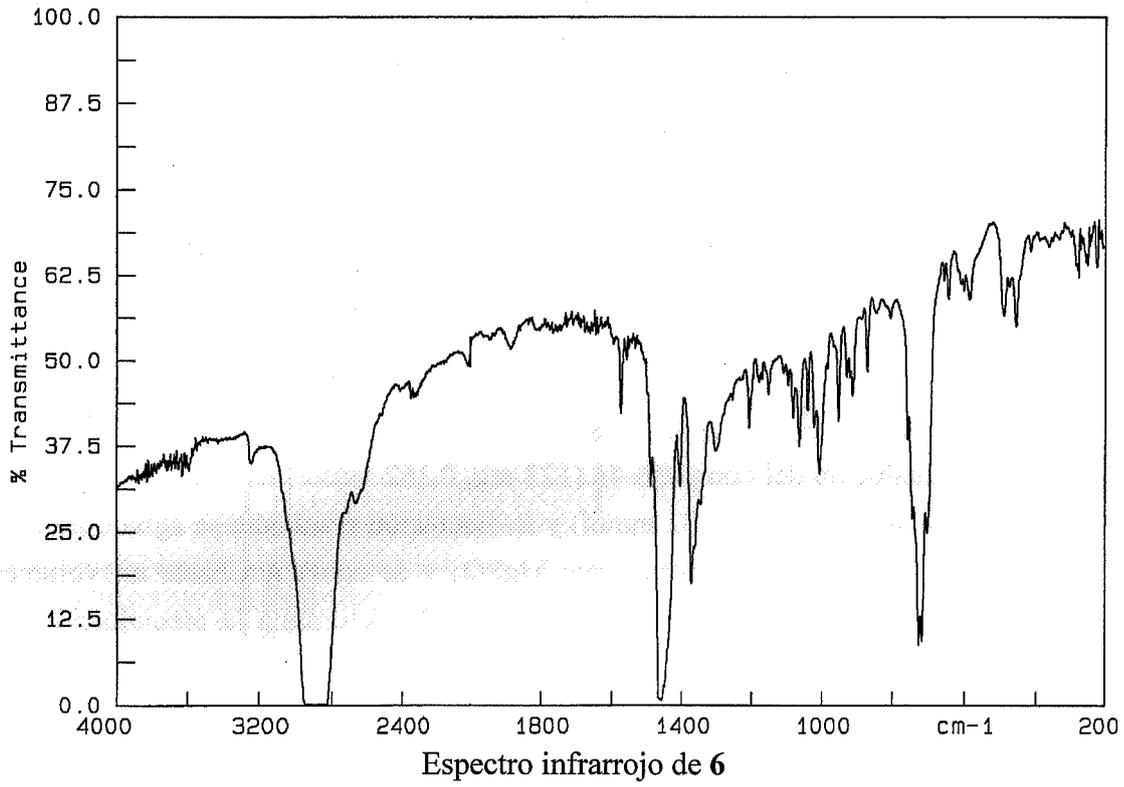
**Análisis elemental:**

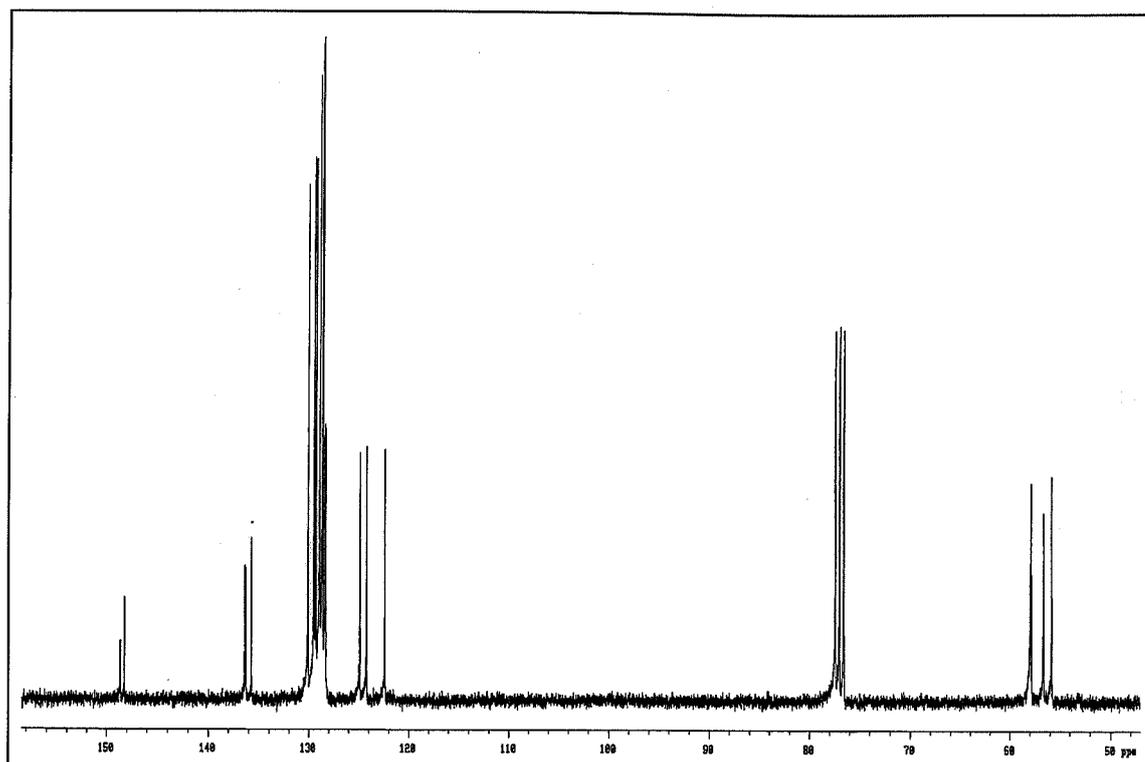
Análisis encontrados:	57.48% C	4.84% H	4.82% N
$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{Pd}$ requiere:	58.00% C	5.04% H	4.83% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3240

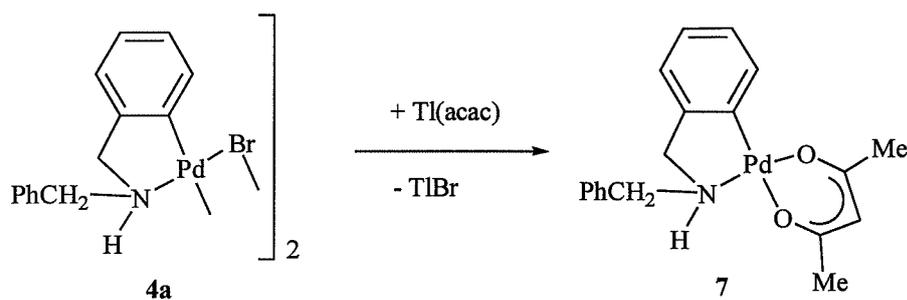
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.20 (m, 1H, NH), 3.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90-4.16 (m, 5H,  $\text{CH}_2$  y NH), 4.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.21 (doblete aparente, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.77-6.93 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.21-7.73 (m, 15H, Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 55.9, 56.7, 57.9, 58.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 122.4, 124.2, 124.9, 128.3, 128.4 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph), 128.61 (s, *o*-CH o *m*-CH, Ph), 128.67 (s, *o*-CH o *m*-CH, Ph), 128.92 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph), 129.3, 129.5, 130.1 (s, CH, Ph), 135.8, 136.3, 136.4, 148.2, 148.6 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 6

### 3.4.8 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{acac})]$ (7)



A una disolución del complejo **4a** (350 mg, 0.457 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) se le añade  $[\text{Tl}(\text{acac})]$  (278 mg, 0.915 mmol) y la disolución resultante se agita durante 8 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita y se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml, la adición de éter etílico (25 ml) determina la precipitación del complejo **7** como un sólido amarillo, que se filtra y se seca por succión (293 mg, 0.729 mmol).

**Rendimiento:** 80%

**Punto de fusión:** 209-211 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $1.02 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

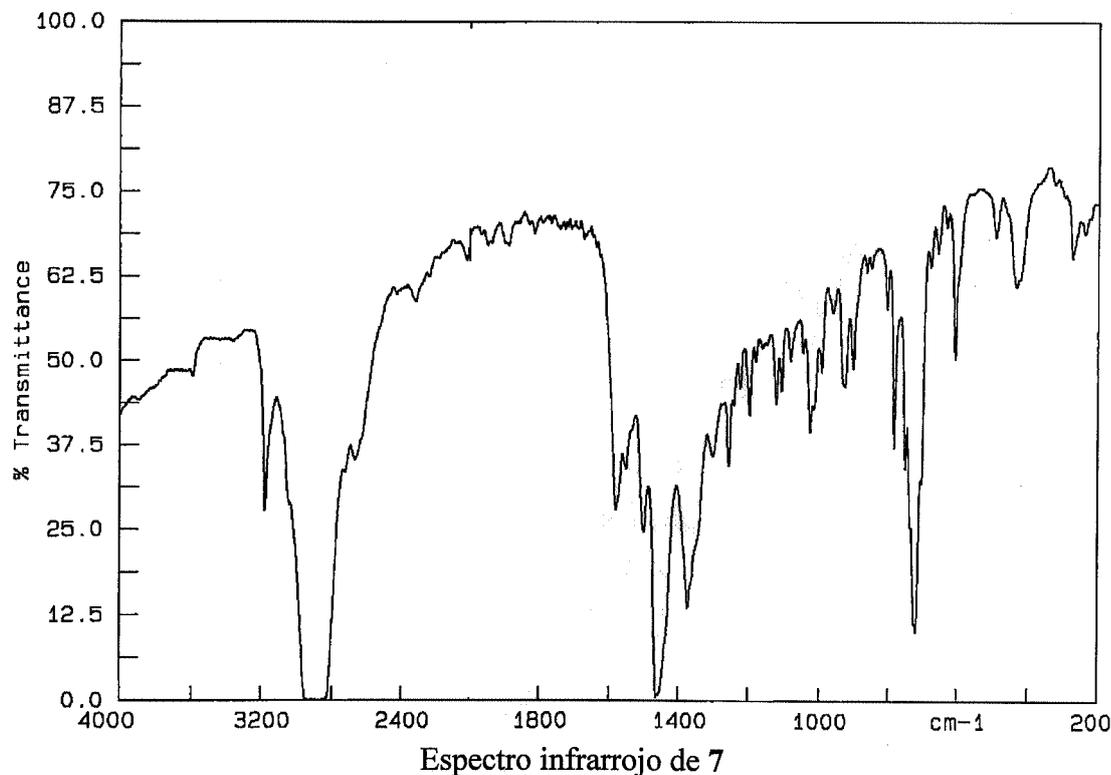
**Análisis elemental:**

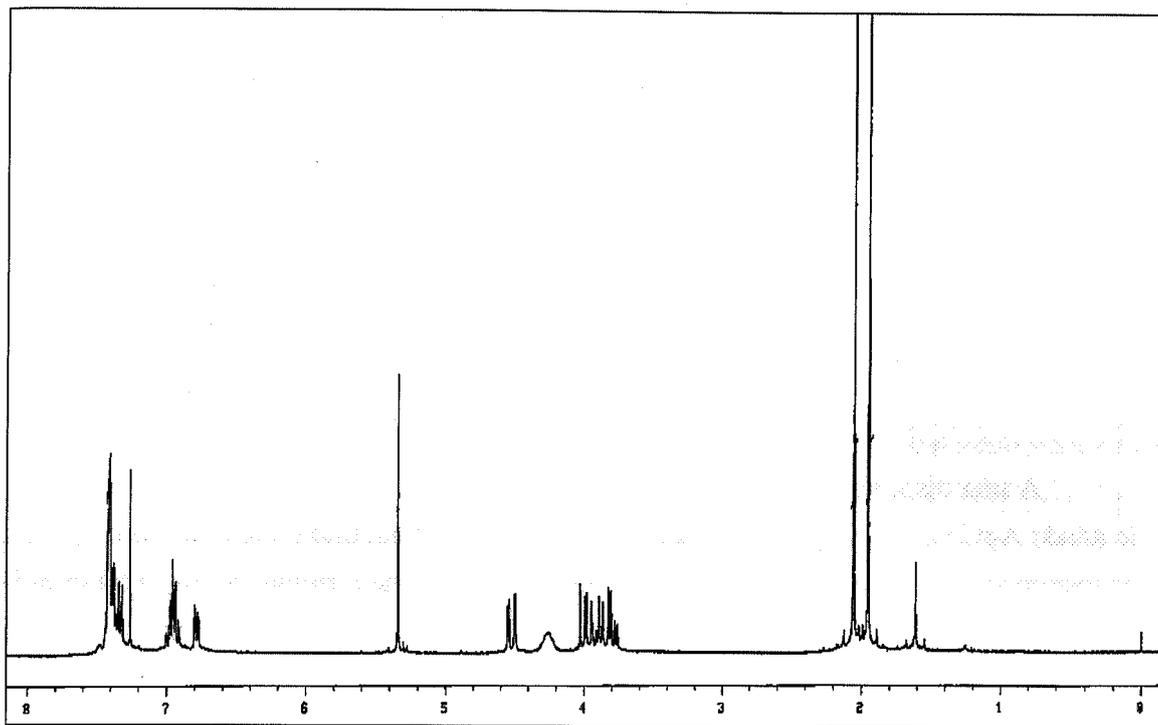
Análisis encontrados:	56.88% C	5.20% H	3.48% N
C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> Pd requiere:	56.80% C	5.27% H	3.49% N

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3175

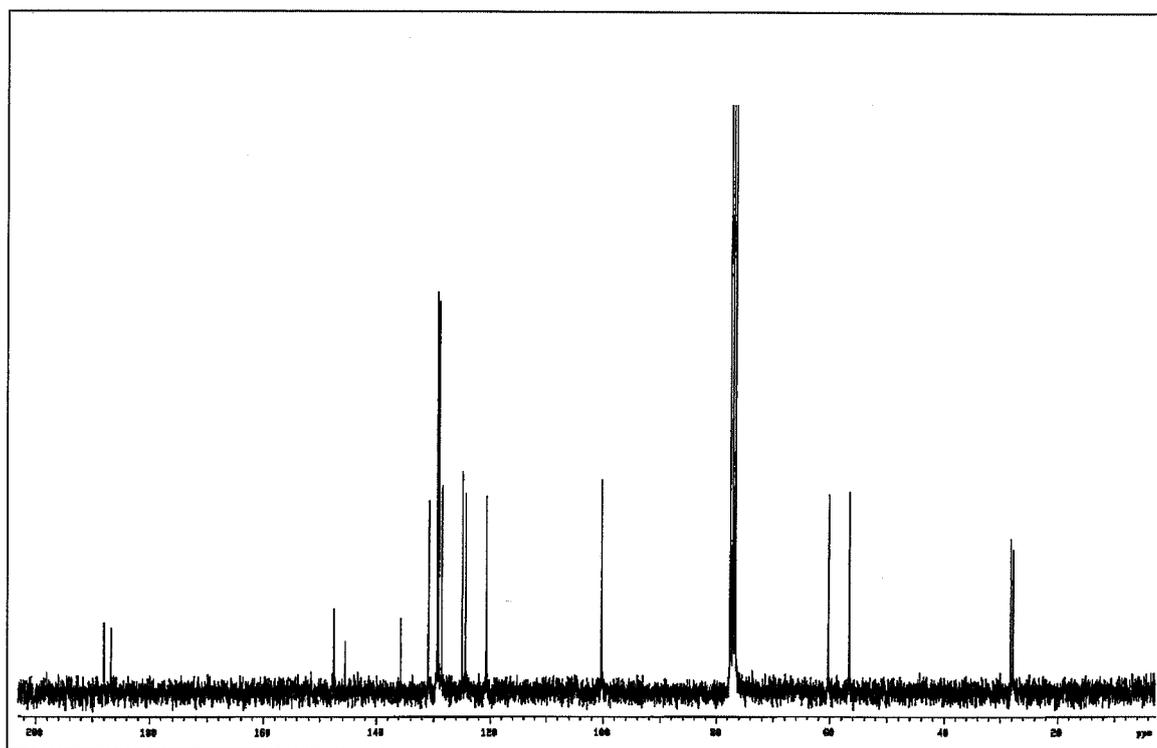
**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 1.95 (s, 3H, Me), 2.06 (s, 3H, Me), 3.80, 3.89 (parte AB de un sistema ABX, 2H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{AB} = 14 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{AX} = 9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{BX} = 6 \text{ Hz}$ ), 4.24 (m, 1H, NH) 3.99, 4.52 (parte AB de un sistema ABX, 2H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{AB} = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{AX} = 3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{BX} = 10 \text{ Hz}$ ), 5.34 (s, 1H, CH), 6.78 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.96 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.31-7.44 [m, 1H (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) + 5H (Ph)] ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 27.8, 28.5 (s, Me), 56.6, 60.2 (s, CH<sub>2</sub>), 100.2 (s, CH), 120.6, 124.4, 124.9, 128.5 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o Ph), 129.1, 129.4 (s, *o*-CH y *m*-CH, Ph), 130.8 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o Ph), 135.6, 145.6, 147.5 (s, C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y Ph), 186.7, 187.9 (s, CO) ppm.



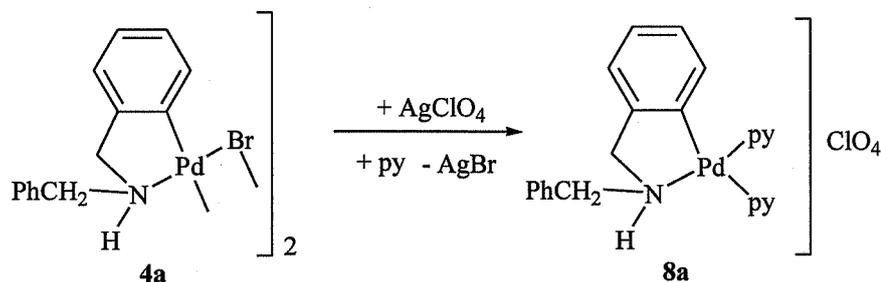


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 7



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 7

### 3.4.9 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-}2\}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ (**8a**)



A una disolución del complejo **4a** (115 mg, 0.150 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{AgClO}_4$  (70 mg, 0.30 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 30 min. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se añade piridina (50  $\mu\text{l}$ , 0.50 mmol). Después de 6 h de agitación se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , la disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **8a** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (109 mg, 0.195 mmol). El complejo **8a** se recristaliza de acetona/éter etílico.

**Rendimiento:** 65%

**Punto de fusión:** 190-191 °C

**Conductividad:**  $107 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.71 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

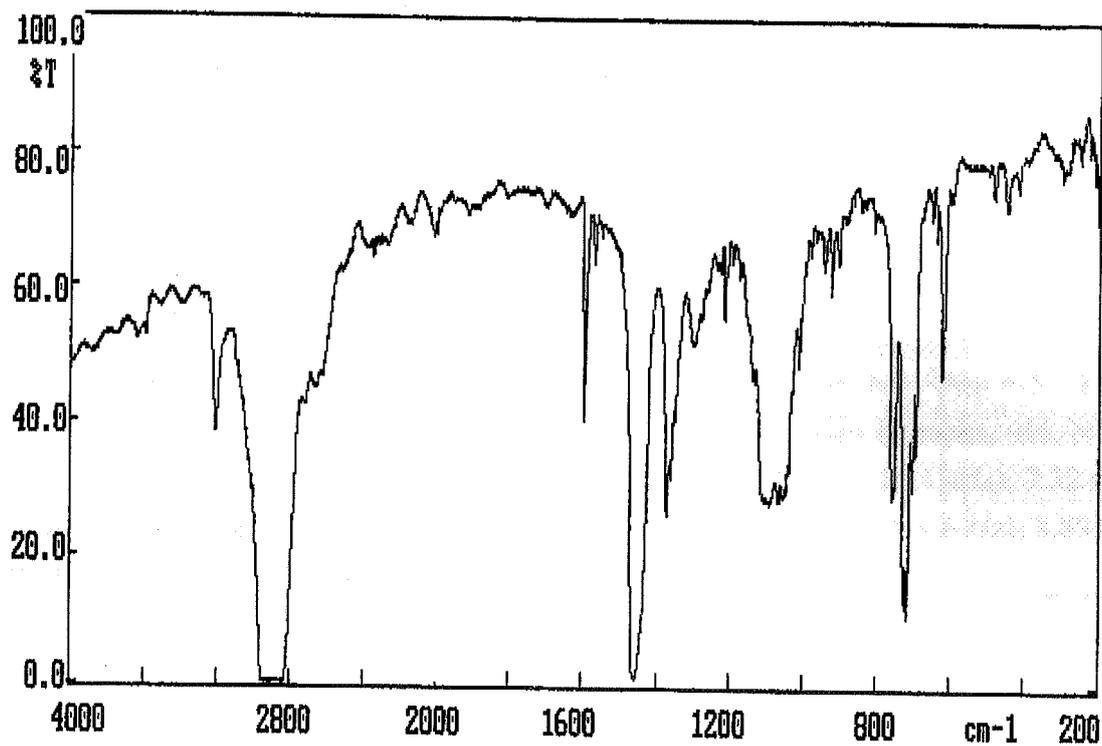
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	51.75% C	4.35% H	7.65% N
$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{Pd}$ requiere:	51.45% C	4.32% H	7.50% N

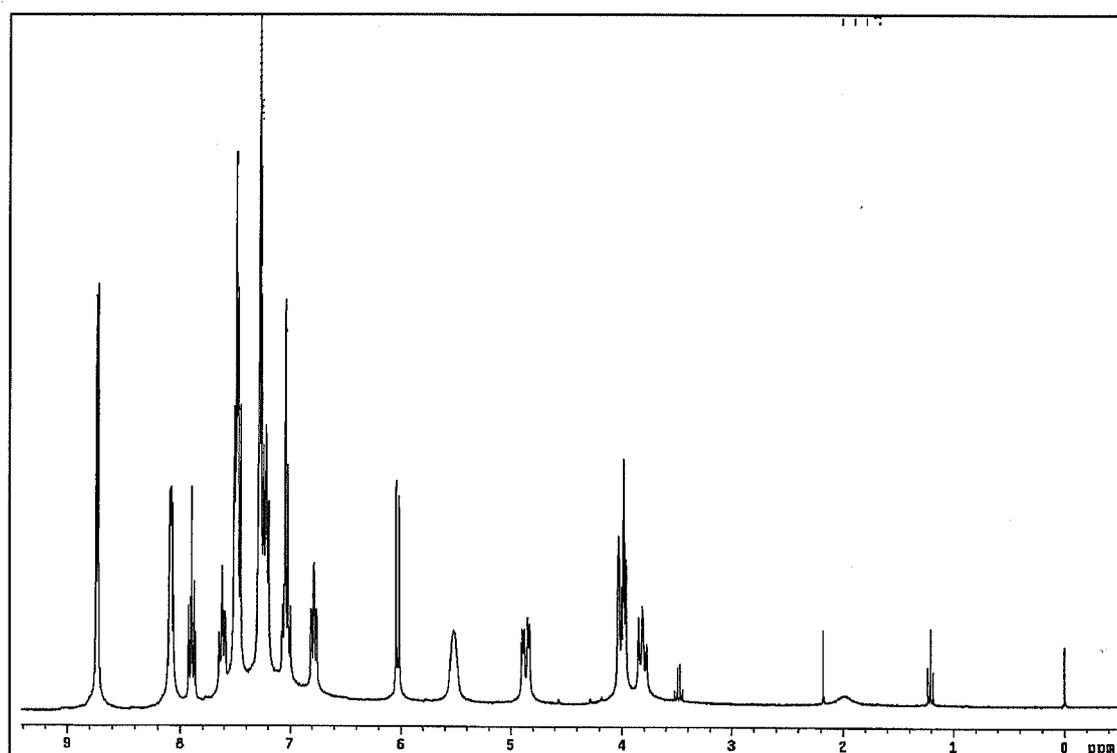
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3220$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.81 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6 \text{ Hz}$ ), 4.00 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.85 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$ ), 5.48 (s ancho, 1H, NH), 6.03 (d, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ), 6.78 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.01 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.19-7.30 (m, 5H, Ph), 7.19-7.45 (m, 4H, *m*-py), 7.60 (m, 1H, *p*-py), 7.89 (m, 1H, *p*-py), 8.08 (m, 2H, *o*-py), 8.72 (m, 2H, *o*-py) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 58.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 62.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 122.7 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.3, 125.6 (s, *m*-py), 126.5 (s, CH, Ph), 128.6 (s, CH, Ph), 129.0 (s, CH, Ph), 129.9 (s, *p*-py), 132.5 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.4 (s, C, Ph), 137.9 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 139.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 147.1 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 149.4 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 149.7, 151.9 (s, *o*-py) ppm.

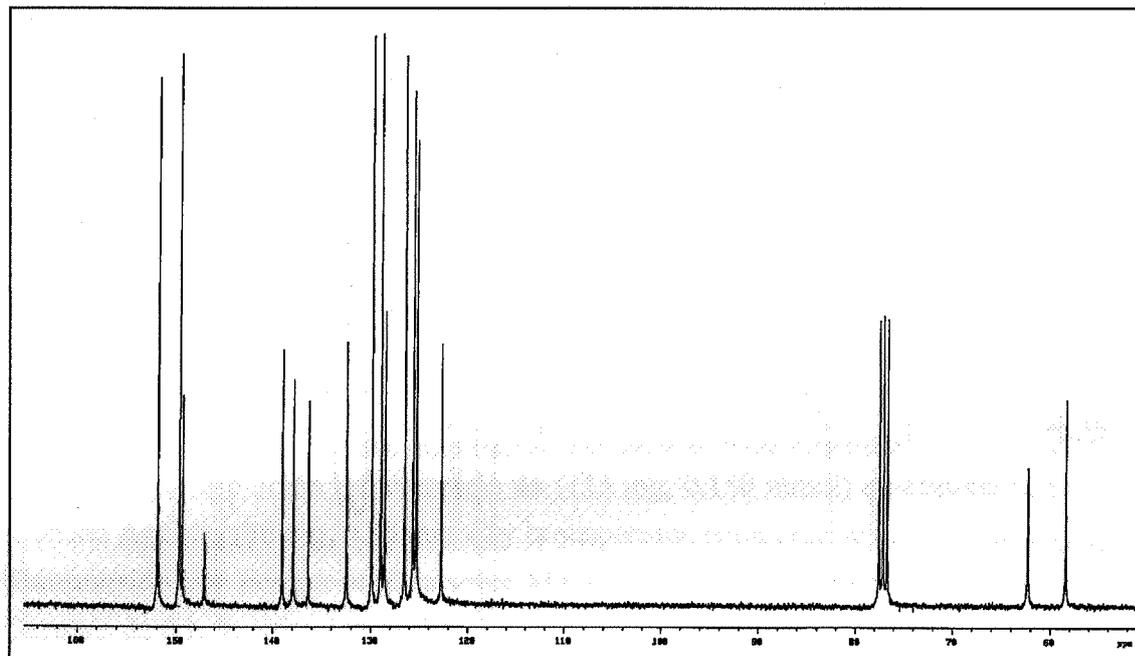


Espectro infrarrojo de 8a

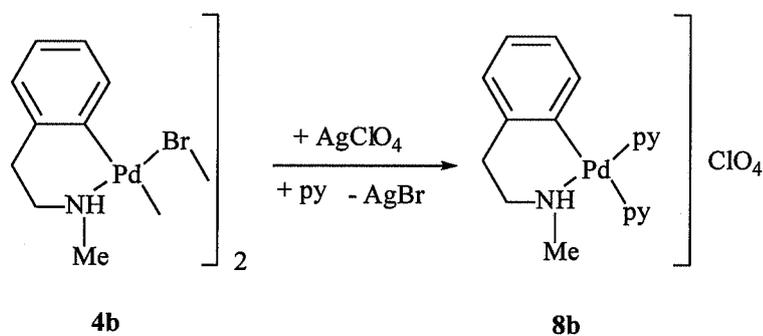
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 8a

) se  
nin.  
ol).  
ntra  
8a  
195

z), ,  
ho,  
I4),  
y),  
CH,  
ph),  
(s,

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **8a**

### 3.4.10 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})\text{-2}\}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ (**8b**)



A una disolución del complejo **4b** (120 mg, 0.187 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{AgClO}_4$  (80 mg, 0.37 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 30 min. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se añade piridina (0.05 ml, 0.50 mmol), después de 2 h de agitación se filtra, de nuevo, sobre  $\text{MgSO}_4$  y la disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml. La adición de éter etílico (25 ml) determina la precipitación del complejo **8b** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (90 mg, 0.18 mmol).

**Rendimiento:** 48%

**Punto de fusión:** 102 °C

**Conductividad:** 148  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $8.03 \times 10^{-4}$  M)

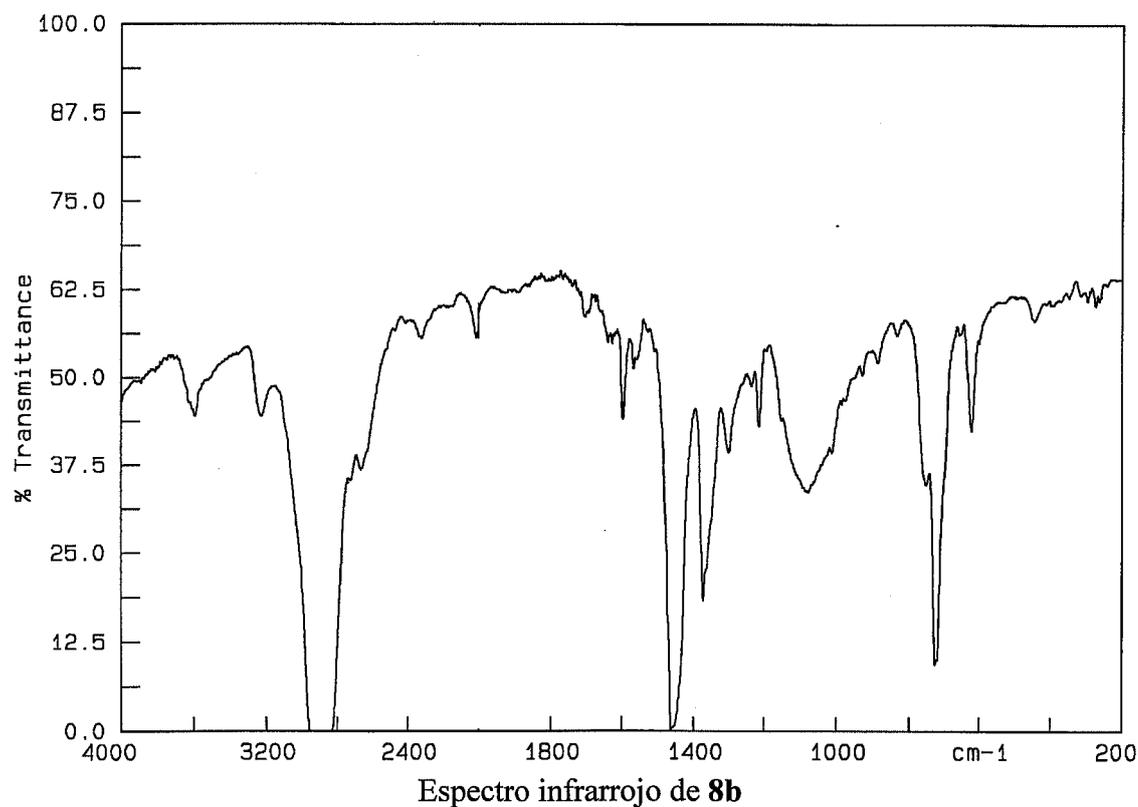
**Análisis elemental:**

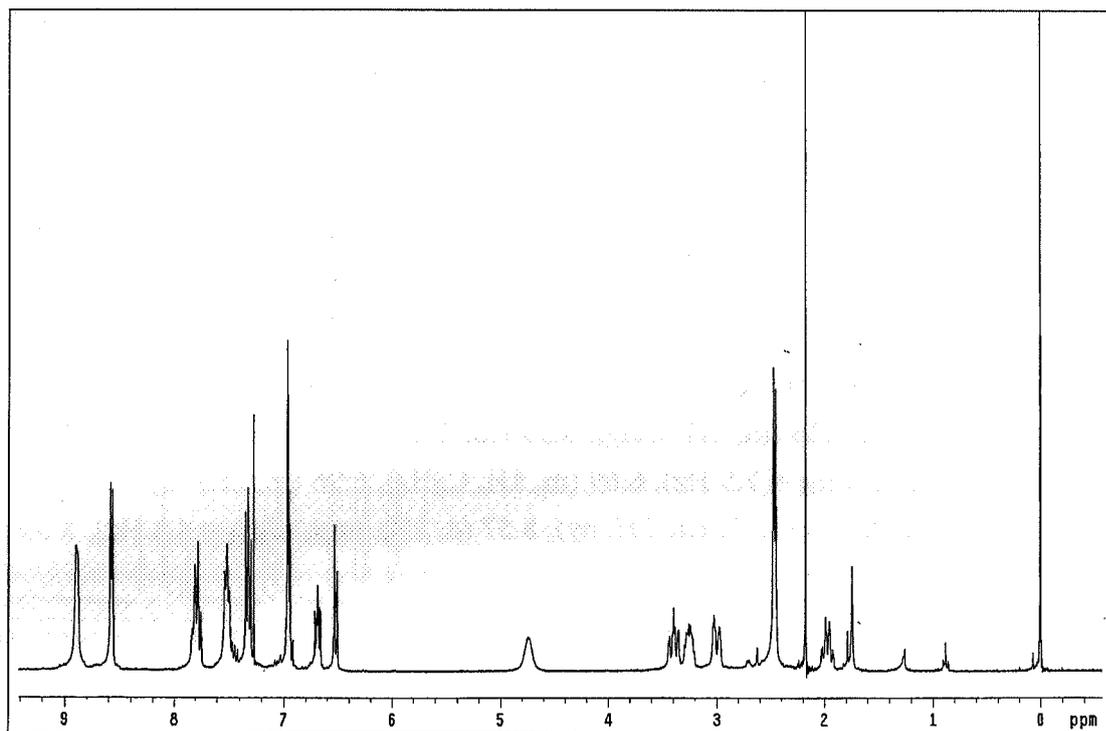
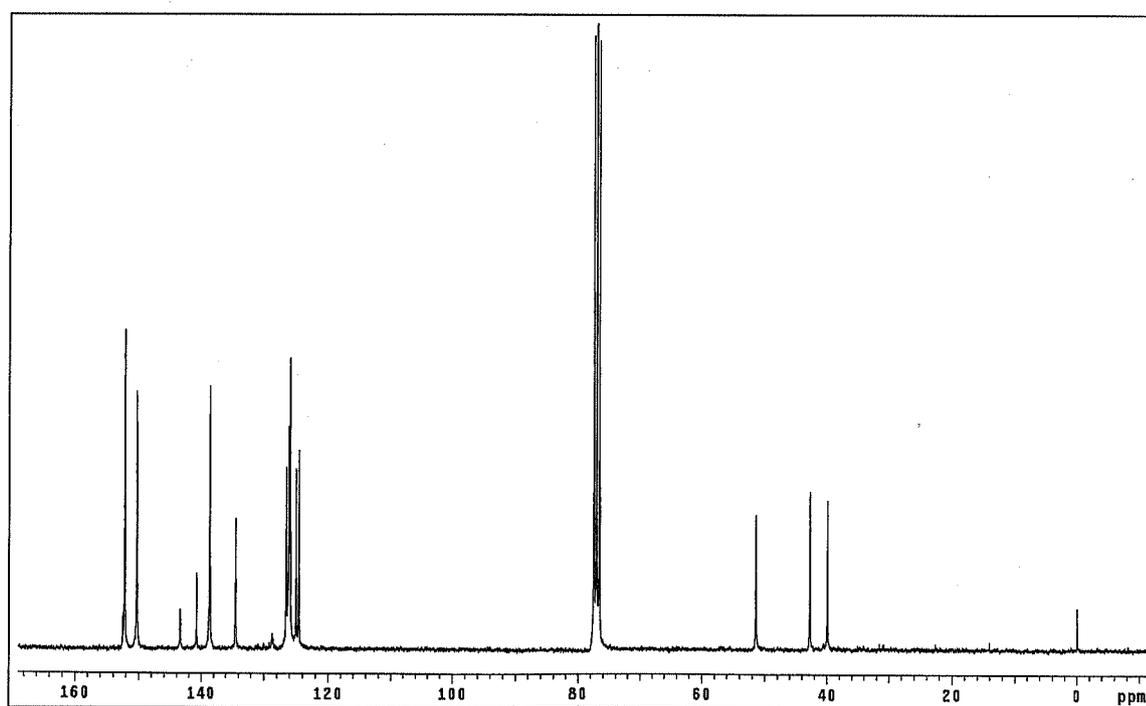
Análisis encontrados:	45.84% C	4.40% H	8.05% N
$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{Pd}$ requiere:	45.80% C	4.45% H	8.43% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3222

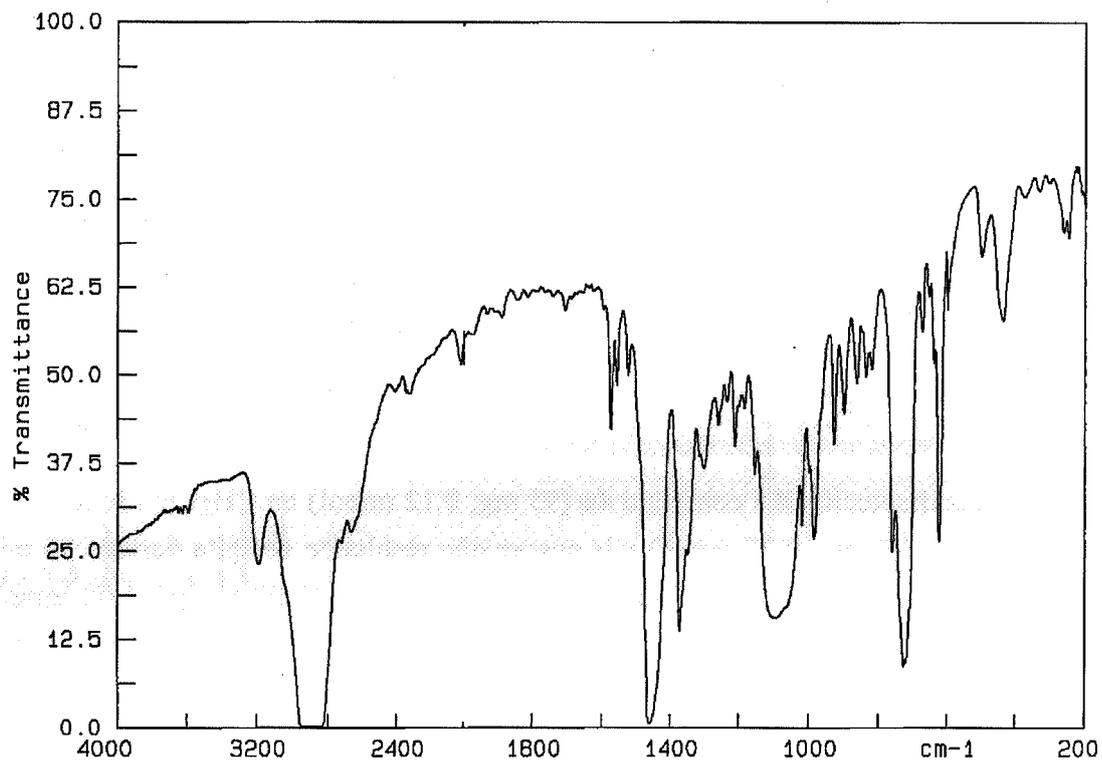
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.97 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.46 (d, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 3.00 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.26 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.39 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.74 (s ancho, 1H, NH), 6.52 (d, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 6.69 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.96 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.32 (m, 2H, py), 7.51 (m, 2H, py), 7.79 (m, 2H, py), 8.57 (d, 2H, *o*-py,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz), 8.89 (d, 2H, *o*-py,  $^3J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 39.9 (s, Me), 42.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 51.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 124.5 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.9 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.9, 126.21 (s, CH, *m*-py), 126.5 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.4 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.6 (s, CH, *p*-py), 140.7 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 143.4 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 150.3, 152.2 (s, CH, *o*-py) ppm.

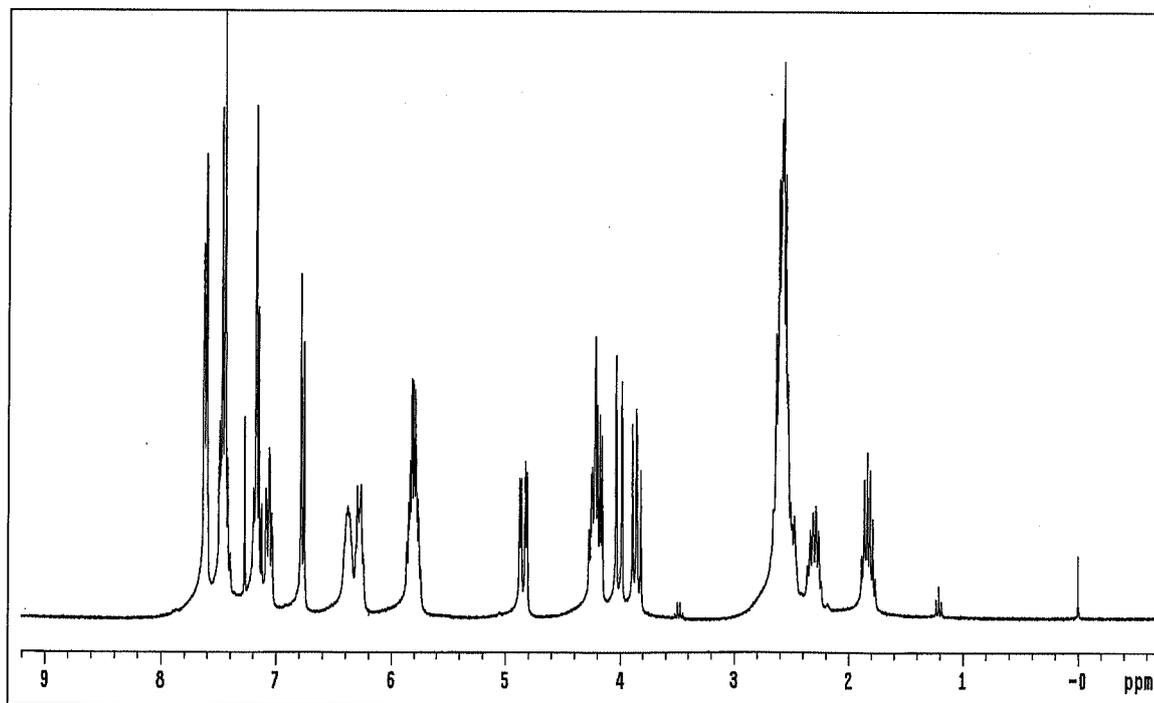


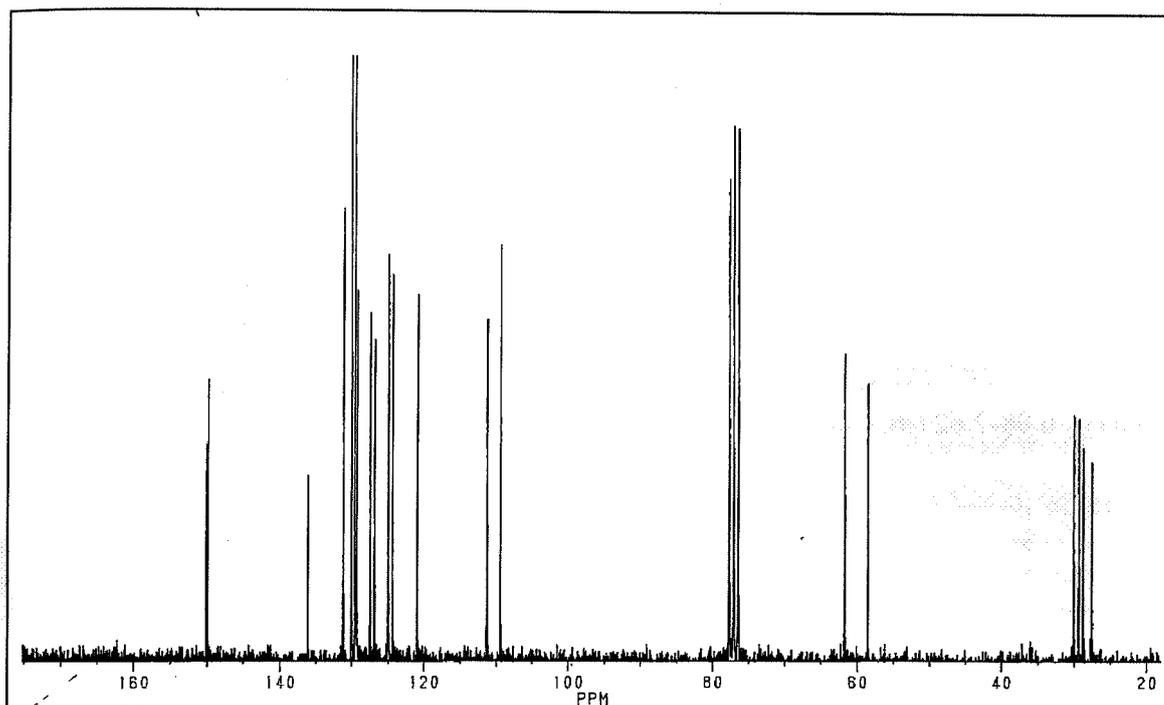
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **8b**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **8b**



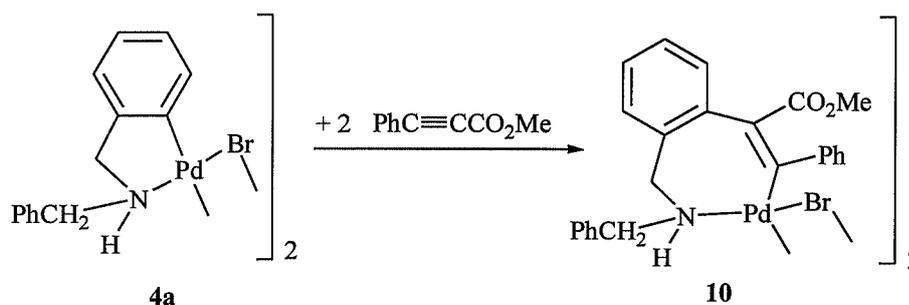


Espectro infrarrojo de 9

Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 9

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 9

### 3.4.12 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}-2\}(\mu\text{-Br})]_2$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (10)



A una disolución del complejo **4a** (253 mg, 0.327 mmol) en acetona (20 ml) se le añade, gota a gota,  $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CPh}$  (101 mg, 0.630 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 16 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade una mezcla de éter etílico/n-hexano (1:1, 25 ml). El complejo **10** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (242 mg, 0.223 mmol).

**Rendimiento:** 68%

**Punto de fusión:** 145-147 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.20 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

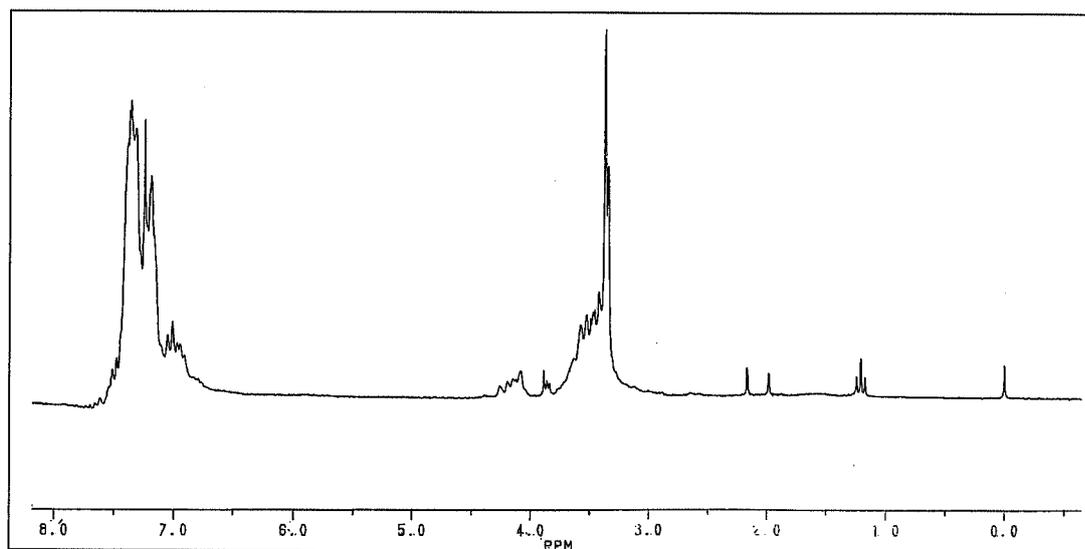
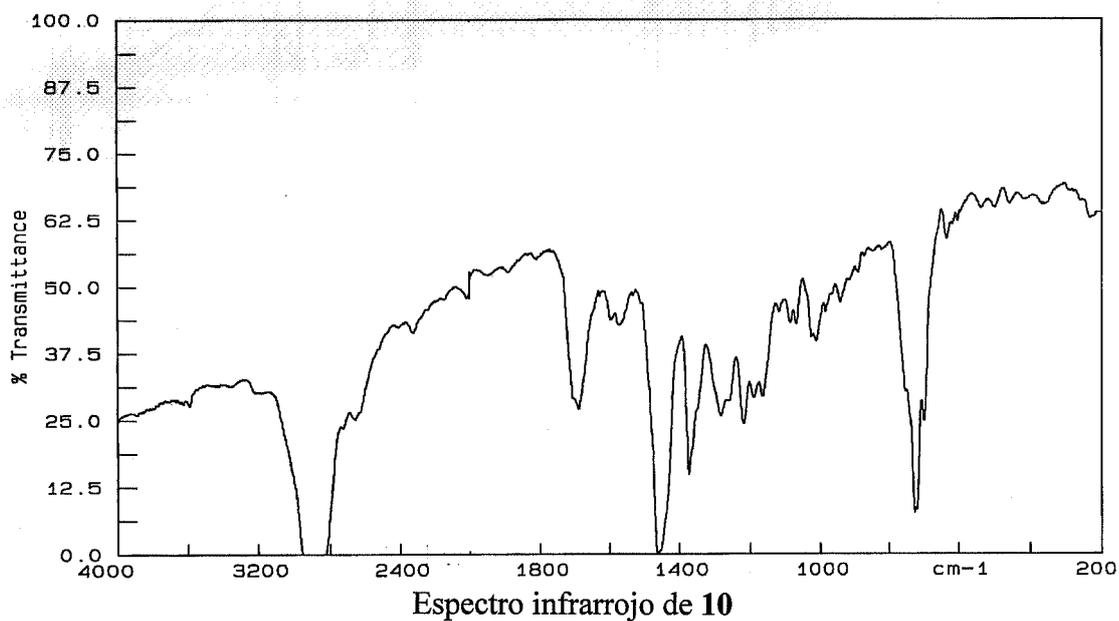
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados: 53.00% C 4.08% H 2.69% N

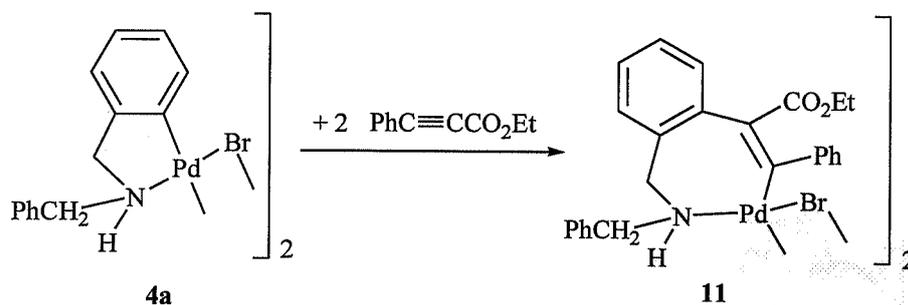
$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$  requiere: 53.11% C 4.08% H 2.58% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3203

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.35, 3.37 (s, OMe), 3.53 (m,  $\text{CH}_2$  y NH), 4.17 (m,  $\text{CH}_2$ ), 6.98-7.62 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.



### 3.4.13 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}-2\}(\mu\text{-Br})_2]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (11)



A una disolución del complejo **4a** (343 mg, 0.448 mmol) en acetona (20 ml) se le añade, gota a gota,  $\text{EtCO}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  (145 mg, 0.830 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 20 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **11** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (350 mg, 0.314 mmol).

**Rendimiento:** 70%

**Punto de fusión:** 133-134 °C

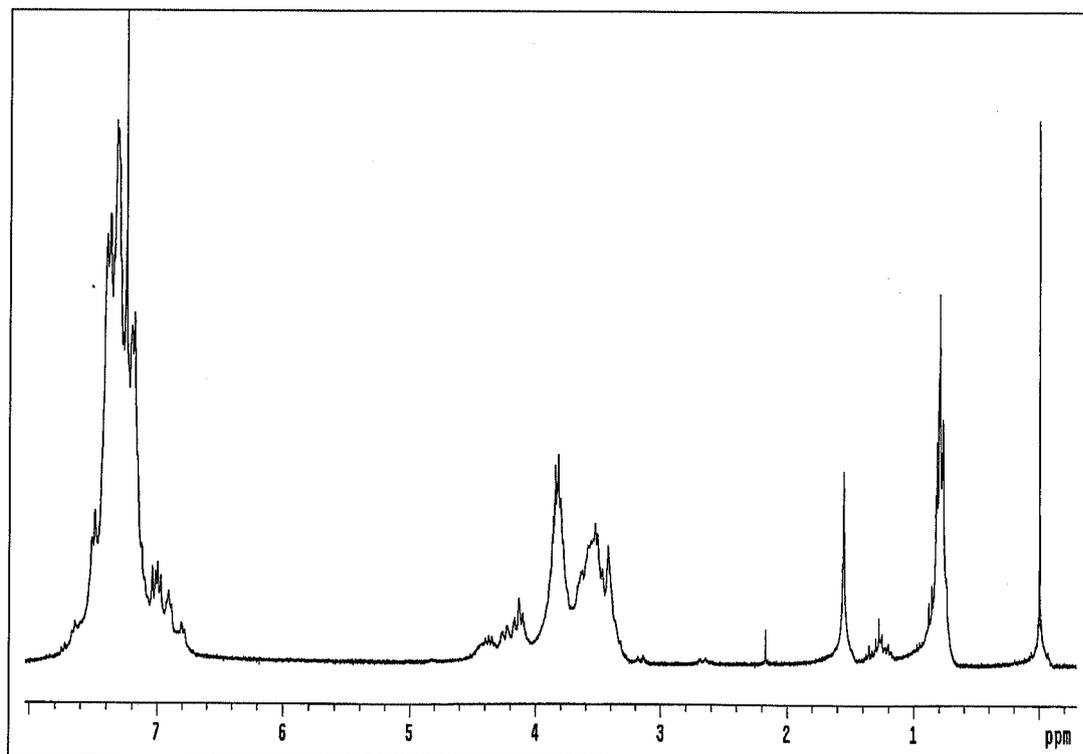
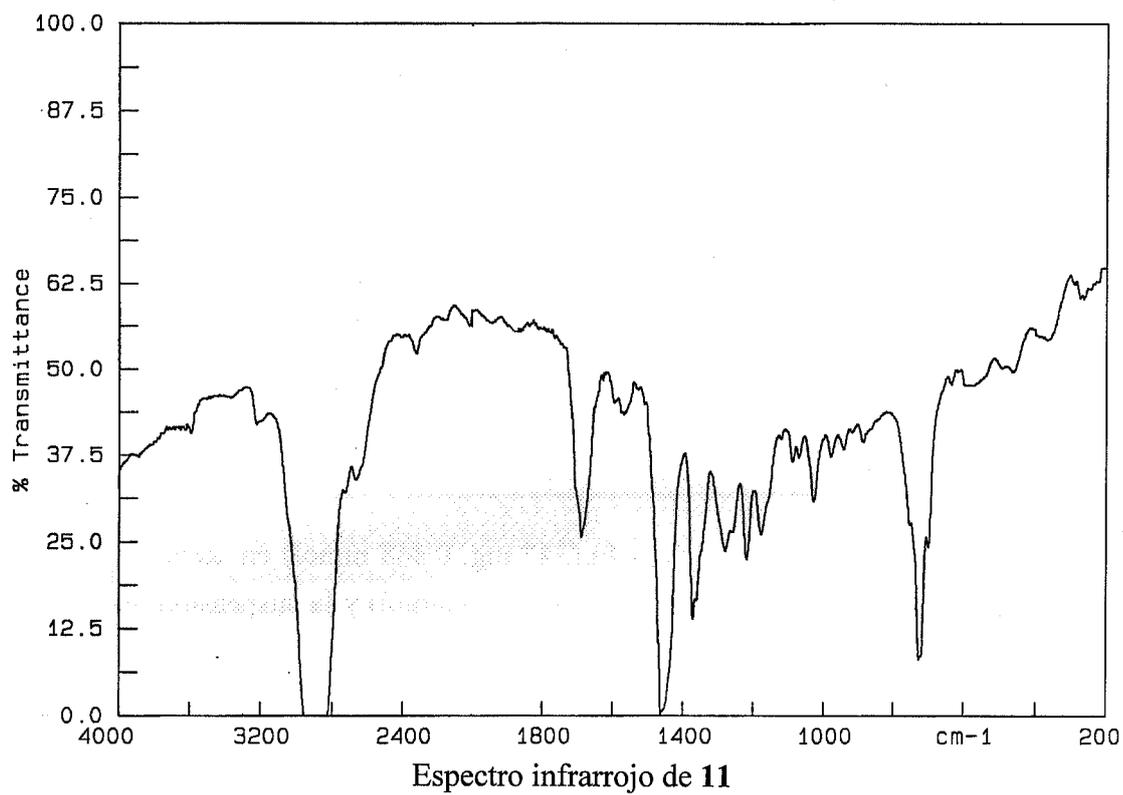
**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $3.60 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

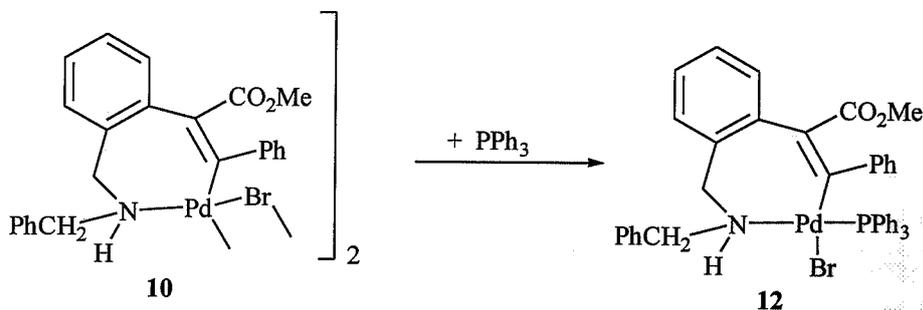
Análisis encontrados:	53.53% C	4.04% H	2.64% N
$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$ requiere:	53.93% C	4.34% H	2.51% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3212$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 0.79, 0.80 (triplete aparente, Me), 3.33-4.40 (m,  $\text{CH}_2$  y NH), 6.81-7.52 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.



### 3.4.14 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}-2\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (**12**)



A una disolución del complejo **10** (45 mg, 0.04 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{PPh}_3$  (22 mg, 0.08 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 2 días. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter-etílico (25 ml). El complejo **12** precipita poco a poco como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (45 mg, 0.056 mmol).

**Rendimiento:** 67%

**Punto de fusión:** 220 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $3.43 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

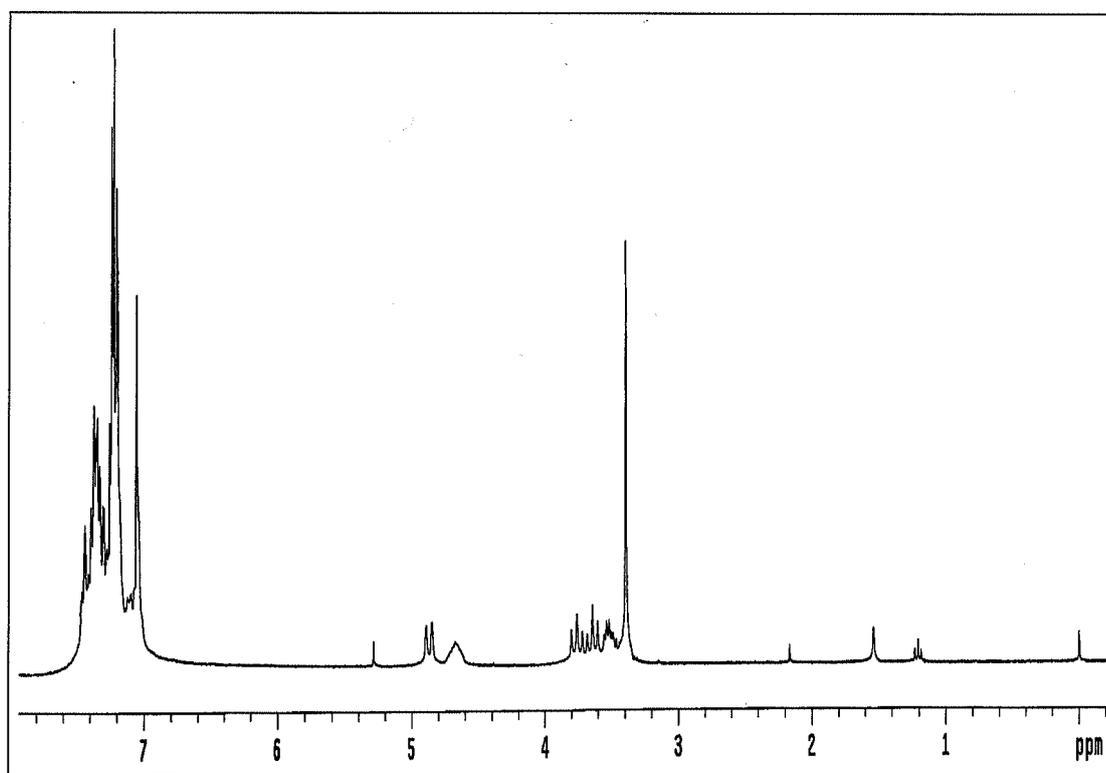
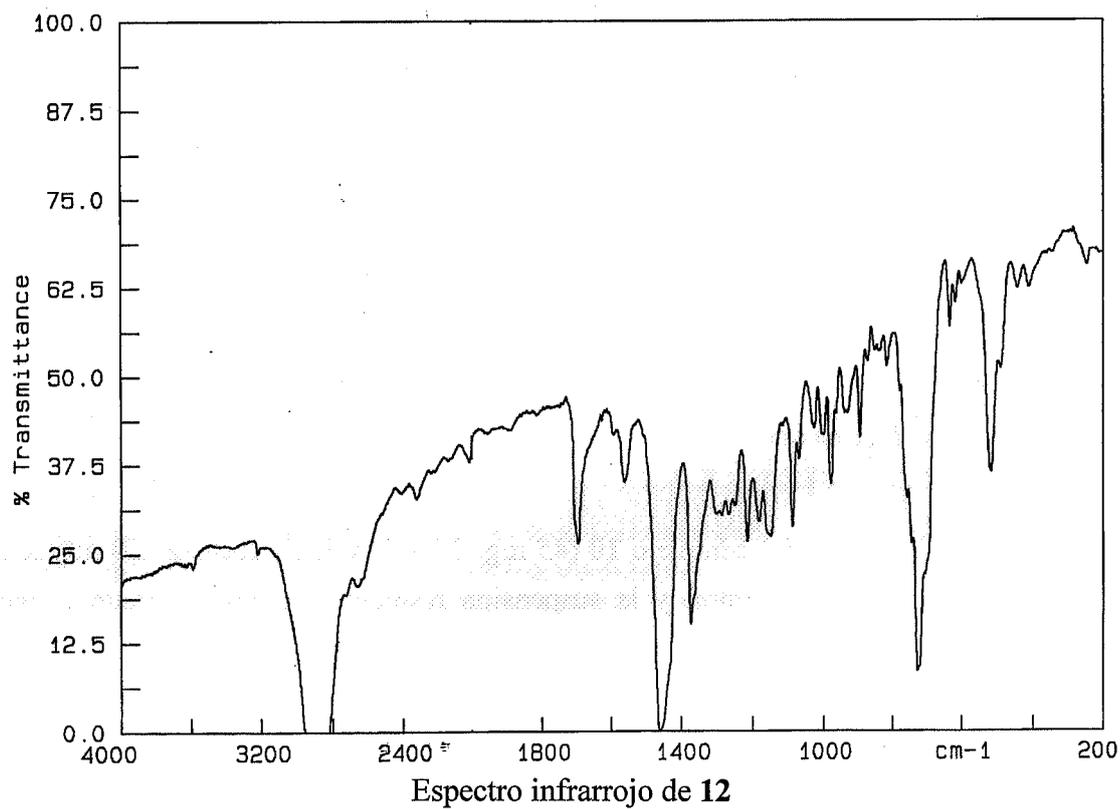
Análisis encontrados:	61.90% C	4.10% H	1.73% N
$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{BrNO}_2\text{PPd}$ requiere:	62.66% C	4.63% H	1.74% N

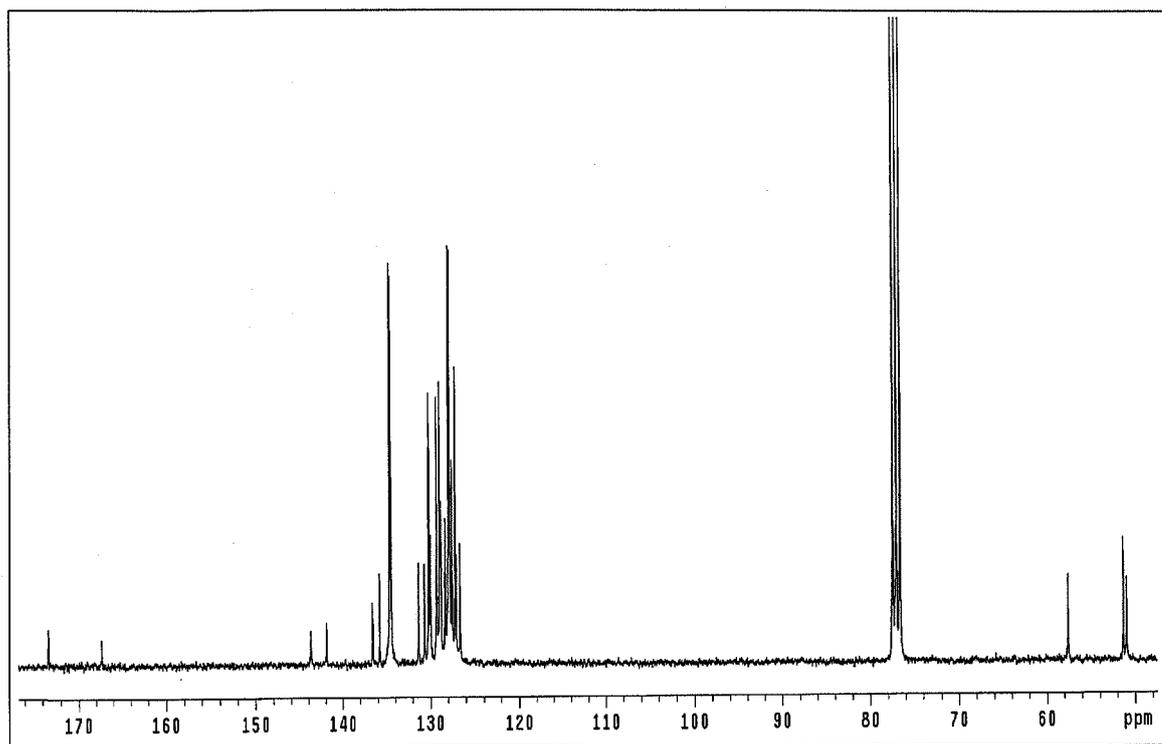
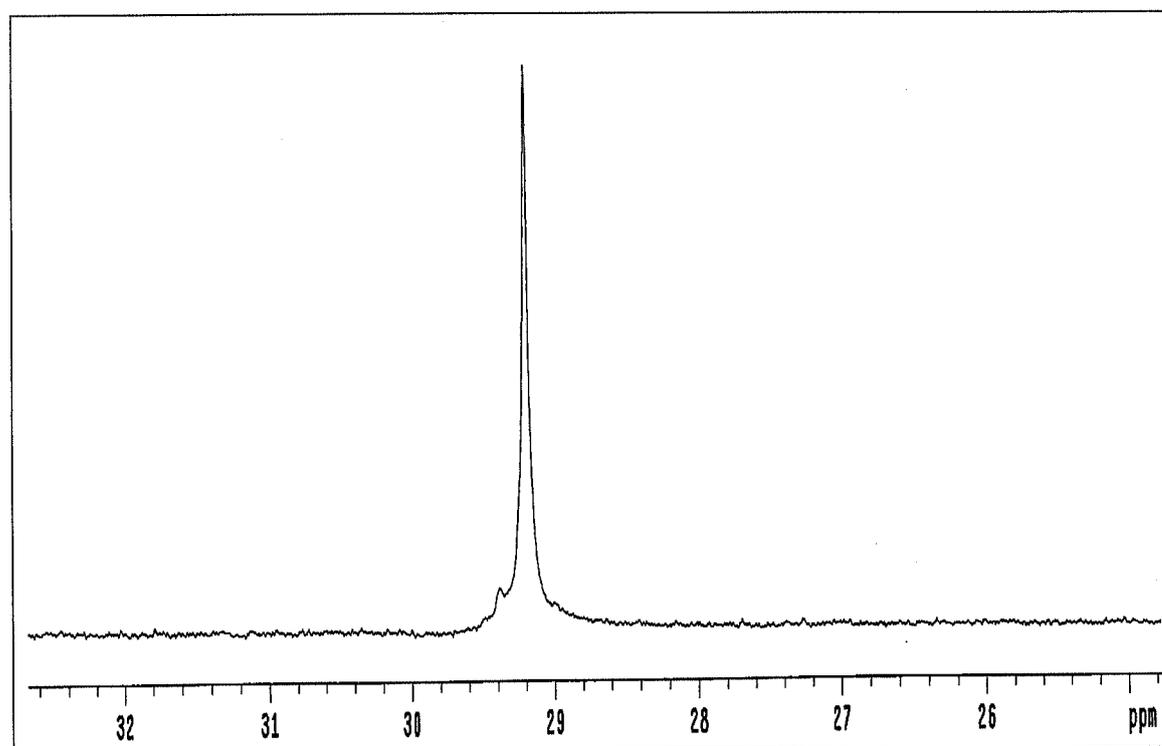
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3220$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.40 (s, 3H, OMe), 3.52 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.64 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.76 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.67 (m, 1H, NH), 4.87 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.01-7.47 (m, 29H, Ph y  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

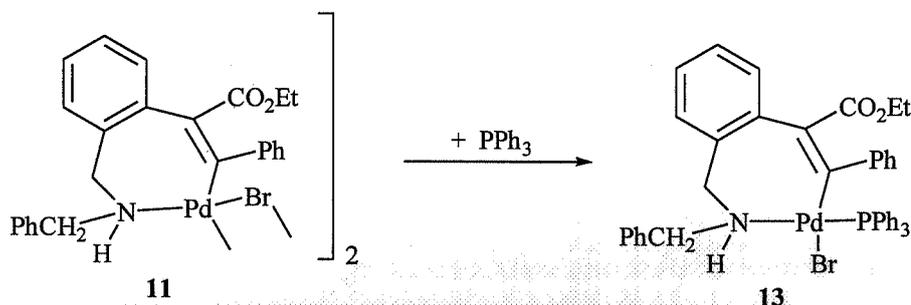
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 50.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 51.3 (s, Me), 57.6 (s,  $\text{CH}_2$ ) 126.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.2 (s, CH, Ph), 127.5 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.8 (d, *o*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 11.1 \text{ Hz}$ ), 128.0 (s, C cuaternario), 128.3 (s, CH, Ph), 128.7 (s, CH, Ph), 128.8 (s, CH, Ph), 128.9 (s, CH, Ph) 129.2 (s, CH, Ph), 130.0 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.1 (s, *p*-CH,  $\text{PPh}_3$ ), 131.0 (d, *i*-C,  $\text{PPh}_3$ ,  $J_{\text{PC}} = 51.0 \text{ Hz}$ ), 134.5 (d, *m*-CH,  $\text{PPh}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 11.6\text{Hz}$ ), 135.8, 136.6, 141.9 (s, C cuaternarios), 143.7 (d, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.2 \text{ Hz}$ ), 167.3, 173.4 (s, C cuaternario) ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 29.2 (s) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 12Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de 12

### 3.4.15 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}-2\}\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ [R = $\text{CO}_2\text{Et}$ , R' = Ph] (13)



A una disolución del complejo 11 (74 mg, 0.072 mmol) en acetona (20 ml) se le añade PPh<sub>3</sub> (35 mg, 0.133 mmol). La mezcla resultante, que al principio es de color amarillo intenso se aclara, y transcurrida 1 h empieza a precipitar un sólido. La suspensión se agita durante 8 h. El complejo 13 precipita en el medio de reacción como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (60 mg, 0.073 mmol)

**Rendimiento:** 51%

**Punto de fusión:** 240 °C

**Análisis elemental:**

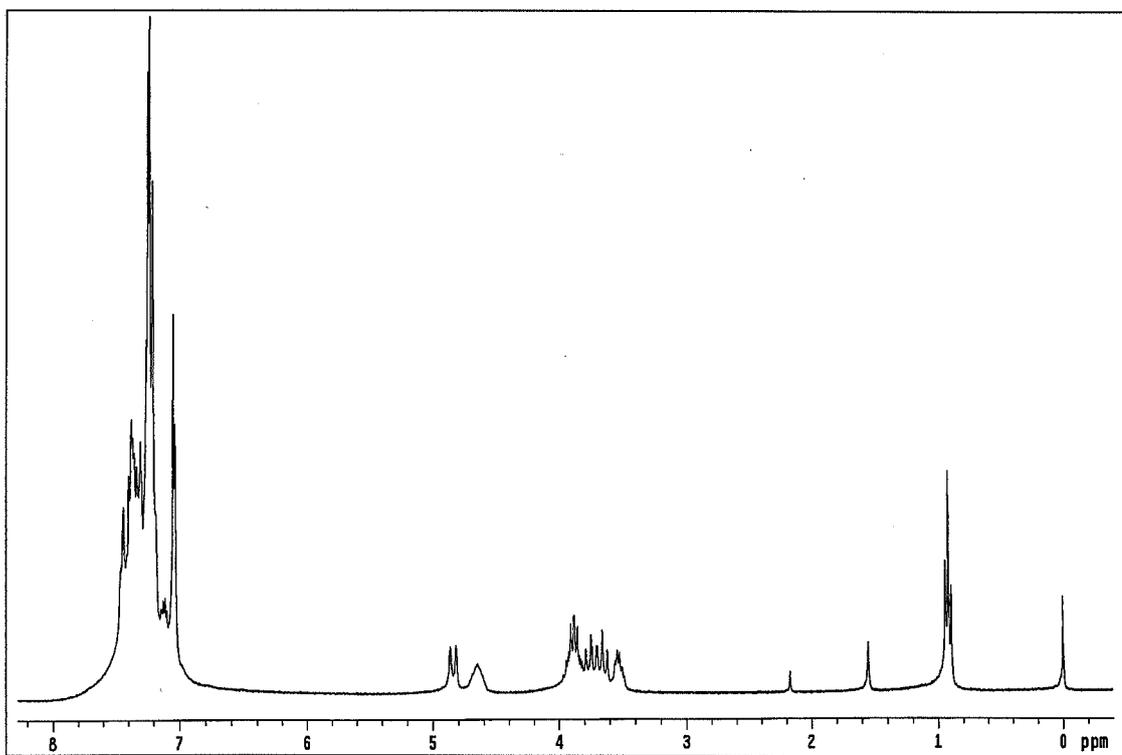
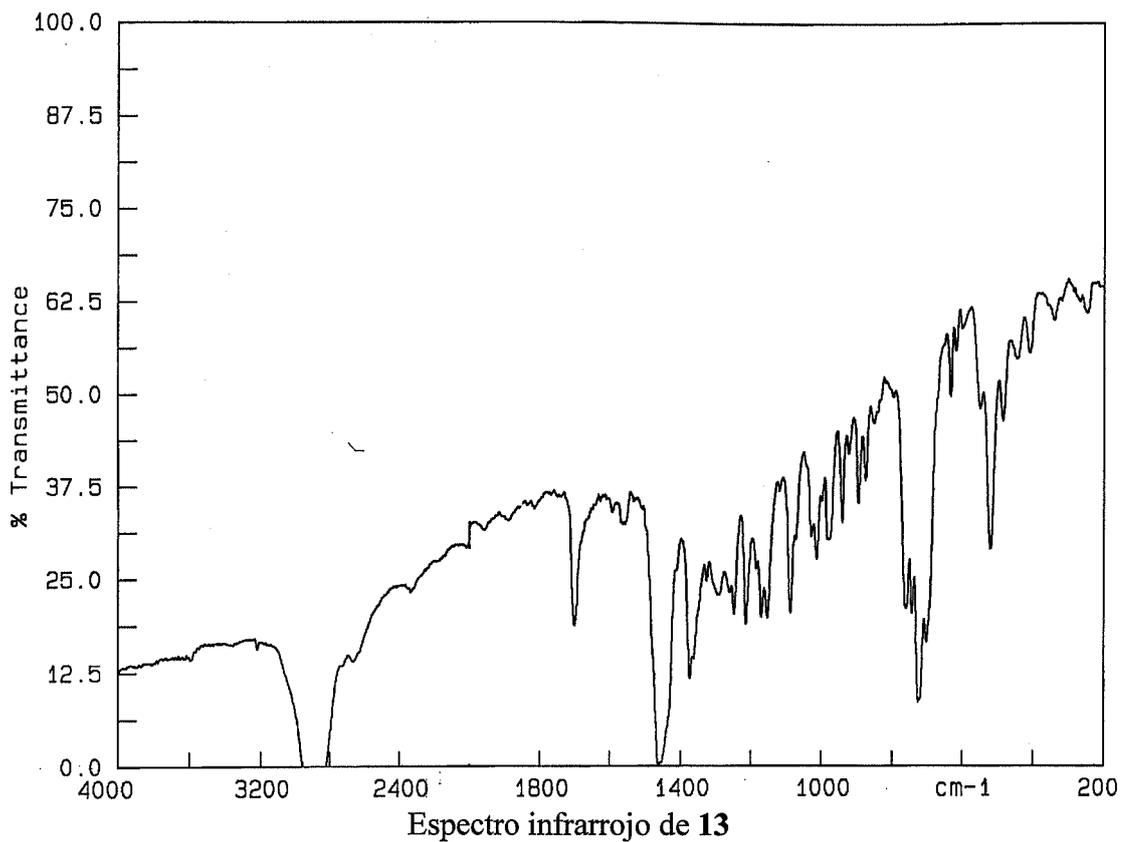
Análisis encontrados:	62.89% C	4.80% H	1.73% N
C <sub>43</sub> H <sub>39</sub> BrNO <sub>2</sub> PPd requiere:	63.05% C	4.78% H	1.71% N

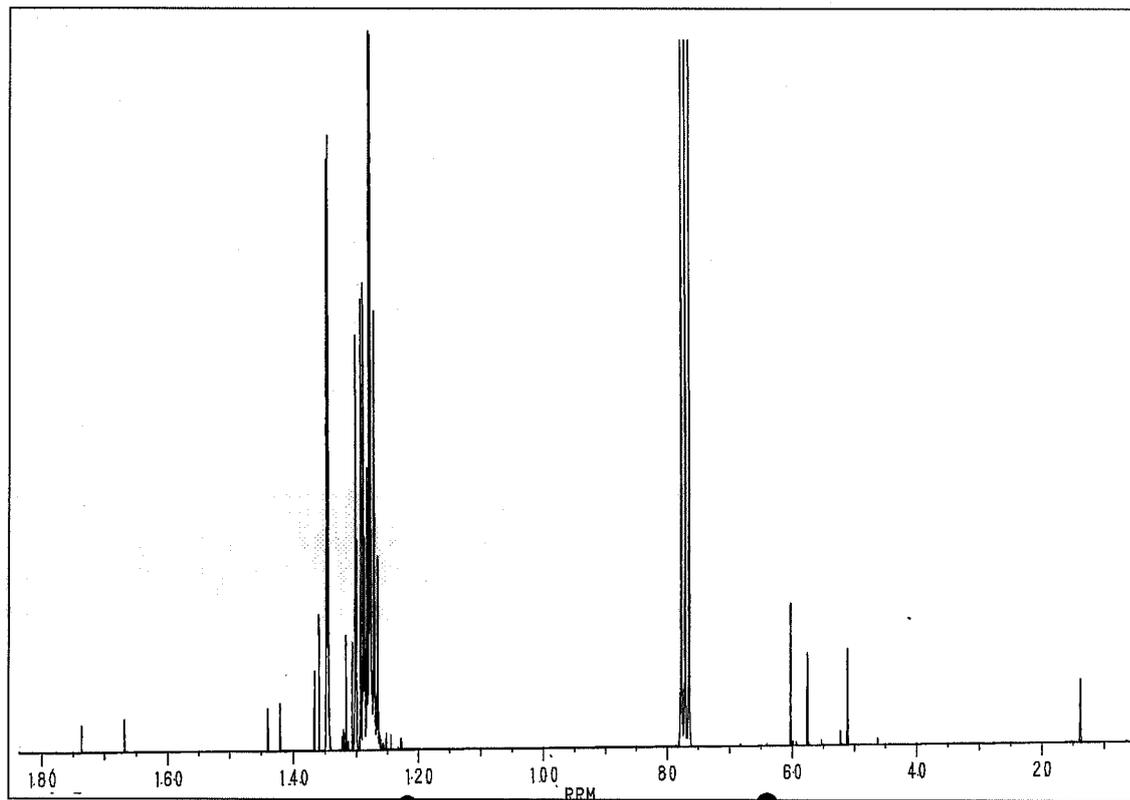
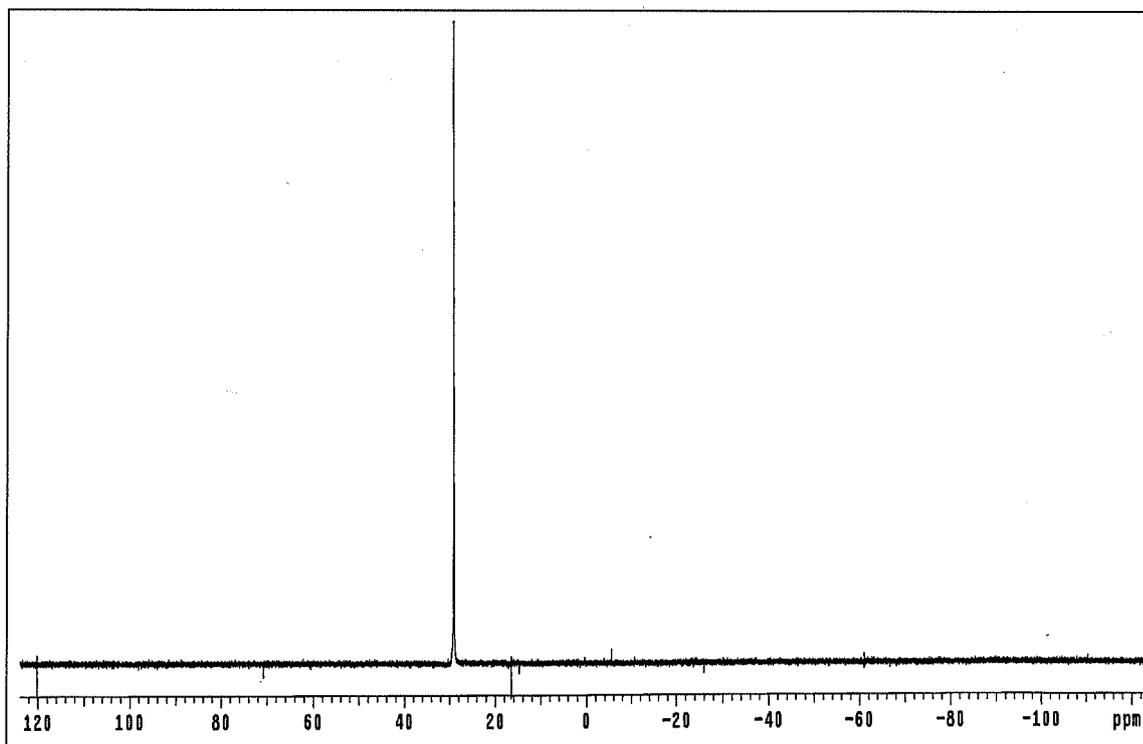
**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3221

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 0.92 (triplete aparente, 3H, Me), 3.53 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.65 (m, 1H, NH), 4.84 (doblete aparente, 1H, CH<sub>2</sub>), 7.03-7.46 (m, 29H, Ph y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

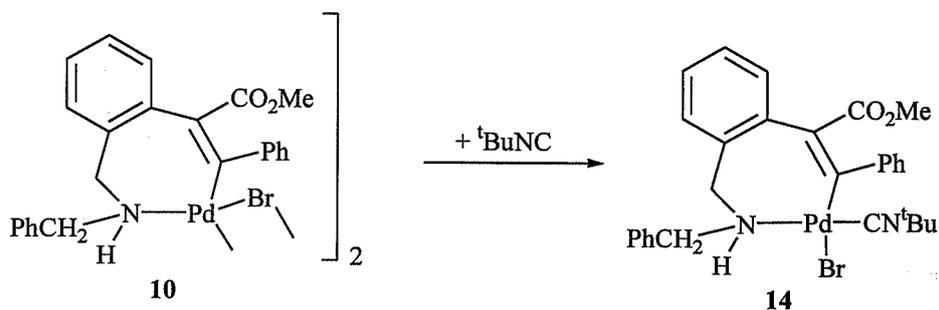
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 13.7 (s, Me), 51.0 (s, CH<sub>2</sub>), 57.5 (s, CH<sub>2</sub>), 60.2 (s, CH<sub>2</sub>), 126.5, (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.0, (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.1 (s, CH, Ph), 127.4 (s, C cuaternario), 127.6 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.7 (s, CH, Ph), 127.8 (d, *o*-CH, PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.8 Hz), 128.3 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.5 (s, C cuaternario), 128.7 (s, CH, Ph), 128.9 (s, CH, Ph), 129.3 (s, CH, Ph), 129.9 (s, CH, Ph), 130.1 (d, *p*-CH, PPh<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz), 131.1 (d, *i*-C, PPh<sub>3</sub>, J<sub>PC</sub> = 50.8 Hz), 134.6 (d, *m*-CH, PPh<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.5 Hz), 135.9, 136.6, 141.9 (s, C cuaternarios), 143.8 (d, C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.6 Hz), 166.7, 173.5 (s, C cuaternarios) ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 29.0 (s) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 13Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de 13

### 3.4.16 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}-2\}\text{Br}(\text{CN}^t\text{Bu})]$ $[\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}]$ (14)



A una disolución del complejo **10** (90 mg, 0.082 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  ${}^t\text{BuNC}$  (13.8 mg, 0.164 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 22 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **14** precipita poco a poco como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (75 mg, 0.11 mmol).

**Rendimiento:** 73%

**Punto de fusión:** 195 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.40 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

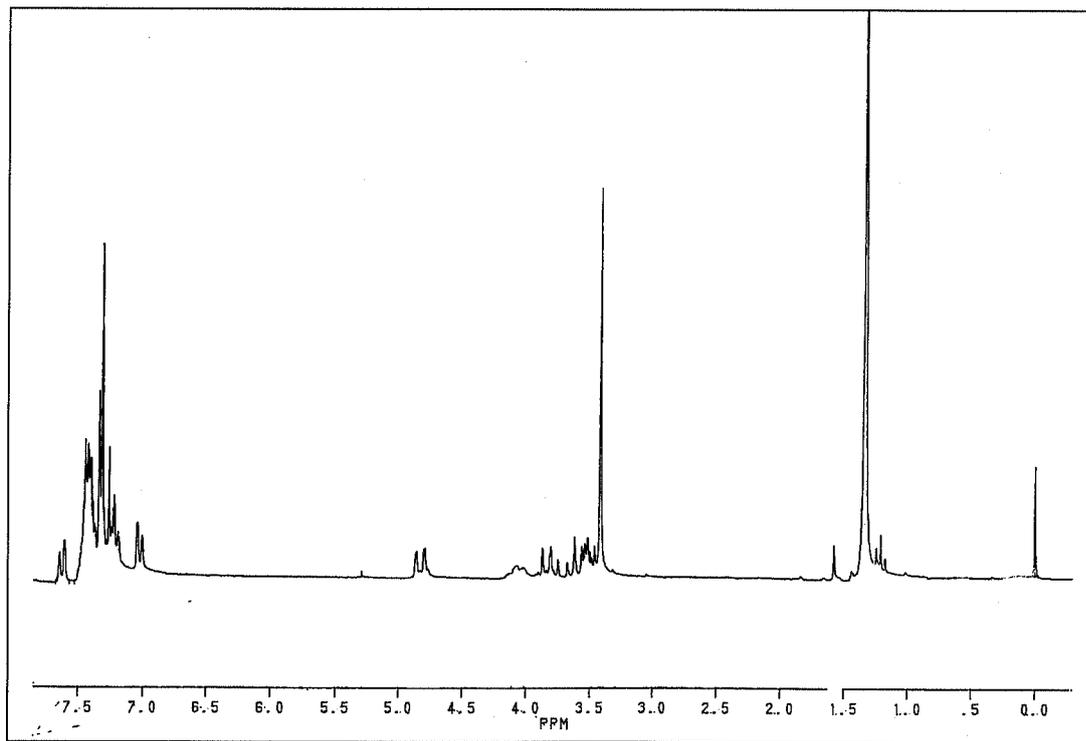
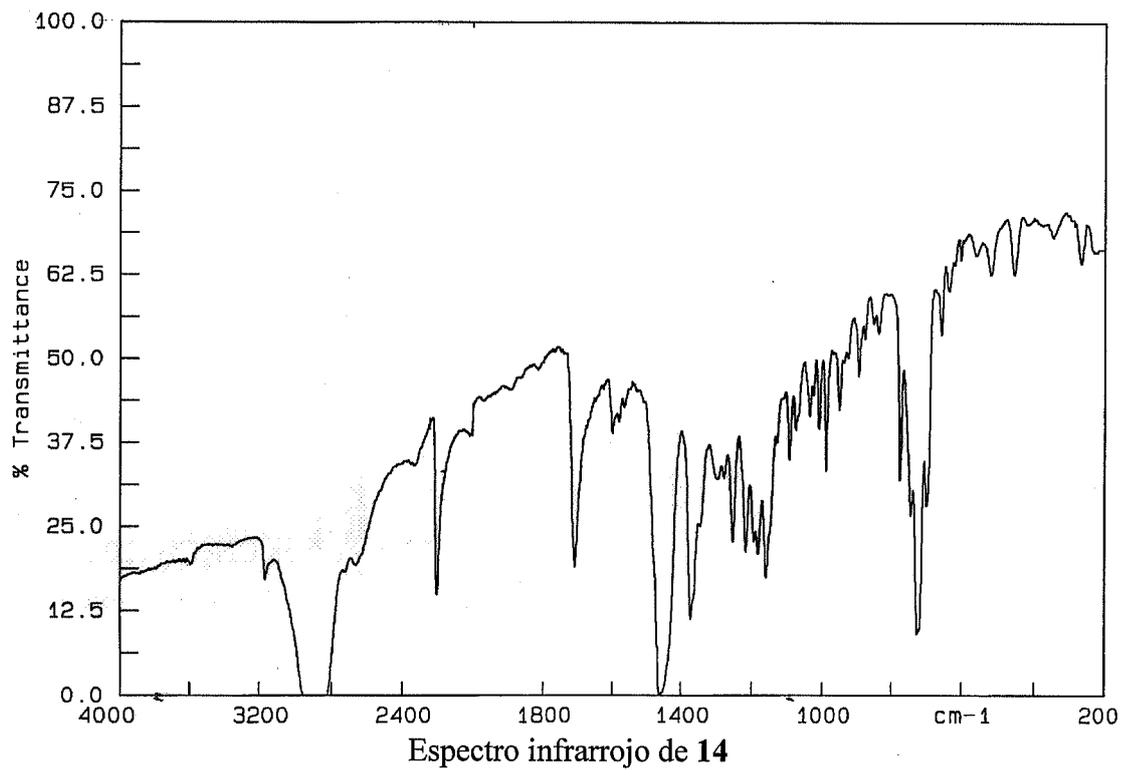
**Análisis elemental:**

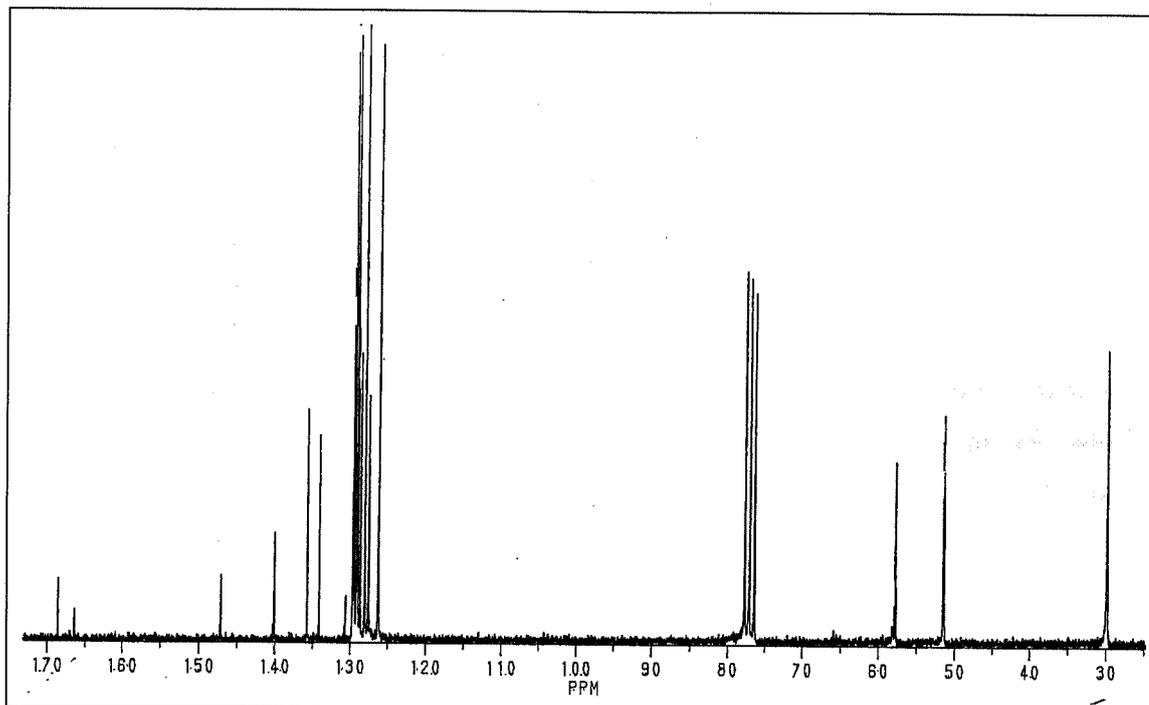
Análisis encontrados:	55.77% C	5.27% H	4.65% N
$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Pd}$ requiere:	55.65% C	4.99% H	4.47% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3166;  $\nu$  (CN) = 2201

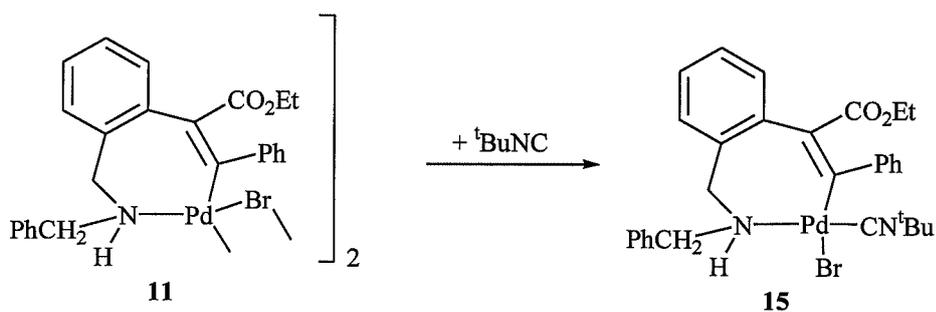
**${}^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.34 (s, 9H,  ${}^t\text{BuNC}$ ), 3.42 (s, 3H, OMe), 3.50 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.07 (m, 1H, NH), 4.83 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.02 (doblete aparente, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.20-7.48 (m, 12h, Ph y  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.62 (doblete aparente, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

**${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 29.8 (s, 3Me del  ${}^t\text{BuNC}$ ), 51.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 51.4 (s, Me), 57.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 57.8 [s,  $\text{NC}(\text{Me})_3$ ], 126.1, 126.2, 127.5, 128.0, 128.6, 128.9, 129.1, 129.4, 129.6, 129.7 (s, C,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 130.5, 134.1, 135.7, 140.0, 147.0, 166.3, 168.5 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 14

### 3.4.17 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}-2\}\text{Br}(\text{CN}^t\text{Bu})]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (15)



A una disolución del complejo **11** (100 mg, 0.09 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $^t\text{BuNC}$  (15 mg, 0.18 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 24 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **15** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (60 mg, 0.09 mmol).

**Rendimiento:** 53%

**Punto de fusión:** 188 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

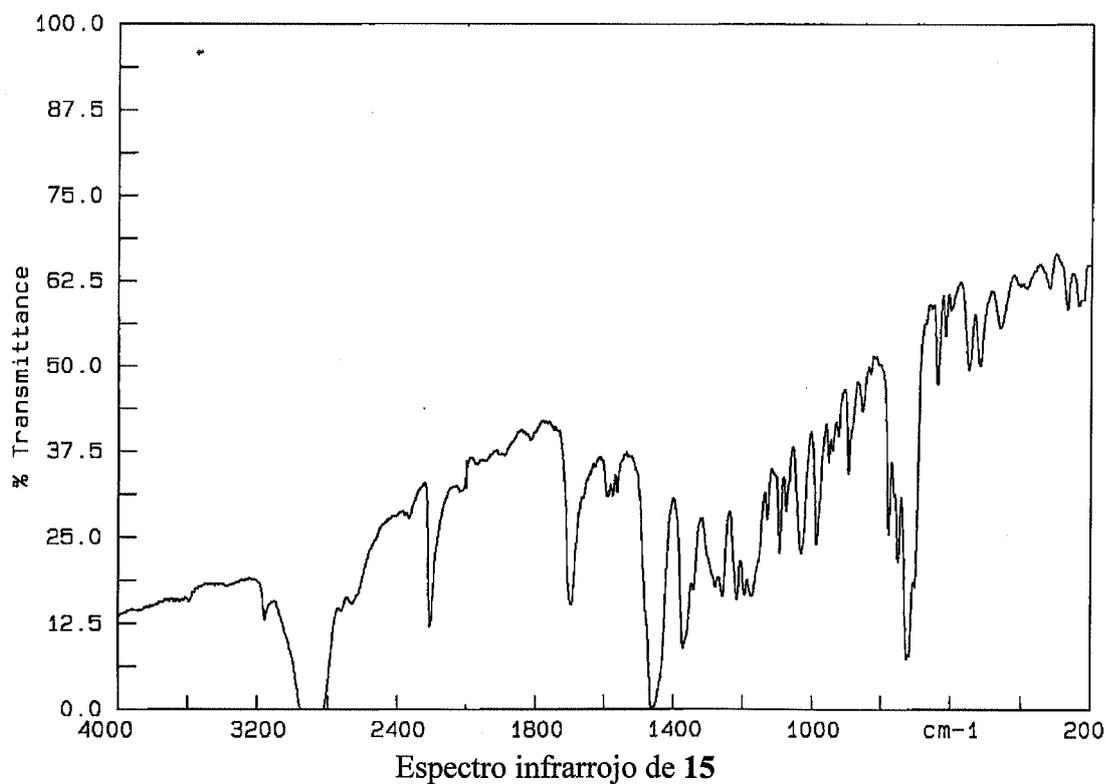
**Análisis elemental:**

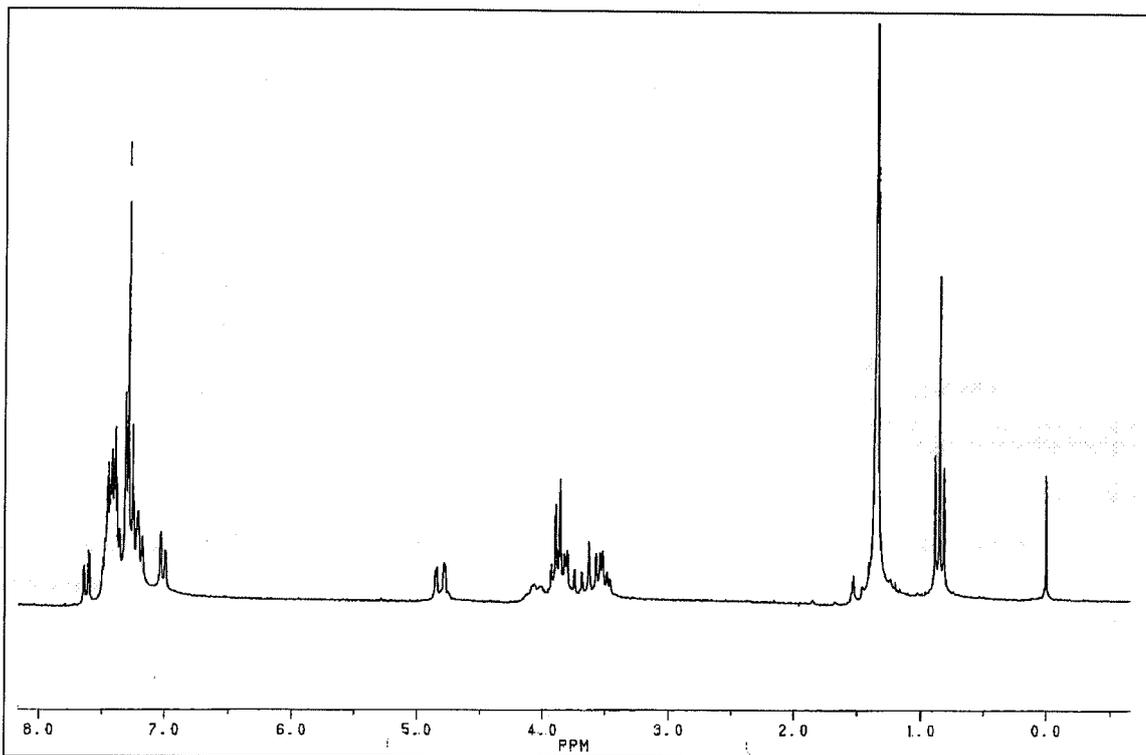
Análisis encontrados:	56.85% C	4.98% H	4.27% N
$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Pd}$ requiere:	56.31% C	5.20% H	4.38% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3156;  $\nu$  (CN) = 2211

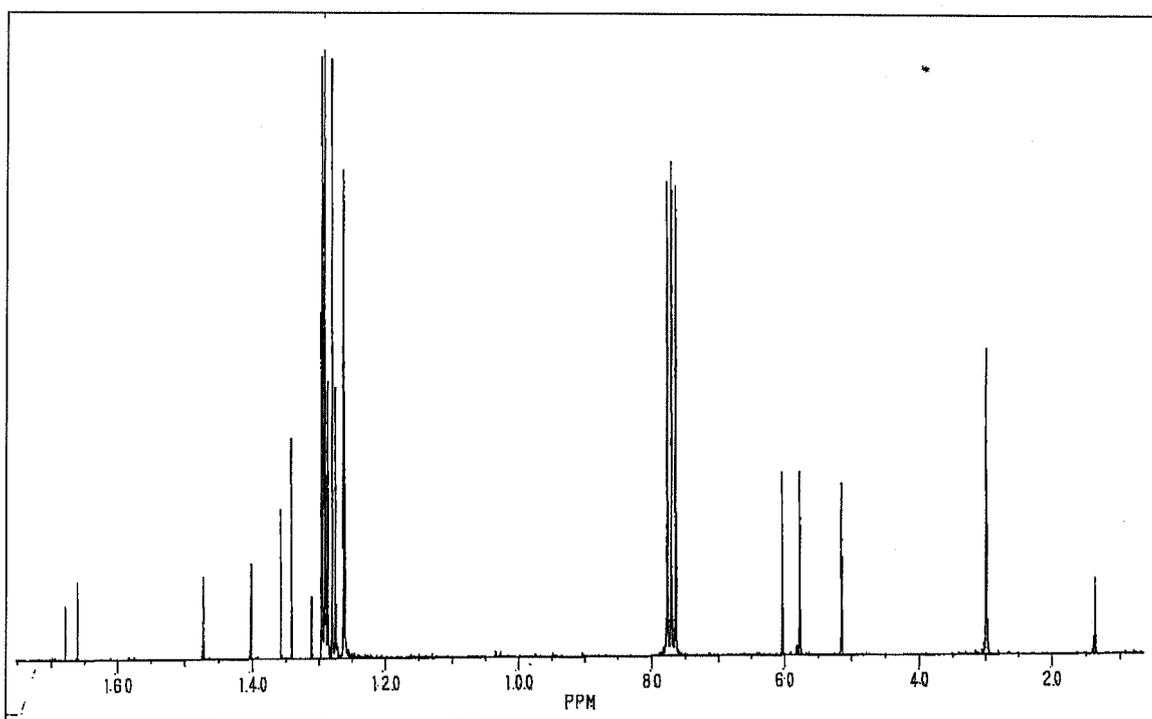
**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 0.85 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ ), 1.35 (s, 9H,  $^t\text{BuNC}$ ), 3.46-3.93 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ), 4.07 (m, 1H, NH), 4.80 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.01 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$ ), 7.18-7.47 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 7.62 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 13.6 (s, Me), 29.8 (s, 3Me del  $^t\text{BuNC}$ ), 51.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 51.4, 57.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 57.7 (s, C,  $\text{CN}(\text{Me})_3$ ), 60.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 126.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.2 (s, CH, Ph), 127.4 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.9 (s, CH, Ph), 128.6, 128.9 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129.1, 129.4, 129.5, 129.6 (s, CH, Ph), 131.0, 134.1, 135.7, 140.1, 147.2, 166.1, 167.8 (s, C cuaternarios) ppm



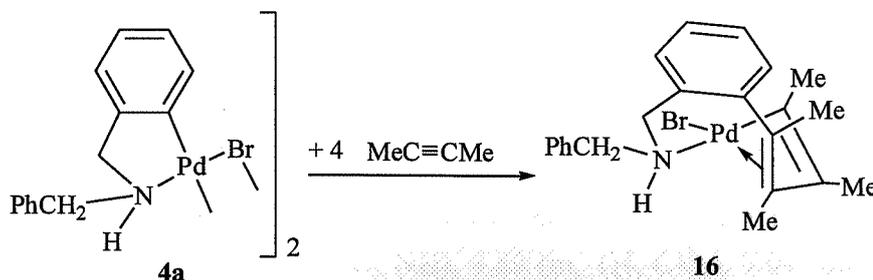


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 15



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 15

### 3.4.18 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Me}$ ] (**16**)



A una suspensión del complejo **4a** (400 mg, 0.523 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$  (300  $\mu\text{l}$ , 3.82 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 8 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-pentano (25 ml) determina la precipitación del complejo **16** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (306 mg, 0.624 mmol).

**Rendimiento:** 60%

**Punto de fusión:** 154-156 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $7.80 \times 10^{-4}$  M)

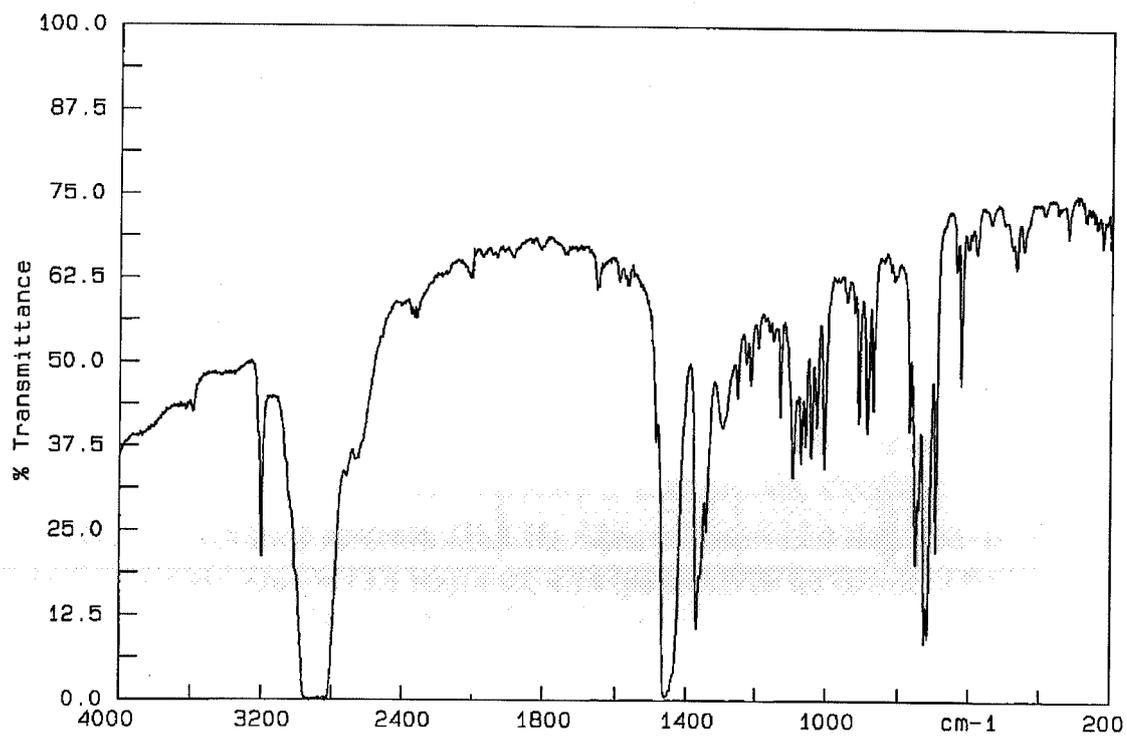
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	53.69% C	5.38% H	2.75% N
$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BrNPd}$ requiere:	53.84% C	5.34% H	2.85% N

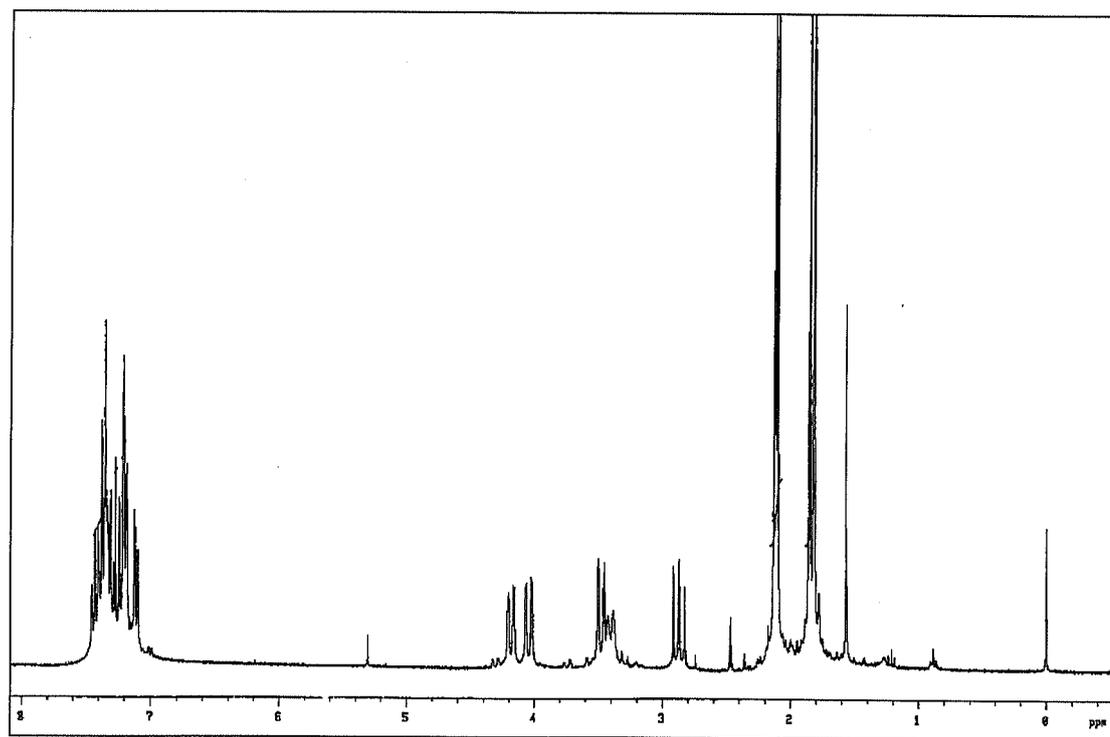
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3202$

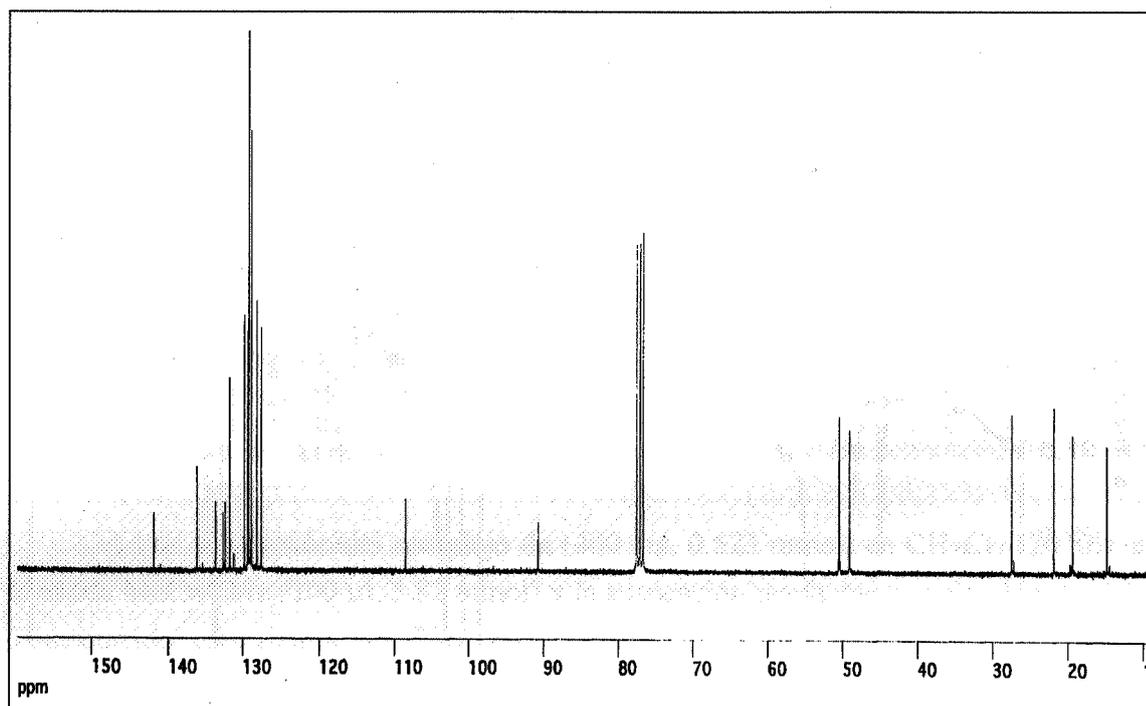
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.81 (s, 3H, Me), 1.85 (s, 3H, Me), 2.10 (s, 3H, Me), 2.12 (s, 3H, Me), 2.87, 4.04 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{BX}} = 2.0$  Hz), 3.40 (m, 1H, NH), 3.47, 4.18 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 13.0$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 3.0$  Hz,  $^3J_{\text{BX}} = 2.0$  Hz), 7.10-7.45 (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 14.8 (s, Me), 19.3 (s, Me), 21.8 (s, Me), 27.4 (s, Me), 49.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 50.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 90.7, 108.4, 132.3, 132.6, 133.6, 136.1, 141.9 (s, 7C cuaternarios), 127.5, 128.0 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.8, 129.1 (s, *o*-CH y *m*-CH, Ph), 129.3, 129.7, 131.7 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

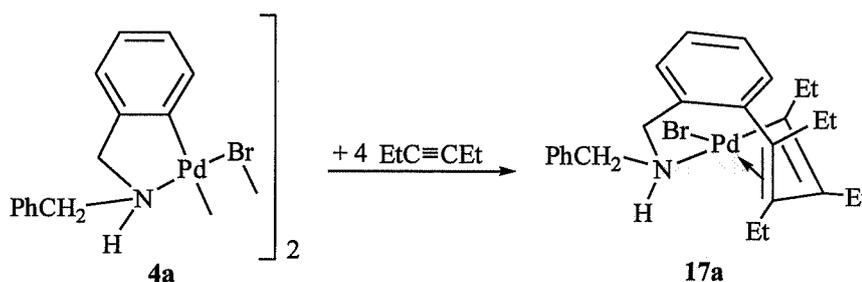


Espectro infrarrojo de 16

Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 16

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 16

### 3.4.19 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Et}$ ] (17a)



A una suspensión del complejo **4a** (200 mg, 0.261 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  (180  $\mu\text{l}$ , 1.57 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **17a** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (165 mg, 0.302 mmol).

**Rendimiento:** 58%

**Punto de fusión:** 145 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.90 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

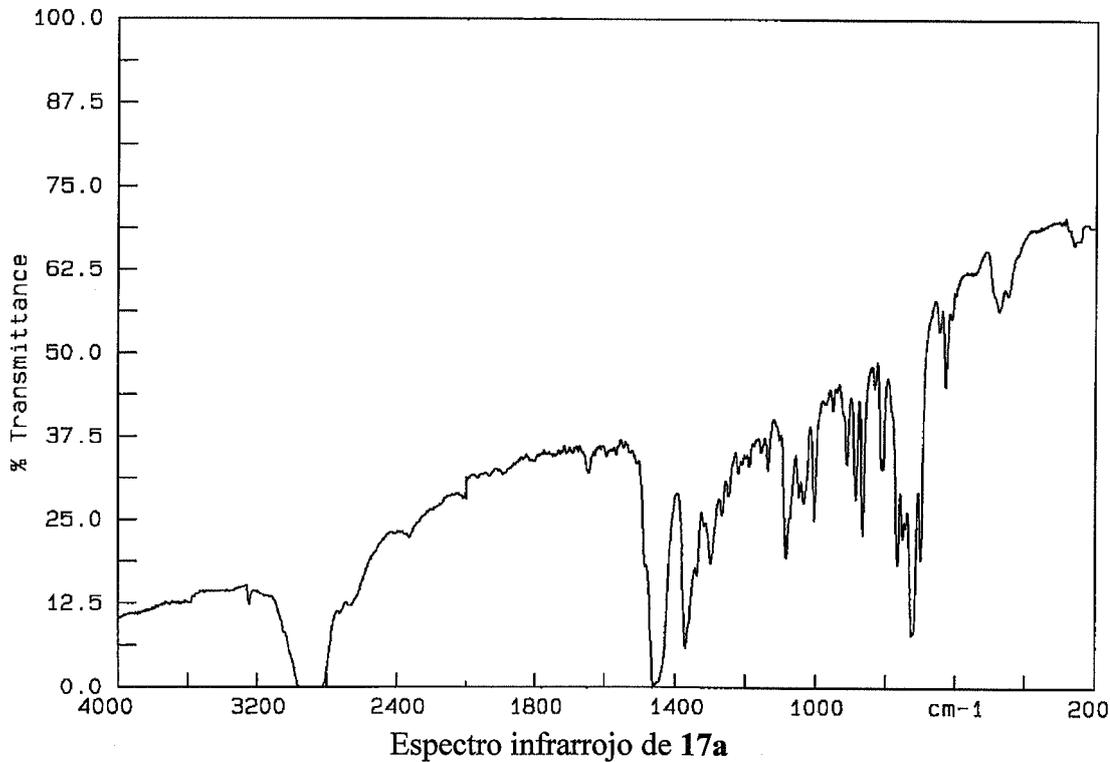
**Análisis elemental:**

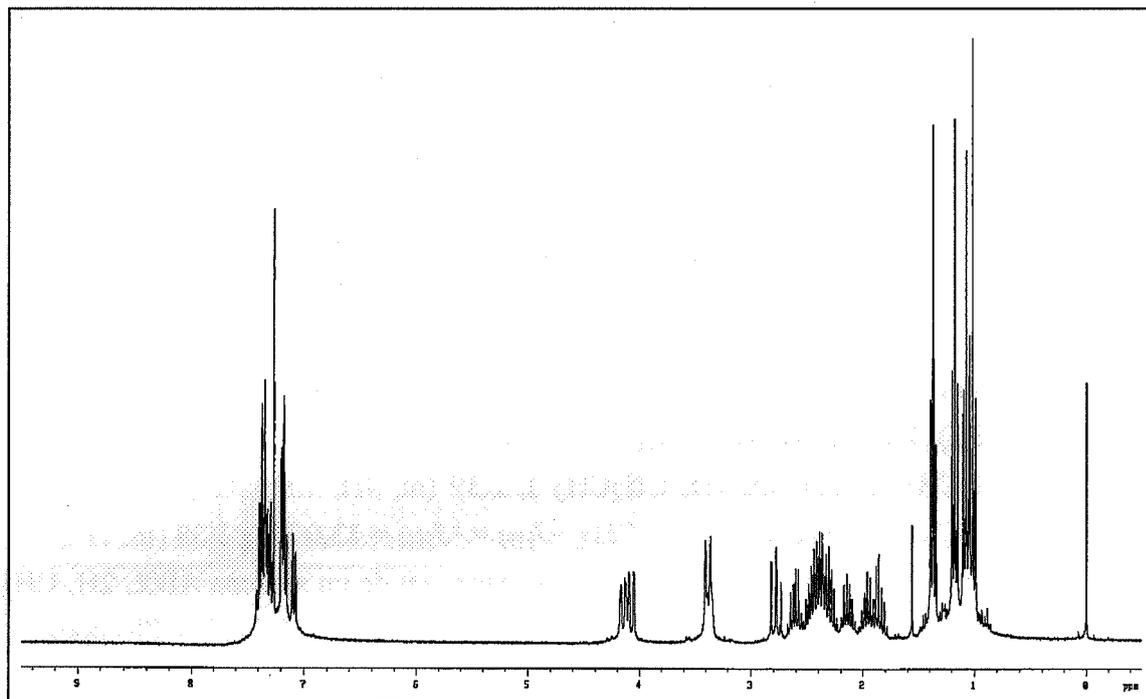
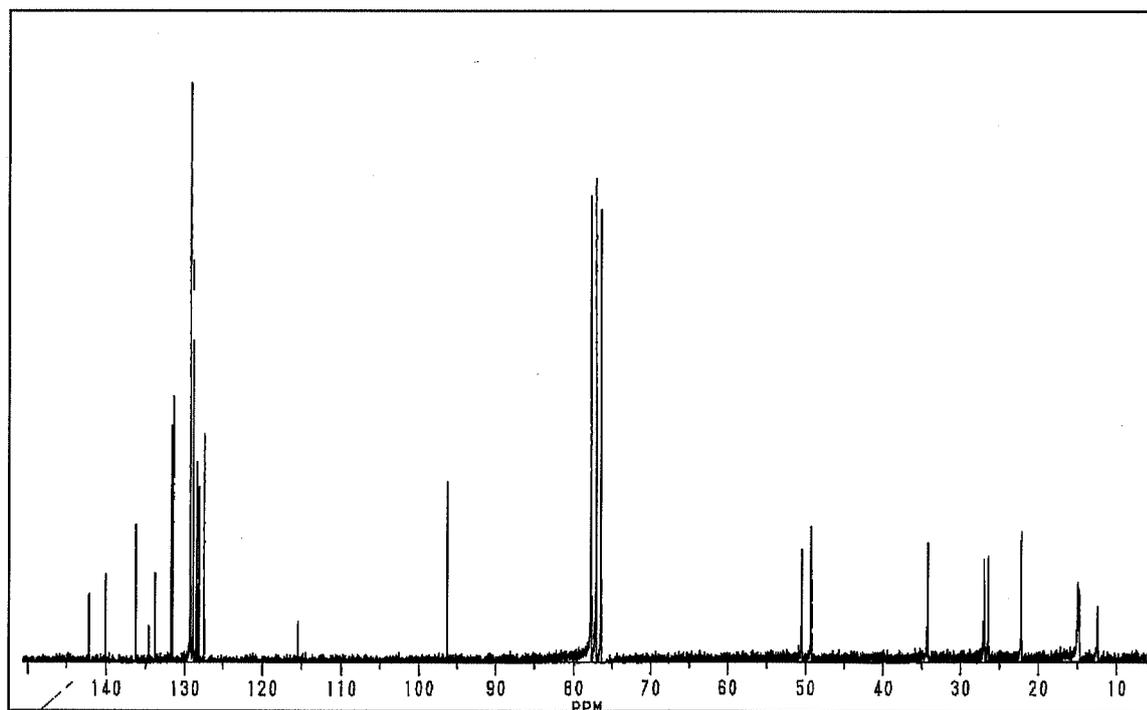
Análisis encontrados:	56.92% C	6.34% H	2.61% N
$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BrNPd}$ requiere:	57.10% C	6.27% H	2.56% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3245

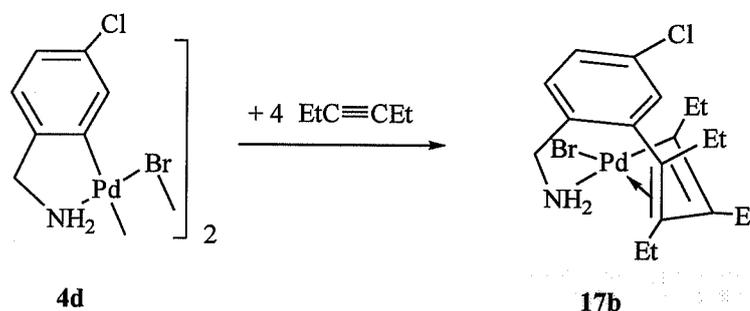
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.01 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.07 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.17 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.37 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.14 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.39 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.60 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.77 (triplete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 3.38 (m, 1H, NH), 3.38 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$ ), 4.07, 4.14 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 3.0 \text{ Hz}$ ), 7.07-7.46 (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 12.4 (s, Me), 14.6 (s, Me), 14.7 (s, Me), 14.9 (s, Me), 22.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 34.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 49.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 50.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 96.2, 115.3 (s, C cuaternarios), 127.4, 128.0, 128.3, 128.8, 129.1, 131.4, 131.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 133.0, 134.7, 136.2, 139.9, 142.0 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 17aEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 17a

### 3.4.20 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,Cl-5}\}\text{Br}] [\text{R} = \text{Et}]$ (**17b**)



A una suspensión del complejo **4d** (150 mg, 0.230 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  (210  $\mu\text{l}$ , 1.85 mmol) y la suspensión resultante se agita a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano/pentano (1:1, 25 ml). El complejo **17b** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (121 mg, 0.246 mmol).

**Rendimiento:** 53%

**Punto de fusión:** 145-148 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.10 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	46.68% C	5.52% H	2.88% N
$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrClNPd}$ requiere:	46.46% C	5.54% H	2.85% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3128, 3203, 3295$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.00 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.12 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.14 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.31 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.52 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 1.73 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.91 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.35 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.62 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.72 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.79 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (triplete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.11 (d, 1H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz), 7.17 (d, 1H3,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 7.24 (dd, 1H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz) ppm.

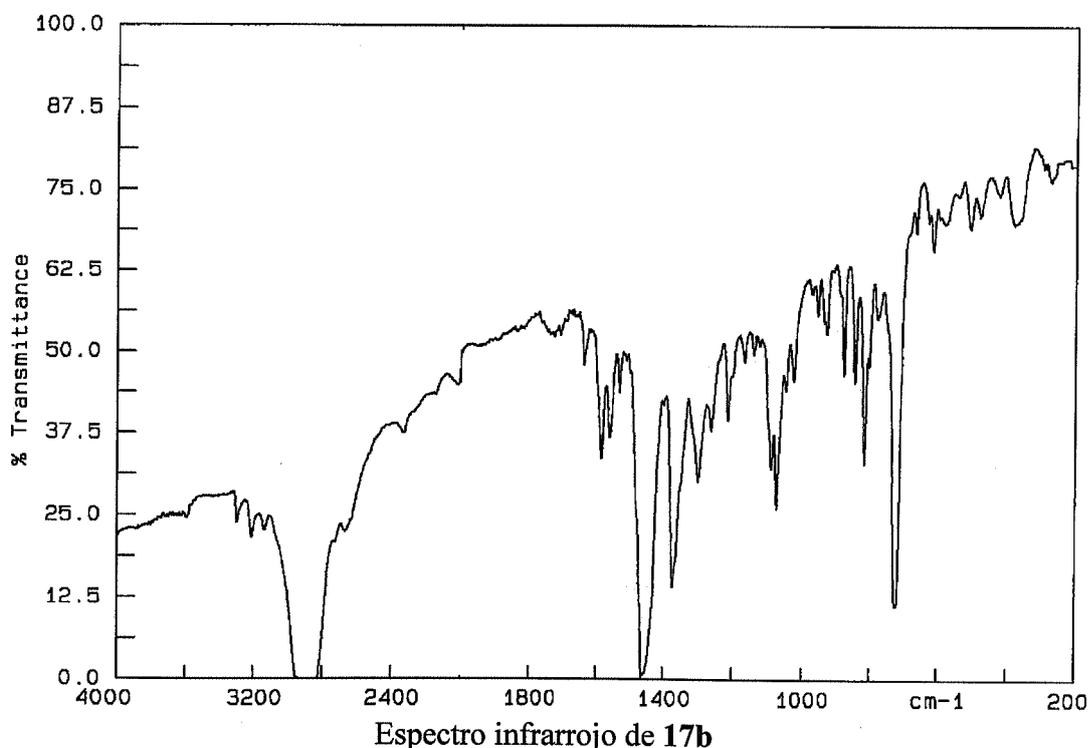
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 12.4 (s, Me), 14.6 (s, 2C, Me), 14.8 (s, Me), 22.3, 26.1, 26.8, 34.2, 46.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 96.1, 114.1 (s, C cuaternarios), 127.6, 130.7, 131.3 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 133.5, 134.0, 135.0, 141.5, 142.5 (s, C cuaternarios) ppm.

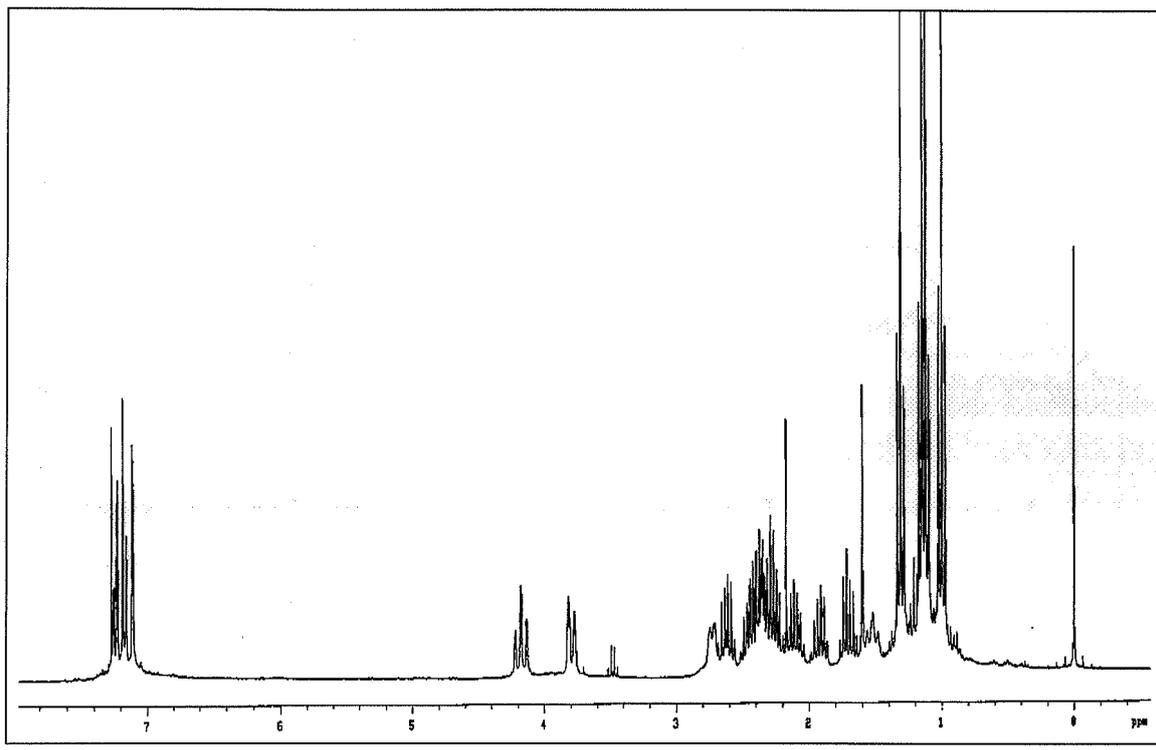
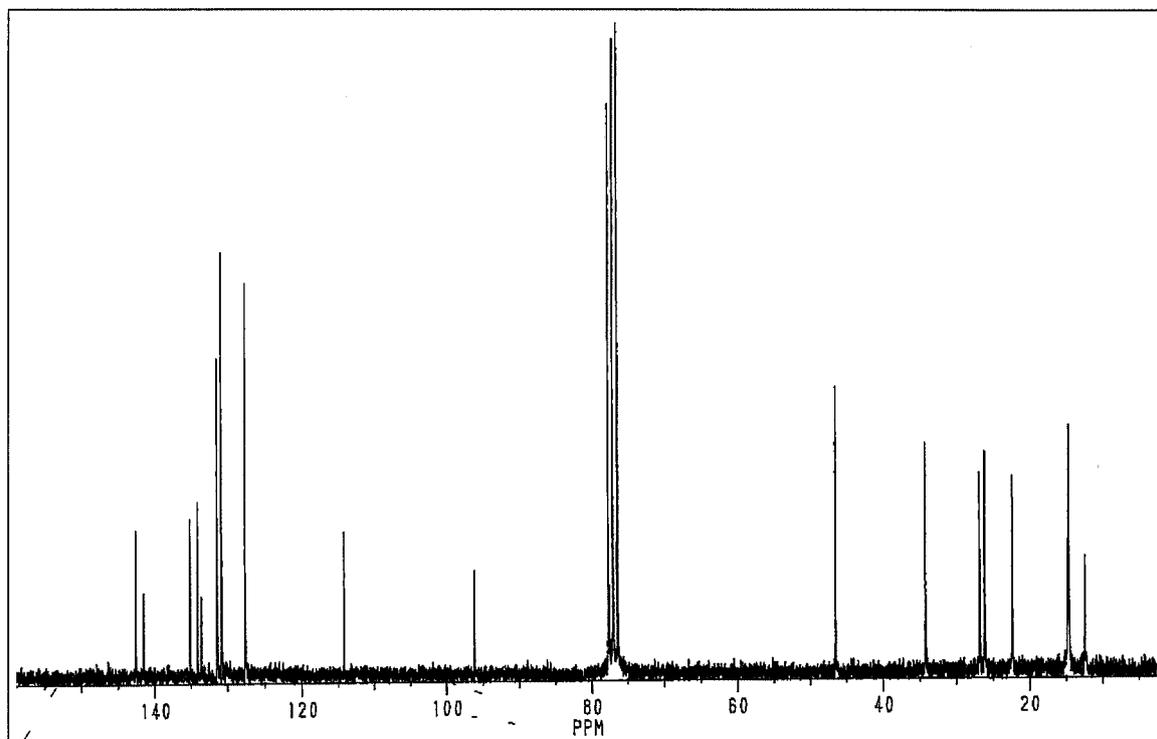
### Determinación de la estructura cristalina de 17b.

Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión de éter-etílico a través de una disolución saturada de **17b** en acetona. Un prisma amarillo pálido de dimensiones 0.68 x 0.54 x 0.48 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 91 reflexiones centradas con precisión ( $7.5^\circ < 2\theta < 20.2^\circ$ ). Se recogieron un total de 6623 reflexiones en la región  $6.0^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), de las cuales 3371 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0195$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.963 y 0.700). La estructura se resolvió por el método directo y se refinó basándose en  $F^2$  (programa SHELXL). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

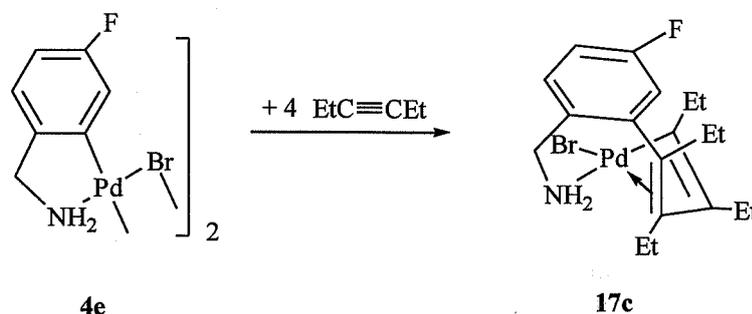
El R1 final es de 0.0233 para 3195 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 212 parámetros, siendo WR2 0.0619 para el total de las reflexiones.

El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y a y b son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 0.444$ , máximo  $\Delta\rho = -0.913 \text{ e\AA}^{-3}$ .



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 17bEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 17b

### 3.4.21 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}] [\text{R} = \text{Et}]$ (17c)



A una suspensión del complejo **4e** (300 mg, 0.483 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  (550  $\mu\text{l}$ , 4.80 mmol) y la suspensión resultante se agita a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade una mezcla de n-hexano/pentano (1:1, 25 ml). El complejo **17c** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (221 mg, 0.465 mmol).

**Rendimiento:** 48%

**Punto de fusión:** 141-142 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.70 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

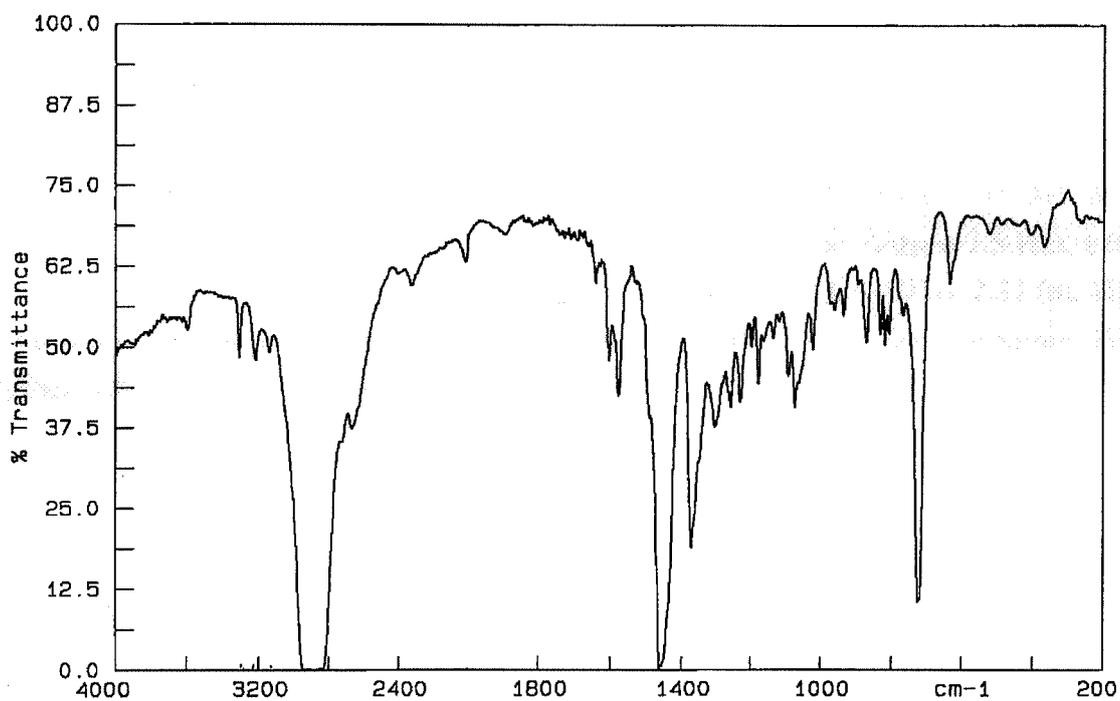
Análisis encontrados:	48.09% C	5.87% H	2.99% N
$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrFNPd}$ requiere:	48.06% C	5.73% H	2.95% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3128, 3210, 3300$

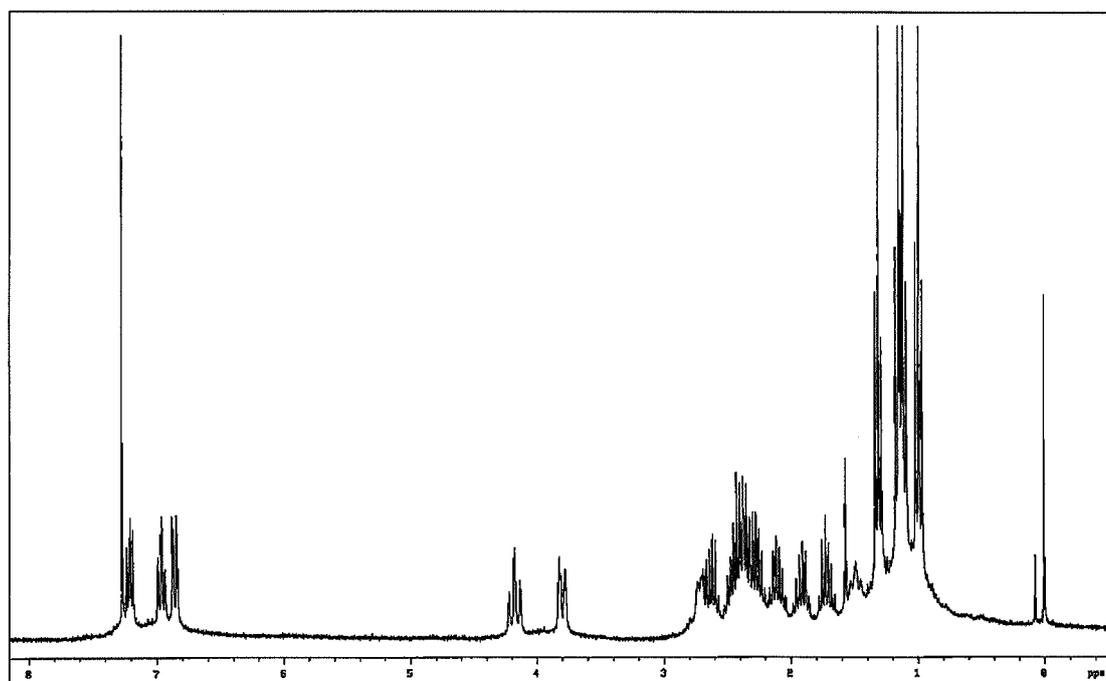
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 0.99 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.11 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.14 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.31 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.52 (triplete aparente, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 1.73 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.90 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.34 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.61 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.72 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.80 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (triplete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$ ), 6.86 (dd, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 9.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ ), 6.96 (dt, 1H, H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz} = ^3J_{\text{HF}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ ), 7.21 (dd, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HF}} = 6 \text{ Hz}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 12.3 (s, Me), 14.6 (s, 2C, Me), 14.7 (s, Me), 22.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 33.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 46.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 95.9 (s, C cuaternario), 114.3 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 21 \text{ Hz}$ ), 114.3 (d, C, cuaternario,  $^4J_{\text{CF}} = 1.5 \text{ Hz}$ ), 117.8 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^2J_{\text{FC}} = 21 \text{ Hz}$ ), 131.6 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{FC}} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 132.4 (d,

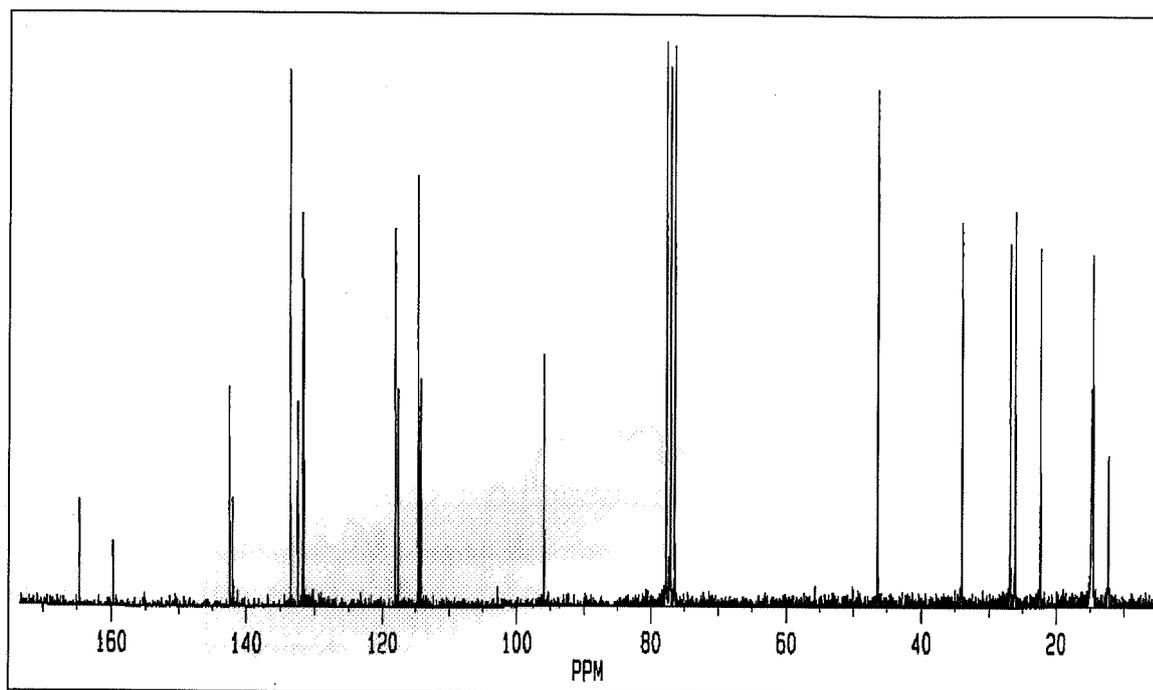
C cuaternario,  $^3J_{FC} = 3.0$  Hz), 133.4, 141.9, 142.3 (s, C cuaternario), 162.1 (d, *i*-C,  $J_{FC} = 247$  Hz) ppm.



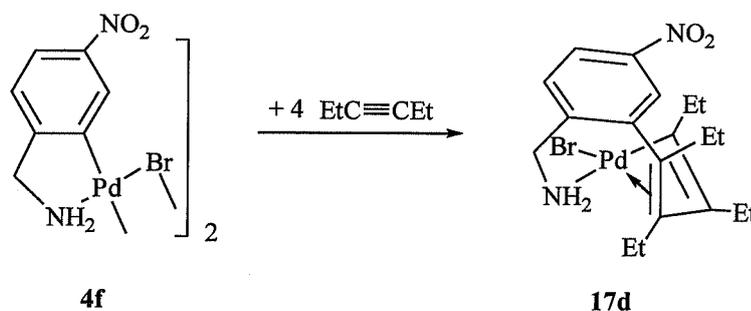
Espectro infrarrojo de 17c



Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 17c

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **17c**

### 3.4.22 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,NO}_2\text{-5}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Et}$ ] (**17d**)



A una suspensión del complejo **4f** (180 mg, 0.267 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) se le añade  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  (160  $\mu\text{l}$ , 1.40 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 6 h a 100  $^\circ\text{C}$ . Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **17d** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (40 mg, 0.08 mmol). El complejo **17d** se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter etílico}$ .

**Rendimiento:** 15%

**Punto de fusión:** 216 °C (desc.)

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.80 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	45.45% C	5.60% H	5.44% N
C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pd requiere:	45.48% C	5.42% H	5.58% N

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3132, 3209, 3300

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 1.04 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.11 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.16 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.32 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub>), 1.96 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.31 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.43 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.65 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.84 (doblete aparente, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.96 (dt, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$ ), 4.28 (dt, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 7.45 (d, 1H, H3, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 8.00 (d, 1H, H6, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$ ), 8.12 (dd, 1H, H4, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$ ) ppm.

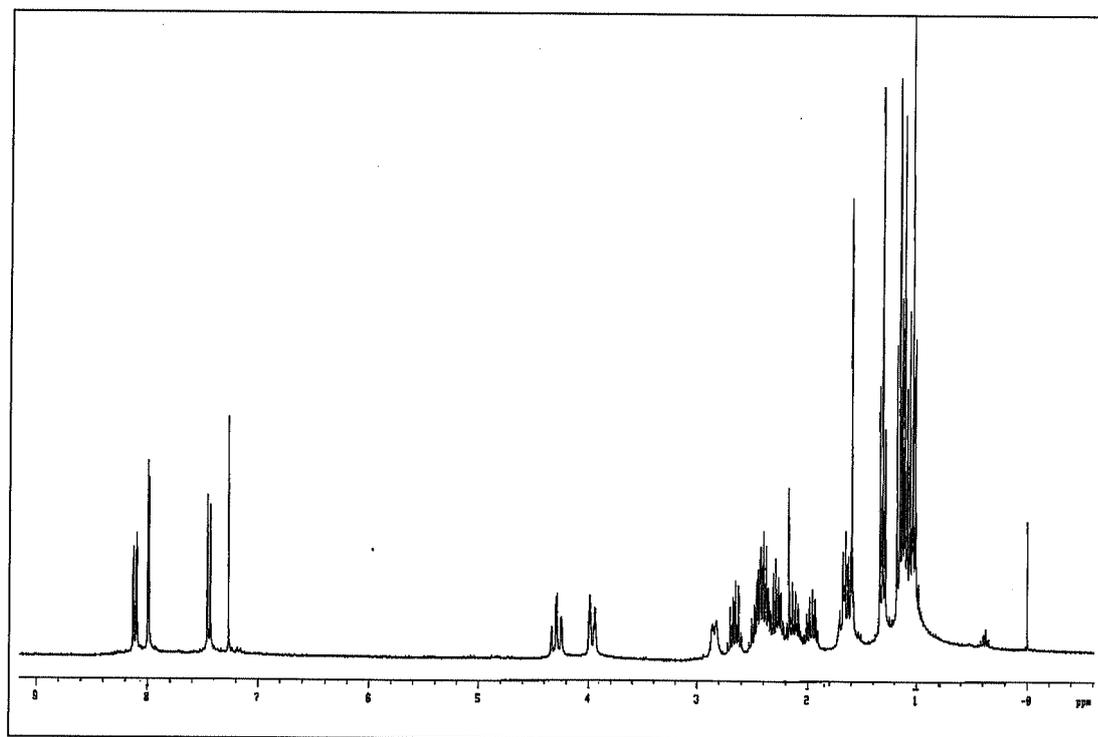
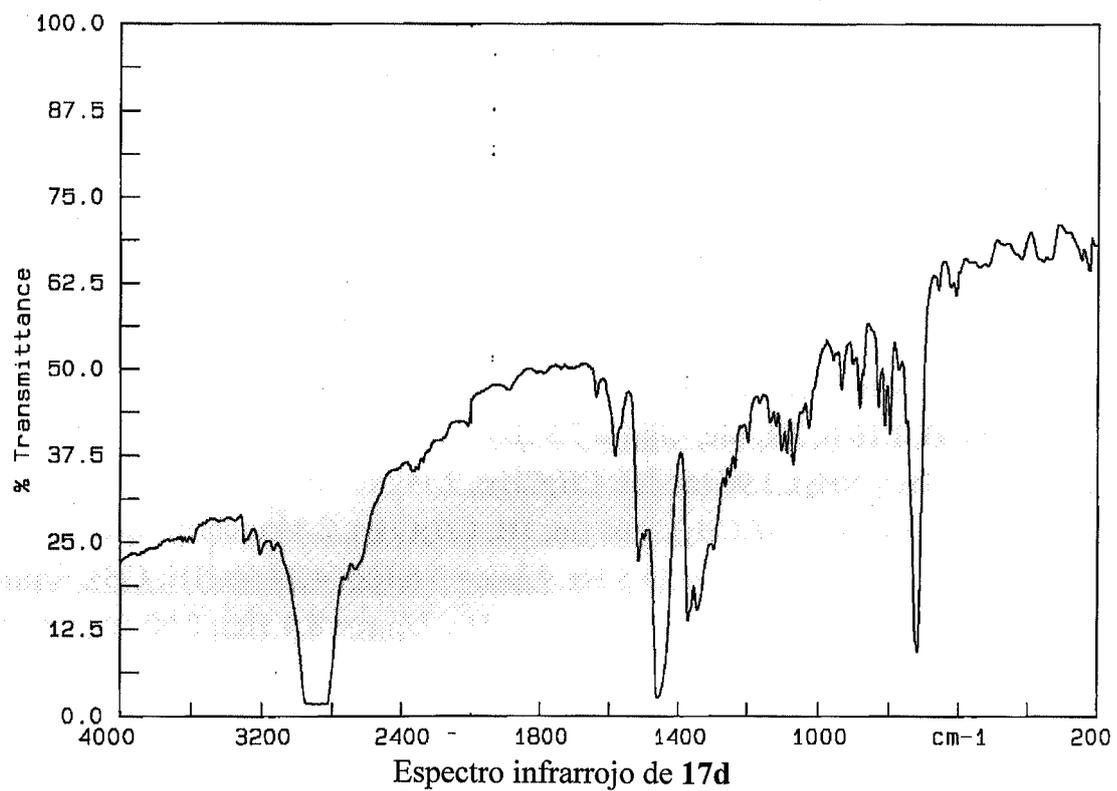
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 12.5, 14.5, 14.7, 14.8 (s, Me), 22.5, 26.5, 27.0, 34.1, 46.7 (s, CH<sub>2</sub>), 96.6, 112.6 (s, C cuaternarios), 122.3, 125.9, 131.3 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.6, 141.6, 143.0, 143.5, 147.8 (s, C cuaternarios) ppm.

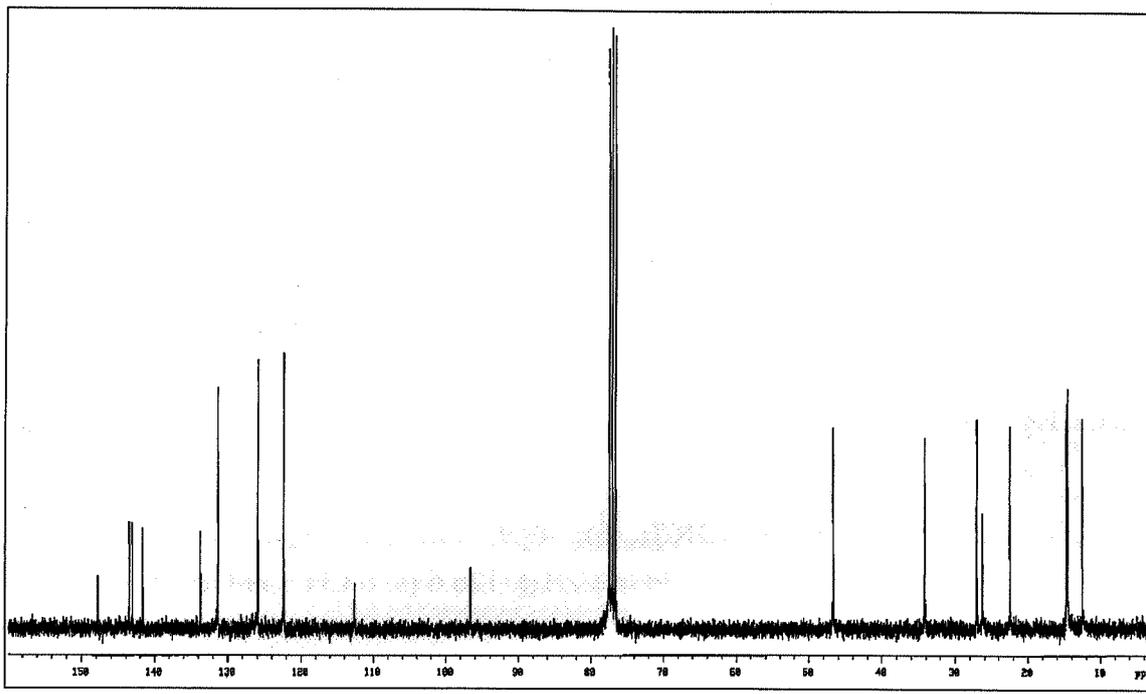
**Determinación de la estructura cristalina de 17d**

Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión de éter-etílico a través de una disolución saturada de **17d** en CHCl<sub>3</sub>. Un prisma amarillo de dimensiones 0.74 x 0.36 x 0.11 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractor de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 67 reflexiones centradas con precisión ( $13.98^\circ < 2\theta < 24.98^\circ$ ). Se recogieron un total de 4404 reflexiones en la región  $6.02^\circ < 2\theta < 50.00^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), de las cuales 3518 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0151$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.640 y 0.970). La estructura se resolvió por el método del átomo pesado y se refinó basándose en F<sup>2</sup> (programa SHELXL). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

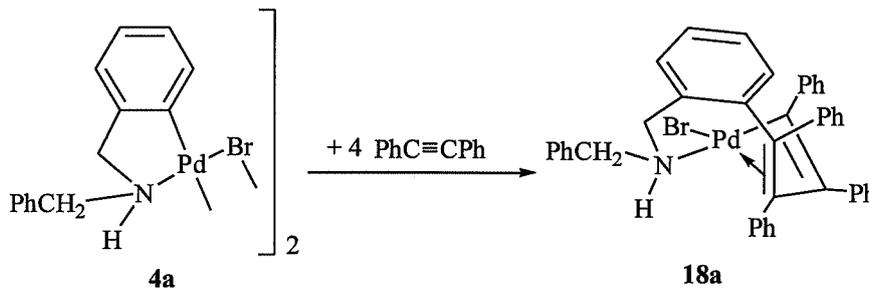
El R1 final es de 0.0272 para 2851 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 234 parámetros, siendo WR2 0.0412 para el total de las reflexiones.

El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y a y b son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 0.333$ , máximo  $\Delta\rho = -0.372 \text{ e\AA}^{-3}$ .



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **17d**

### 3.4.23 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Ph}$ ]. (**18a**)



A una suspensión del complejo **4a** (100 mg, 0.131 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 ml) se le añade  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  (187 mg, 1.04 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 12 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **18a** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (130 mg, 0.176 mmol).

**Rendimiento:** 67%

**Punto de fusión:** 175-176 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.68 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

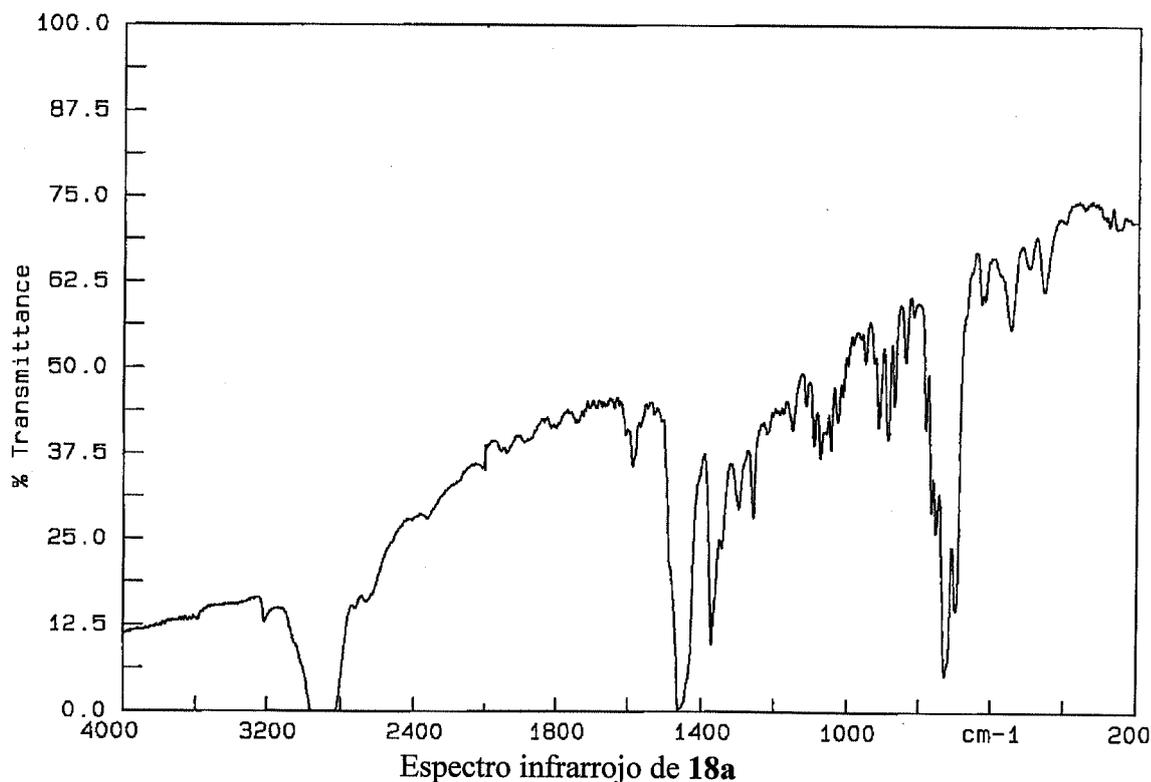
**Análisis elemental:**

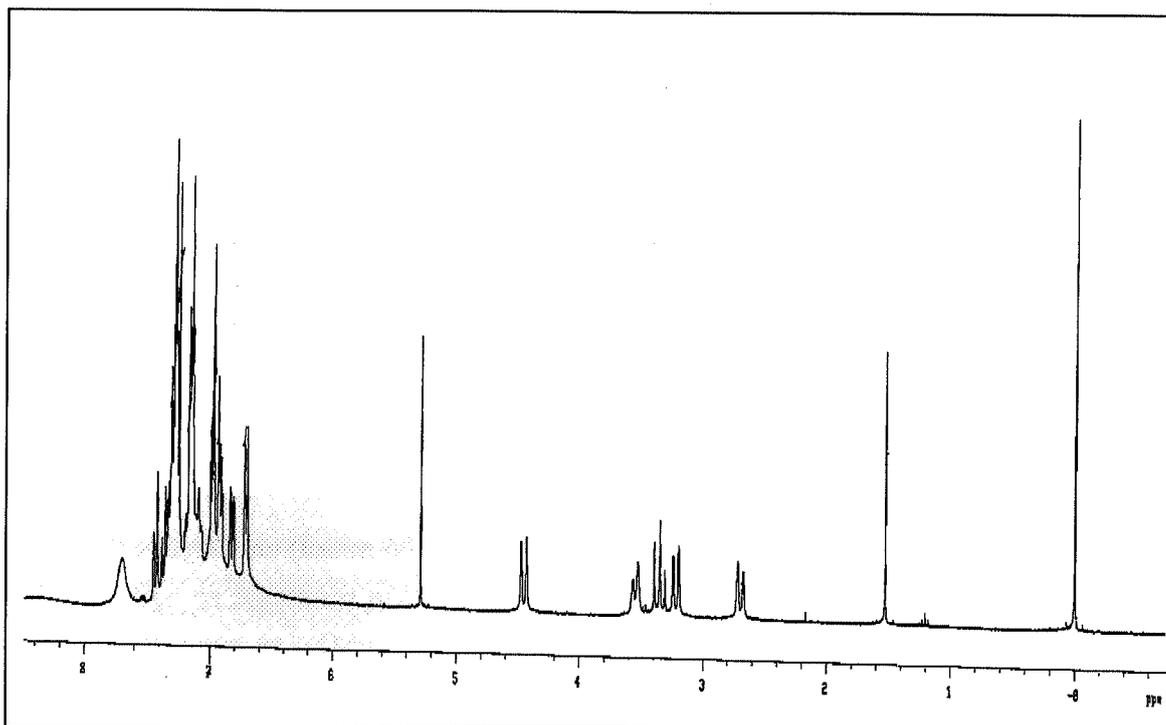
Análisis encontrados:	67.97% C	4.53% H	2.02% N
$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{BrNPd}$ requiere:	68.25% C	4.64% H	1.89% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3215

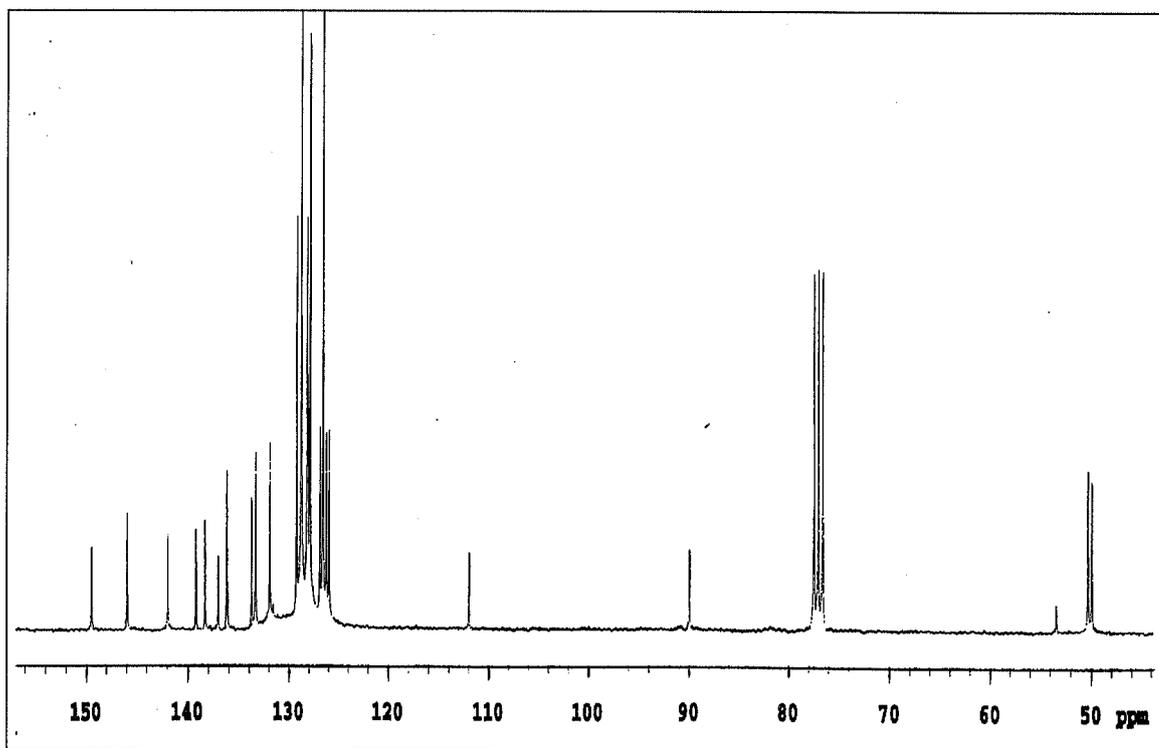
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.70, 3.22 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 2 \text{ Hz}$ ), 3.35, 4.45 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 13 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 13 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 0 \text{ Hz}$ ), 3.55 (m, 1H, NH), 6.70-7.70 (m, 29H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 49.9, 50.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 89.9, 112.0 (s, C cuaternarios), 125.9, 126.2 (s, CH, Ph o  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.6 (s, *o*-CH o *m*-CH, Ph), 126.9 (s, CH, Ph o  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.9 (s, *o*-CH o *m*-CH, Ph), 128.1 (s, CH, Ph o  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.2 (s, CH, Ph o  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.8 (s, CH, Ph), 129.2 (s, CH, Ph), 131.9 (s, CH, Ph o  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.3 (s, CH, Ph), 133.7, 136.1, 136.2, 137.0, 138.3, 139.2, 141.9, 145.9, 149.4 (s, C cuaternarios) ppm.



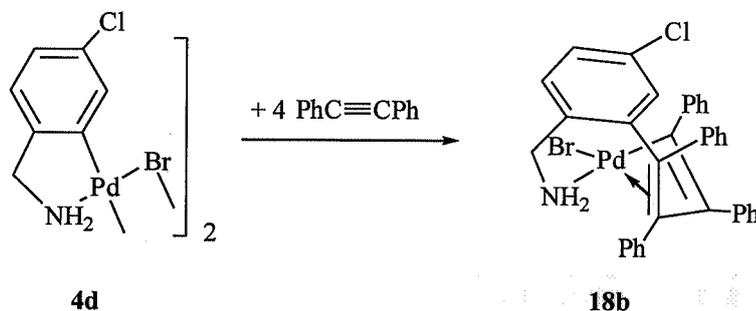


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **18a**



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **18a**

### 3.4.24 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,Cl-5}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Ph}$ ] (**18b**)



A una suspensión del complejo **4d** (200 mg, 0.306 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 ml) se le añade  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  (550 mg, 3.00 mmol) y la suspensión resultante se agita a reflujo durante 10 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **18b** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (195 mg, 0.285 mmol).

**Rendimiento:** 46%

**Punto de fusión:** 205 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.85 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

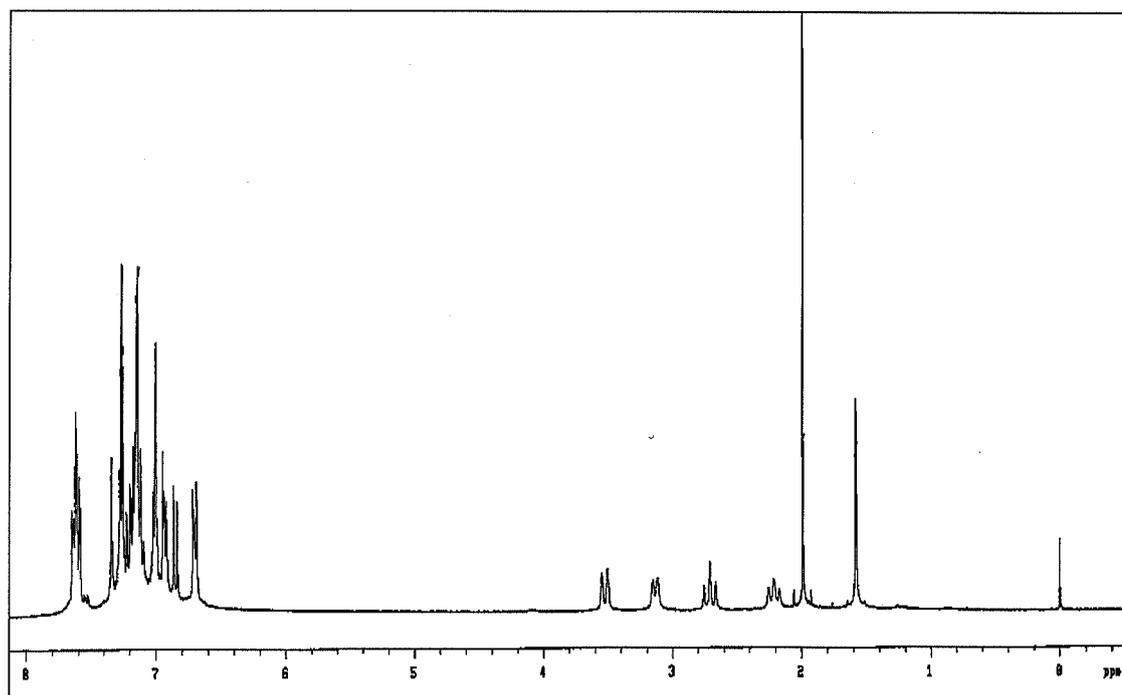
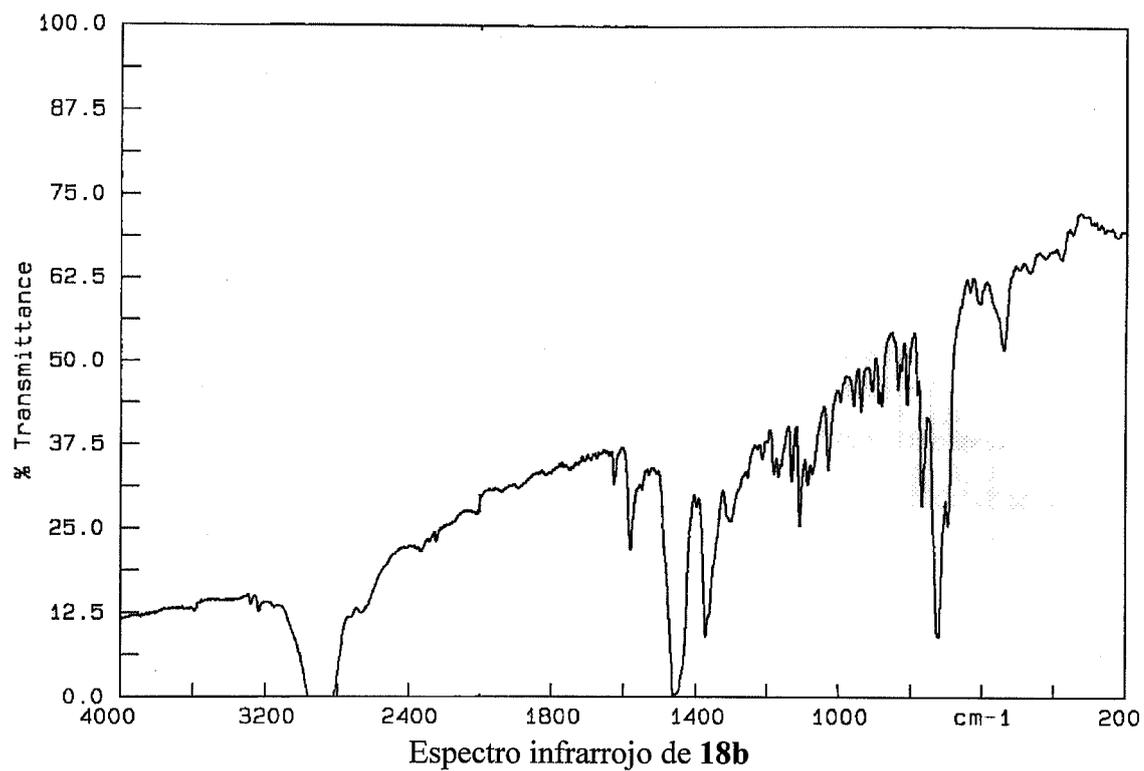
**Análisis elemental:**

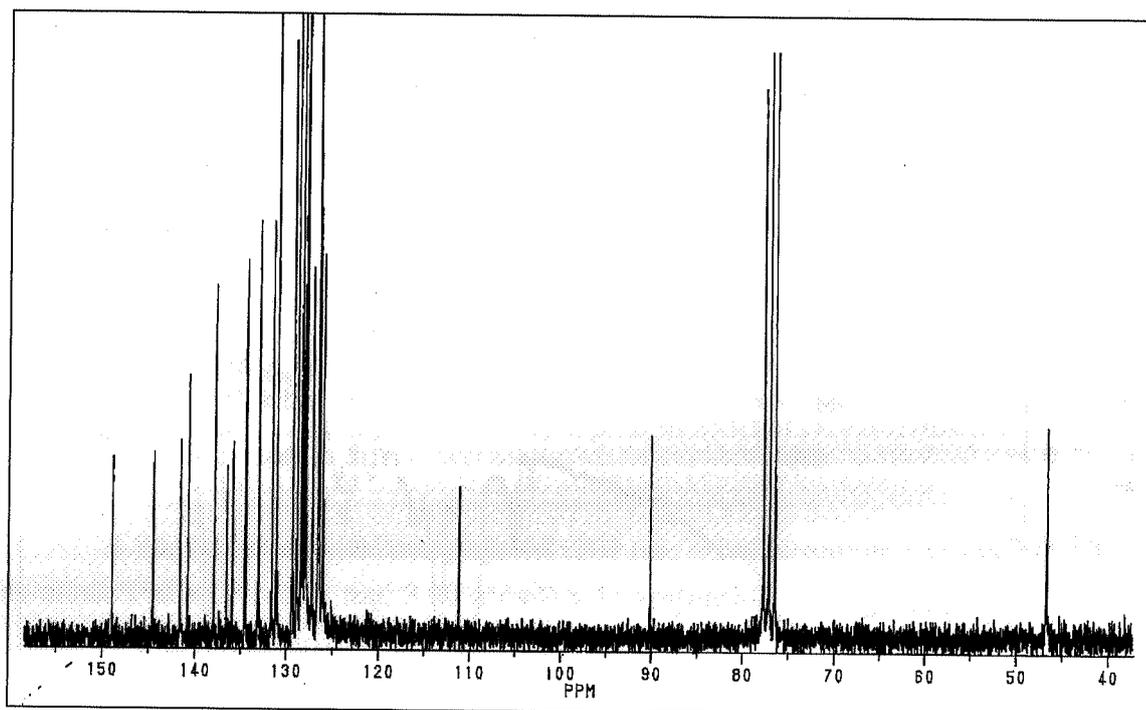
Análisis encontrados:	61.69% C	3.44% H	2.07% N
$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{BrClINPd}$ requiere:	61.52% C	3.98% H	2.05% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3235, 3285$

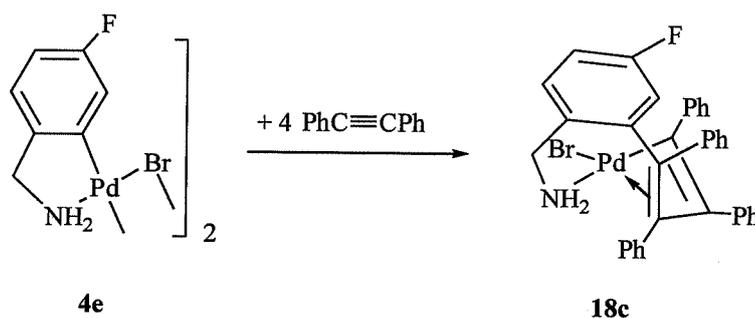
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.21 (triplete aparente, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 2.70 (t, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14.0 \text{ Hz}$ ), 3.13 (d, 1H,  $\text{NH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0 \text{ Hz}$ ), 3.52 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14.0 \text{ Hz}$ ), 6.68-7.65 (m, 23H,  $\text{C}_6\text{H}_3$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN(200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 46.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 90.1, 111.1 (s, C cuaternarios), 126.0, 126.4, 126.5, 126.6, 127.2, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 128.8, 129.3, 131.0, 131.5, 133.0, 134.4, 134.5, 135.9, 136.5, 137.8, 140.7, 141.6, 144.5, 148.8 (s, CH, Ph,  $\text{C}_6\text{H}_3$  y C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **18b**

### 3.4.25 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Ph}$ ] (**18c**)



A una suspensión del complejo **4e** (230 mg, 0.370 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 ml) se le añade  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  (600 mg, 3.40 mmol) y la suspensión resultante se agita a reflujo durante 9 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade una mezcla de éter etílico/n-hexano (1:1, 25 ml). El complejo **18c** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (225 mg, 0.337 mmol).

**Rendimiento:** 46%

**Punto de fusión:** 218-219 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.60 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

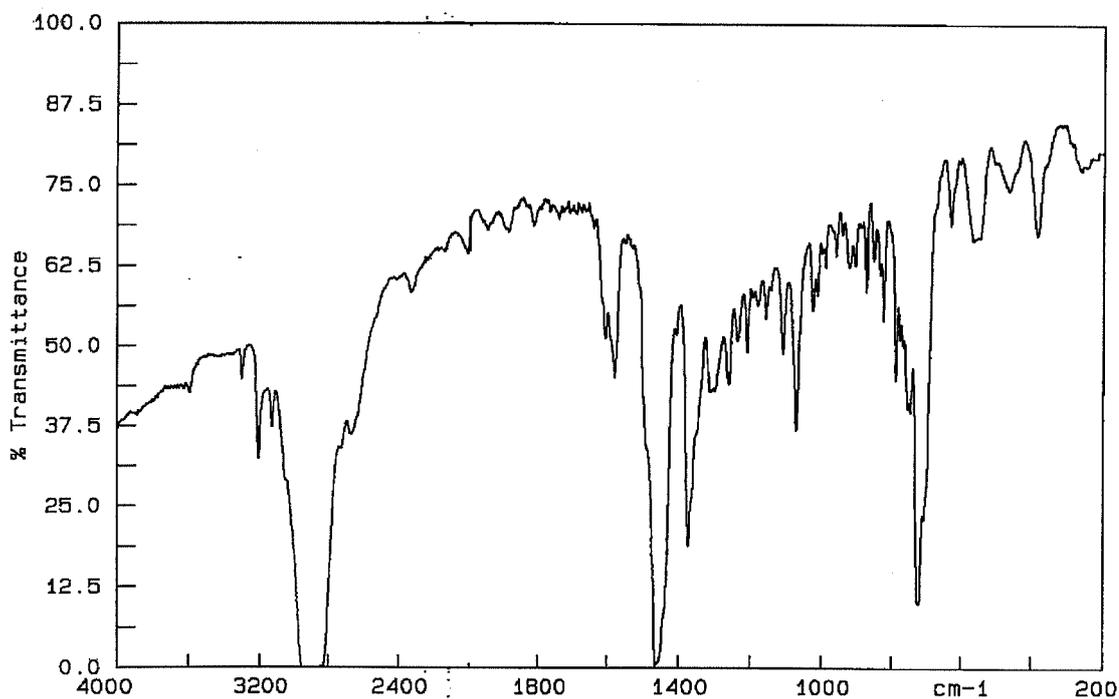
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	63.19% C	4.07% H	2.15% N
C <sub>35</sub> H <sub>27</sub> BrFNPd requiere:	63.03% C	4.08% H	2.10% N

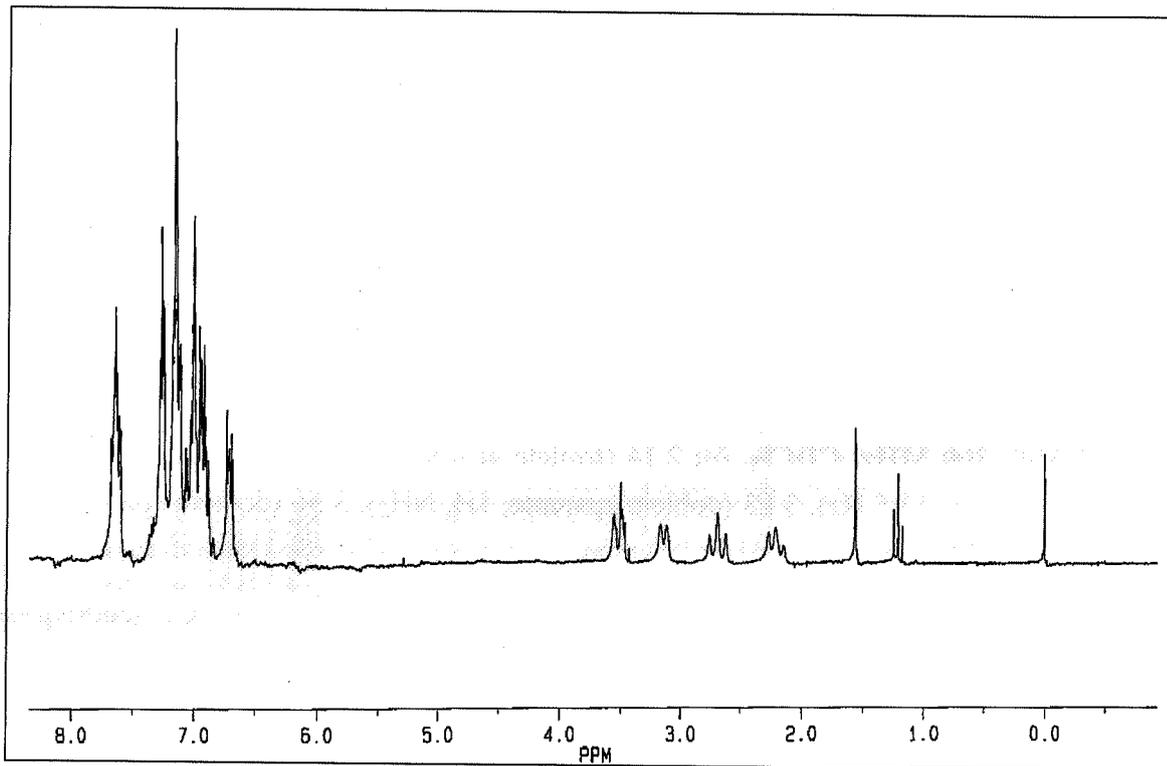
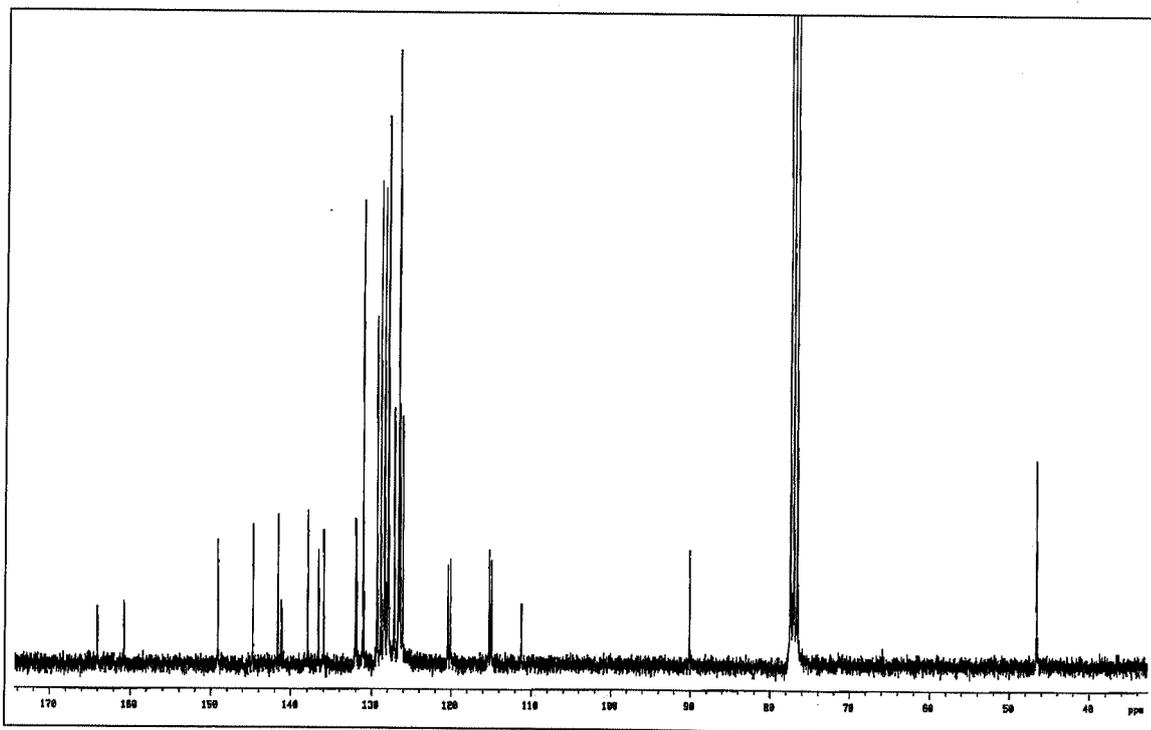
**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3128, 3203, 3295

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 2.14 (triplete aparente, 1H, NH<sub>2</sub>), 2.27 (t, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$ ), 3.13 (doblete aparente, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.56 (doblete aparente, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.68-7.65 (m, 23H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> y Ph) ppm.

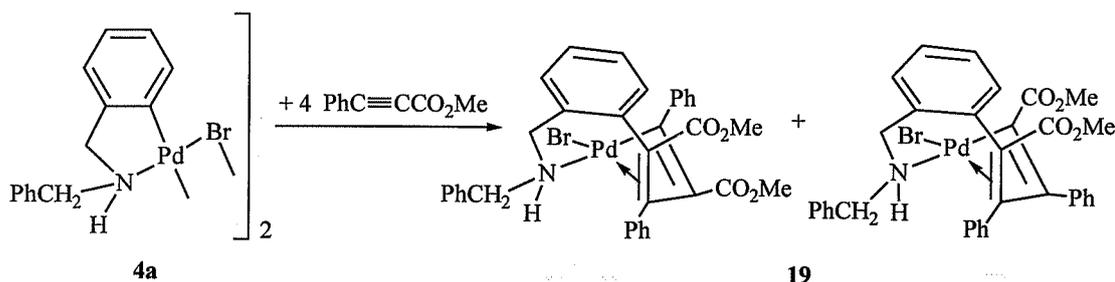
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 46.6 (s, CH<sub>2</sub>), 90.1, 111.2 (s, C, cuaternario), 115.1 (d, CH,  $^2J_{\text{CF}} = 20.6 \text{ Hz}$ ), 120.2 (d, CH,  $^2J_{\text{CF}} = 22.6 \text{ Hz}$ ), 126.1, 126.4, 126.5, 126.6, 127.1, 127.8, 127.9, 128.3, 128.4, 128.8, 129.3, 131.0 (s, CH, Ph), 131.9 (d, CH,  $^3J_{\text{CF}} = 8 \text{ Hz}$ ), 131.9, 135.9, 136.6, 137.9 (s, C cuaternarios), 141.1 (d, C cuaternario,  $^3J_{\text{CF}} = 7 \text{ Hz}$ ), 141.6, 144.7, 149.1 (s, C, cuaternarios), 162.2 (d, *i*-C,  $J_{\text{CF}} = 248 \text{ Hz}$ ) ppm.



Espectro infrarrojo de 18c

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **18c**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **18c**

### 3.4.26 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (**19**)



A una disolución del complejo **4a** (122 mg, 0.157 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  (178 mg, 0.942 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 10 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **19** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (160 mg, 0.228 mmol).

**Rendimiento:** 73%

**Punto de fusión:** 118 °C

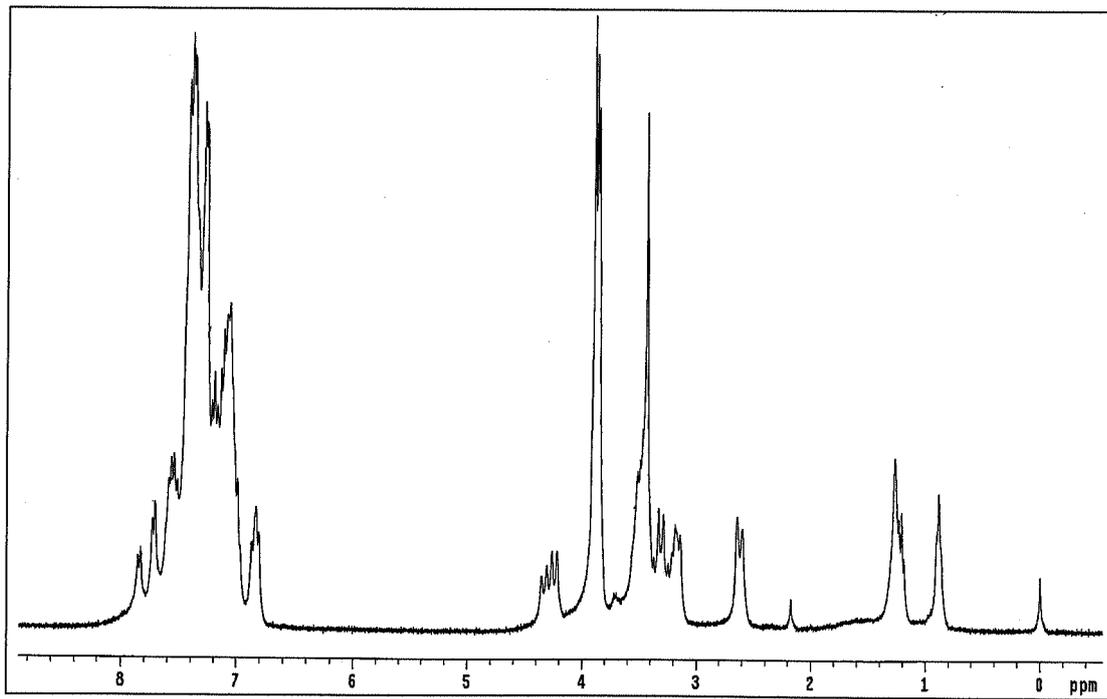
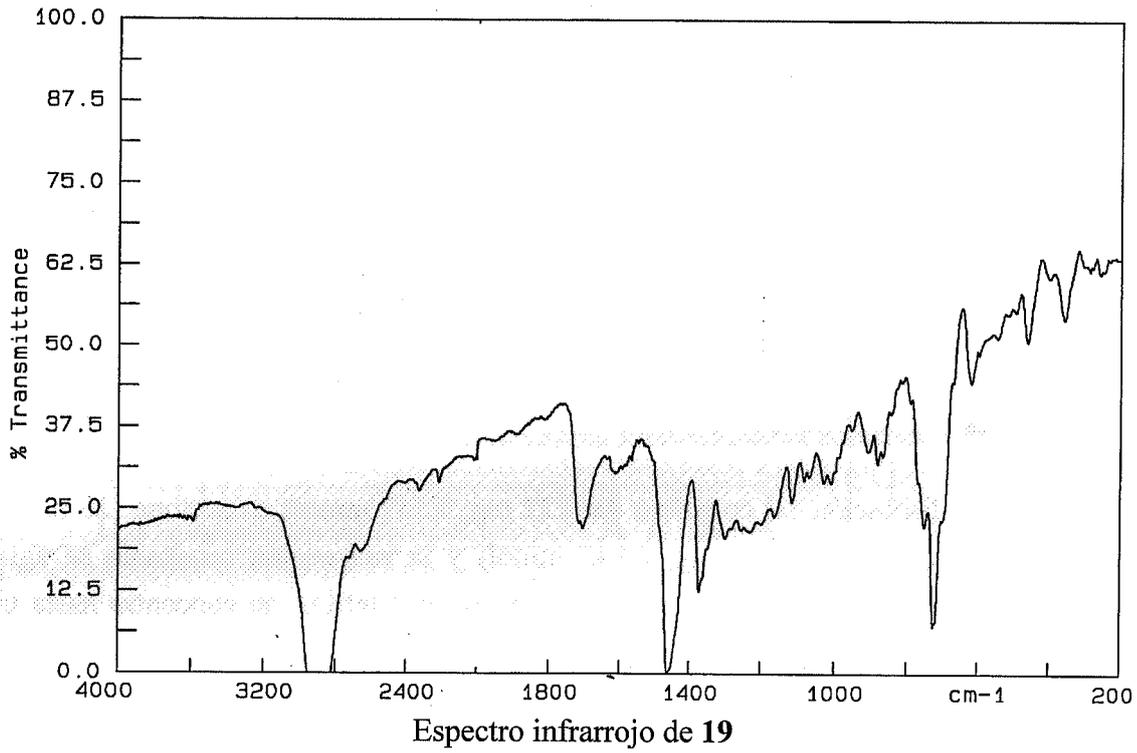
**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.70 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

#### Análisis elemental:

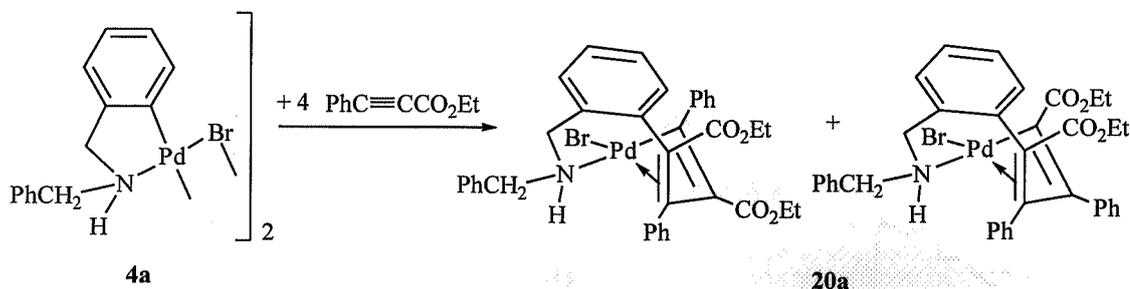
Análisis encontrados:	58.06% C	4.40% H	2.05% N
$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{BrNO}_4\text{Pd}$ requiere:	58.10% C	4.30% H	1.99% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3250$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.62 (doblete aparente, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.28 (m, 6H,  $\text{CH}_2$  y NH), 3.47 (s, 3H, OMe), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.87 (s, 3H, OMe), 3.89 (s, 3H, OMe), 4.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.80-7.85 (m, 38H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.



### 3.4.27 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (**20a**)



A una disolución del complejo **4a** (120 mg, 0.157 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{EtCO}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  (165 mg, 0.942 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 24 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **20a** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (165 mg, 0.226 mmol).

**Rendimiento:** 72%

**Punto de fusión:** 157-159 °C

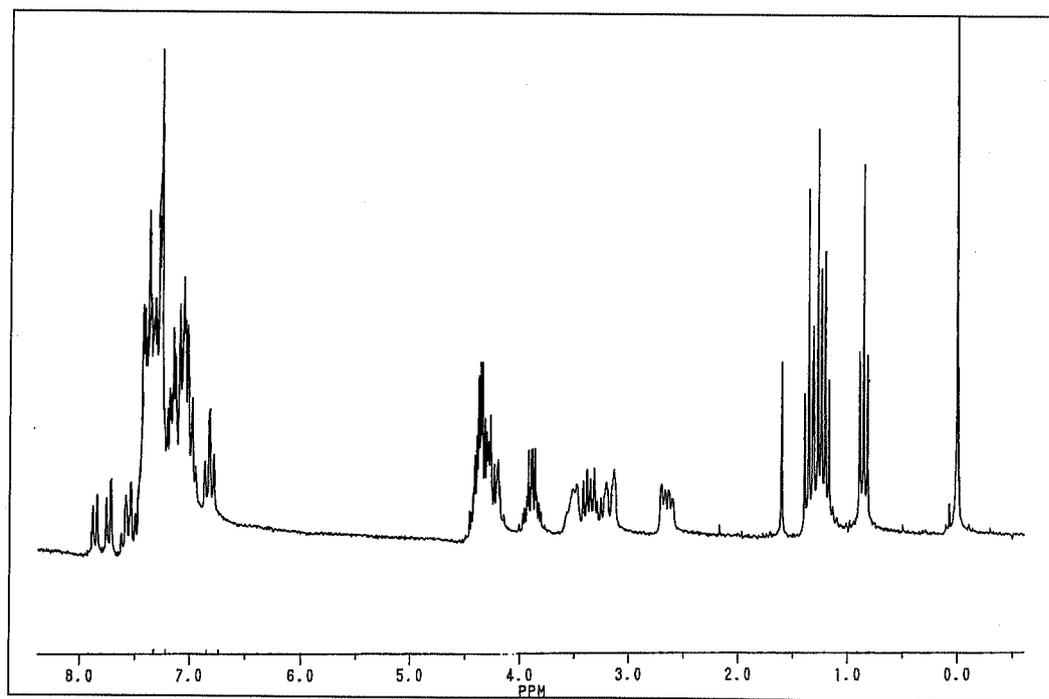
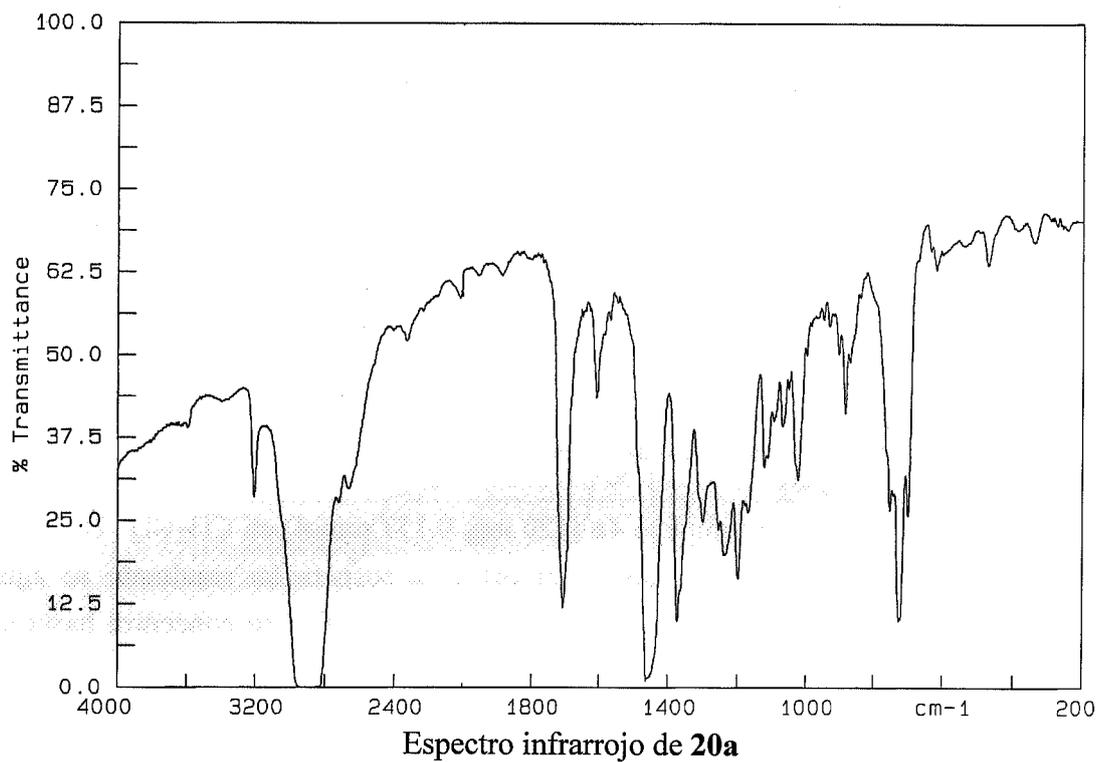
**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.50 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

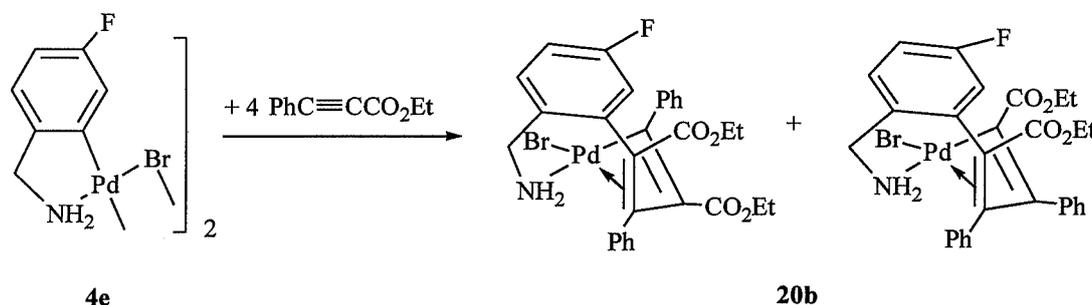
Análisis encontrados:	58.85% C	4.65% H	1.89% N
$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{BrNO}_4\text{Pd}$ requiere:	59.15% C	4.69% H	1.92% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3203$

**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 0.86 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ), 1.21 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ), 1.28 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ), 1.36 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ), 2.60-2.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.13-3.52 (m, 7H,  $\text{CH}_2$  y NH), 3.81-4.01 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.14-4.56 (m, 7H,  $\text{CH}_2$  y NH), 6.78-7.88 (m, 38H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.



### 3.4.28 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ , $\text{R}' = \text{Ph}$ ] (**20b**)



A una suspensión del complejo **4e** (130 mg, 0.209 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{EtCO}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  (219 mg, 1.26 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 24 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **20b** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (163 mg, 0.247 mmol).

**Rendimiento:** 60%

**Punto de fusión:** 98-100 °C

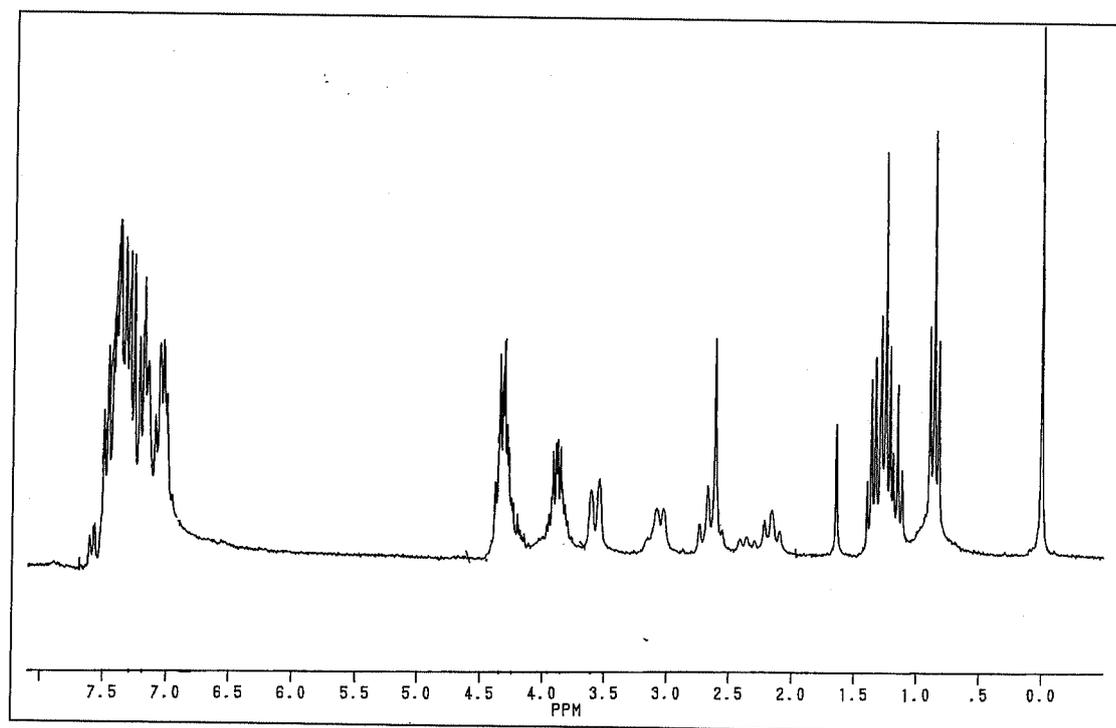
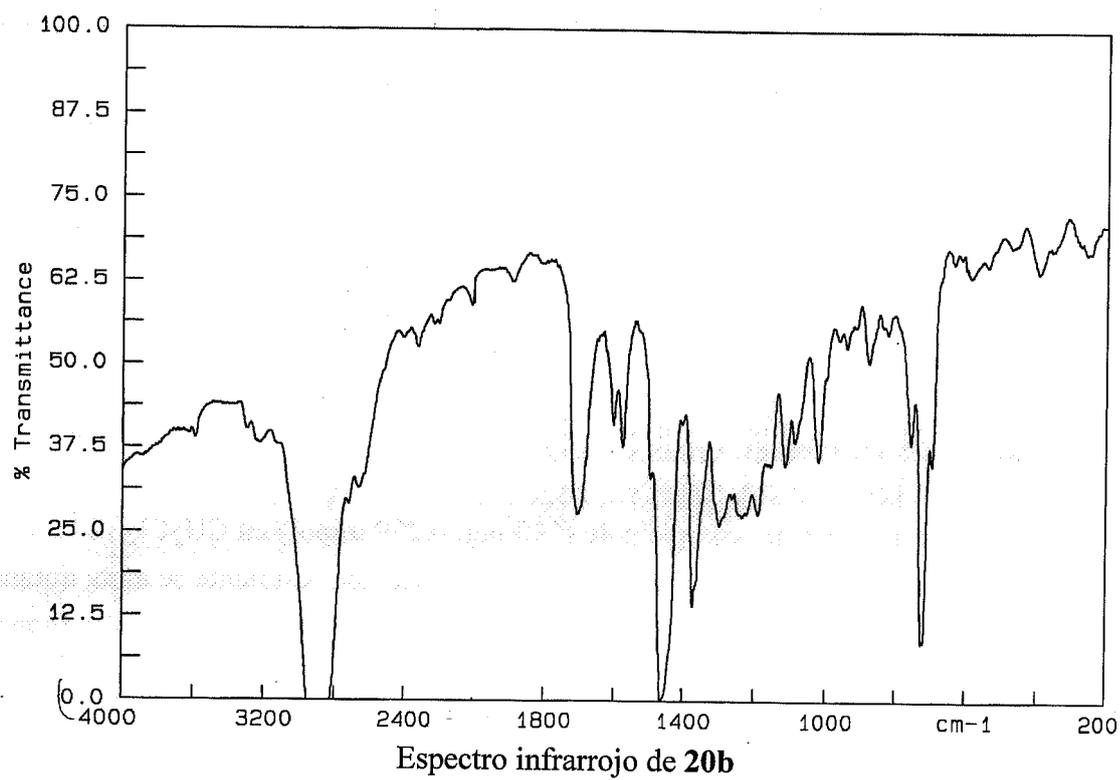
**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.07 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

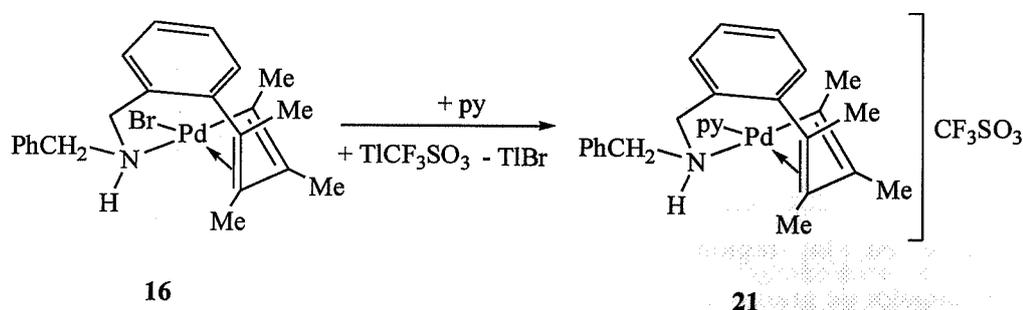
Análisis encontrados:	52.83% C	3.96% H	2.31% N
$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{BrFNO}_4\text{Pd}$ requiere:	52.87% C	4.13% H	2.12% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3230, 3295

**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 0.86 (t, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ), 1.11-1.39 (3t, 3Me), 2.16 (m,  $\text{CH}_2$  o NH), 2.64 (m,  $\text{CH}_2$  o NH), 3.04 (m,  $\text{CH}_2$  o NH), 3.80-3.96 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4.14-4.37 (m,  $\text{CH}_2$ ), 6.95-7.70 (m,  $\text{C}_6\text{H}_3$  y Ph) ppm.



### 3.4.29 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{py})]$ (TfO) [R = Me] (21)



A una disolución del complejo **16** (100 mg, 0.204 mmol) en acetona (15 ml) se le añade TlOTf (73 mg, 0.20 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 20 min, seguidamente se añade piridina (0.1 ml, 1.0 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml. La adición de éter etílico (25 ml) determina la precipitación del complejo **21** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (77 mg, 0.12 mmol).

**Rendimiento:** 60%

**Punto de fusión:** 174-176 °C

**Conductividad:**  $118 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.00 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	52.32% C	4.04% H	4.45% N	4.80% S
$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PdS}$ requiere:	52.63% C	4.89% H	4.38% N	5.02% S

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3221

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ ):** 1.09 (s, 3H, Me), 1.81 (s, 3H, Me), 2.16 (s, 3H, Me), 2.17 (s, 3H, Me), 2.81 (triplete aparente, 1H, NH), 3.53 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.11 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.27 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.72 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.68 (d, 1H, *o*-py,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz), 6.89 (triplete aparente, 1H, *m*-py), 7.12-7.54 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph y *p*-py), 7.71 (triplete aparente, 1H, *m*-py), 8.83 (d, 1H, *o*-py,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz) ppm.

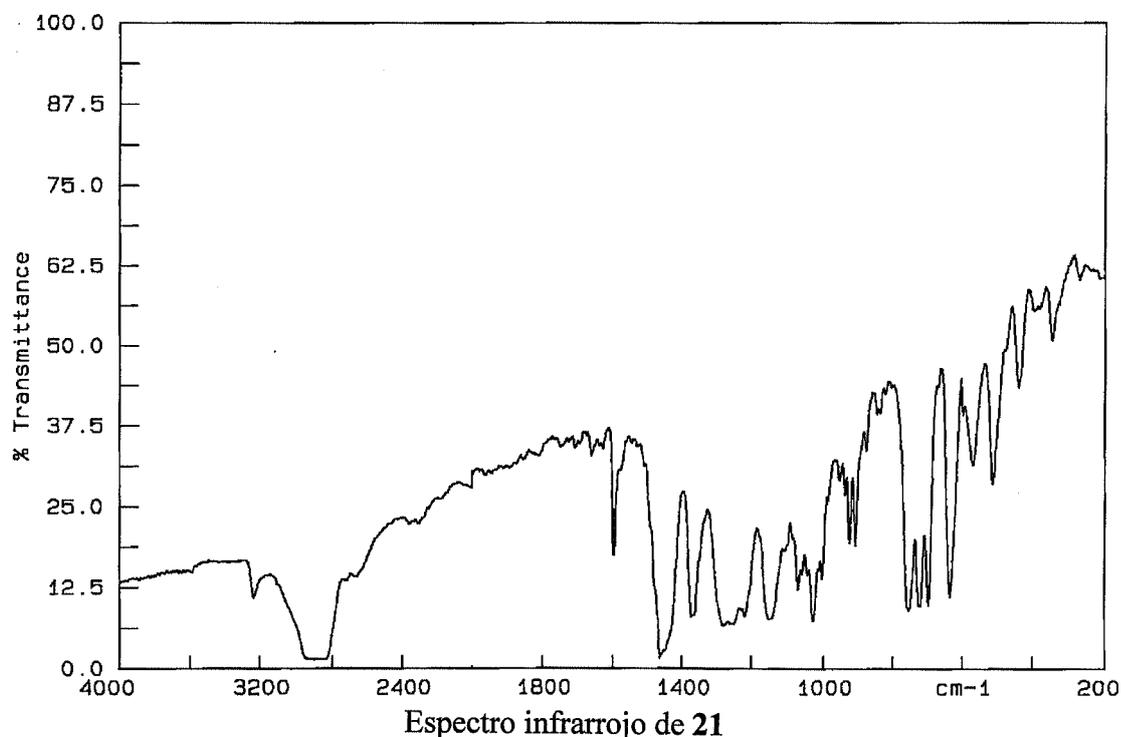
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 13.9, 15.0, 22.7, 26.7, (s, Me), 54.7, 55.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 110.0, 117.6, 124.0, 126.0, 127.0, 128.1, 128.3, 128.9, 129.0, 129.3, 129.7, 130.8, 131.9, 134.5, 135.0, 136.7, 136.2, 139.7 151.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , Ph, py y C cuaternarios) ppm.

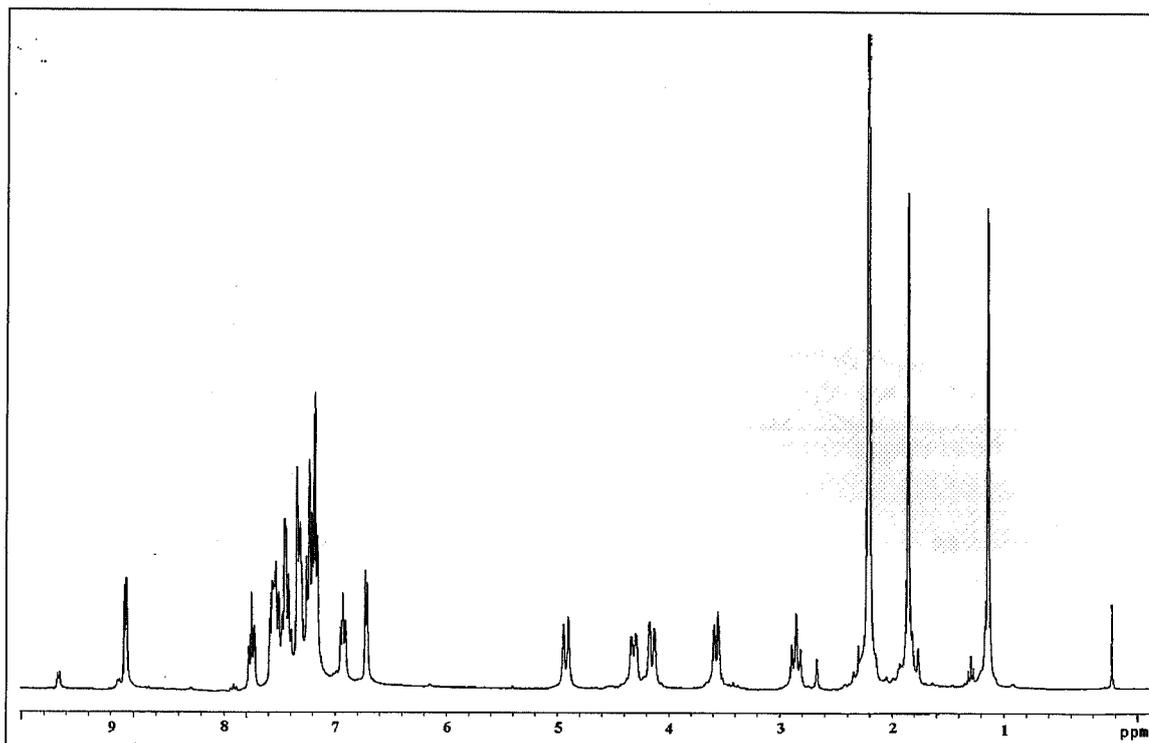
### Determinación de la estructura cristalina de 21

Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión de éter-etílico a través de una disolución saturada de **21** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Un prisma amarillo de dimensiones 0.35 x 0.25 x 0.20 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 62 reflexiones centradas con precisión ( $5^\circ < 2\theta < 23^\circ$ ). Se recogieron un total de 5199 reflexiones en la región  $6.22^\circ < 2\theta < 50.00^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), de las cuales 4918 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0219$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.774 y 0.802). La estructura se resolvió por el método directo y se refinó basándose en  $F^2$  (programa SHELXL-97). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

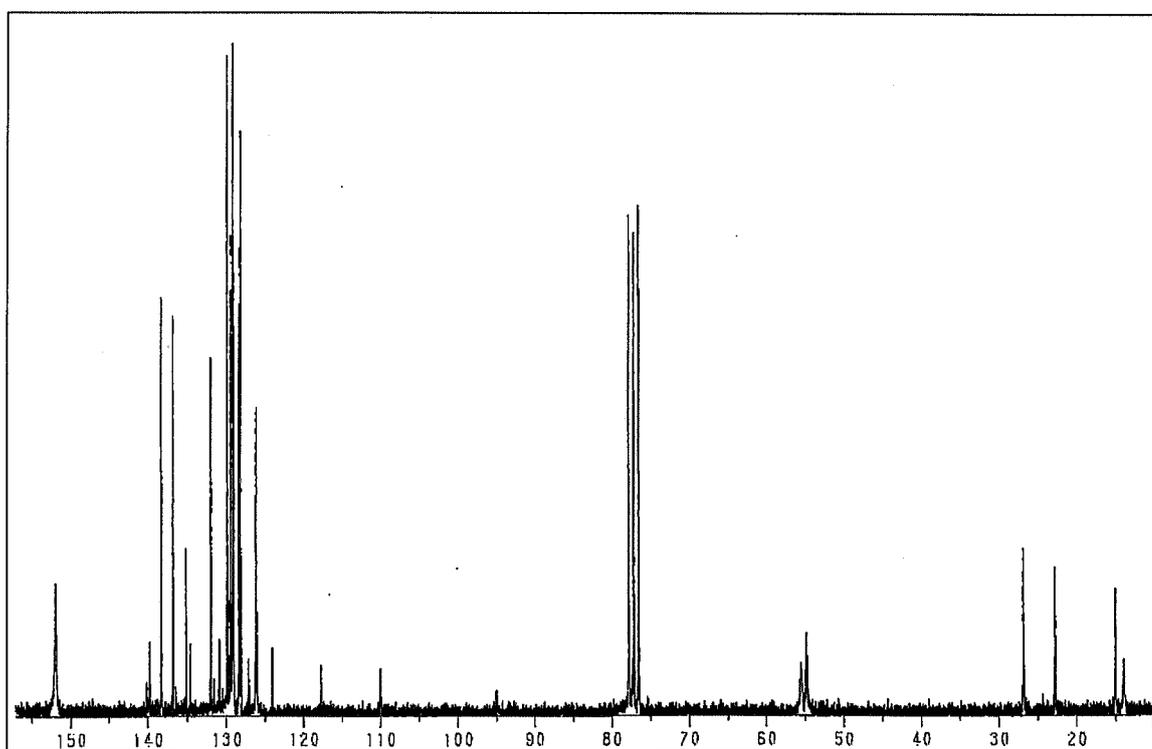
El R1 final es de 0.0292 para 3499 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 351 parámetros, siendo WR2 0.527 para el total de las reflexiones.

El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y a y b son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 0.347$ , máximo  $\Delta\rho = -0.285 \text{ e\AA}^{-3}$ .



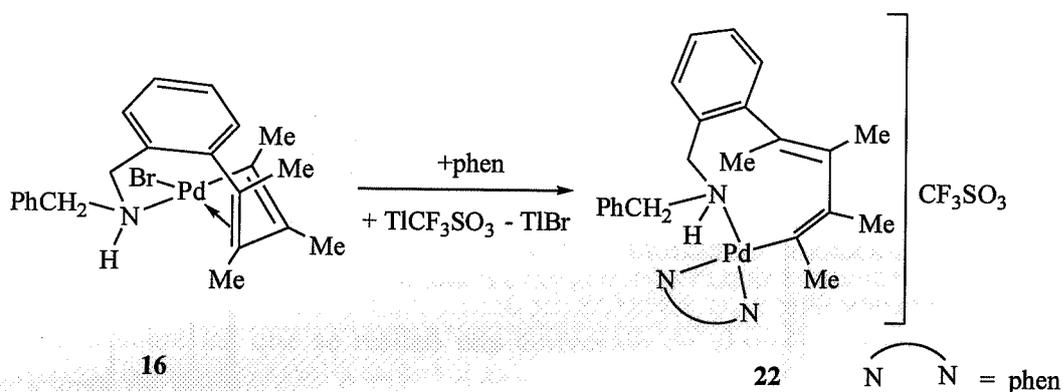


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 21



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 21

### 3.4.30 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{phen})]$ (TfO) [R = Me] (**22**)



A una disolución del complejo **16** (115 mg, 0.234 mmol) en acetona (15 ml) se le añade TlOTf (85 mg, 0.24 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 20 min, seguidamente se añade 1,10-fenantrolina monohidratada (45 mg, 0.24 mmol) y la suspensión resultante se agita durante 1 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml. La adición de éter etílico (25 ml) determina la precipitación del complejo **22** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (130 mg, 0.176 mmol).

**Rendimiento:** 75%

**Punto de fusión:** 164-166 °C

**Conductividad:**  $122 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.90 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

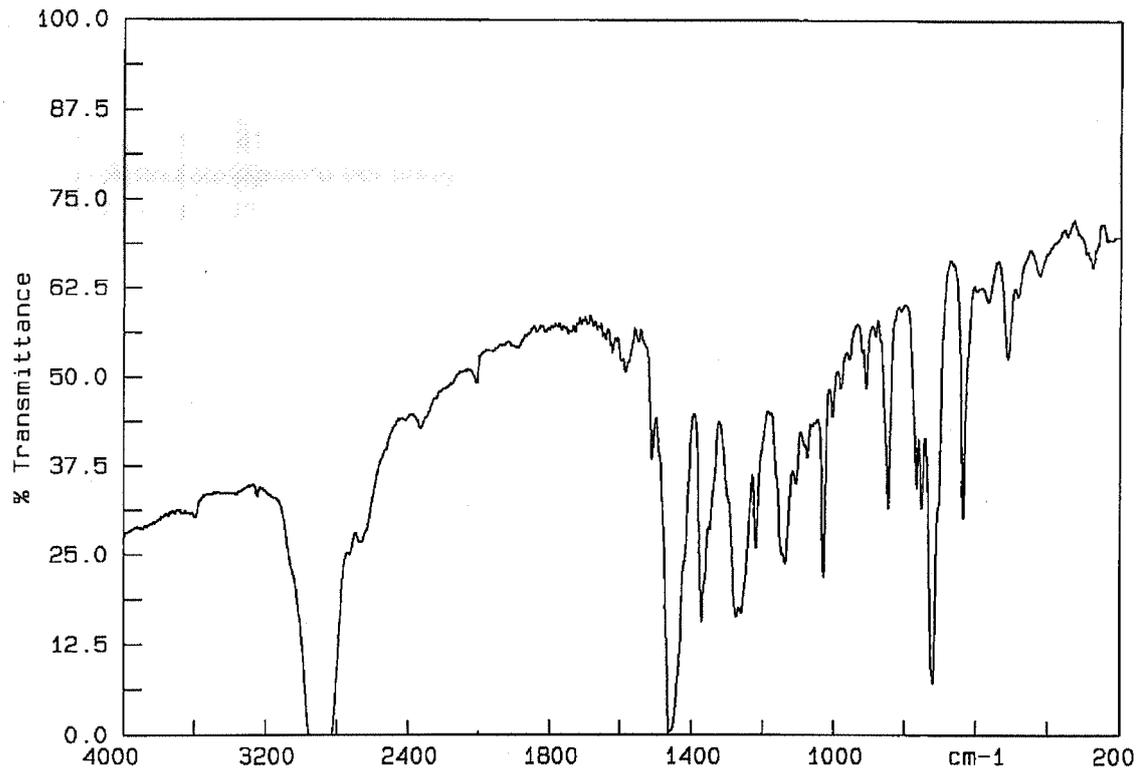
Análisis encontrados:	56.61% C	4.68% H	5.78% N	4.33% S
$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$ requiere:	56.78% C	4.63% H	5.68% N	4.33% S

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3245

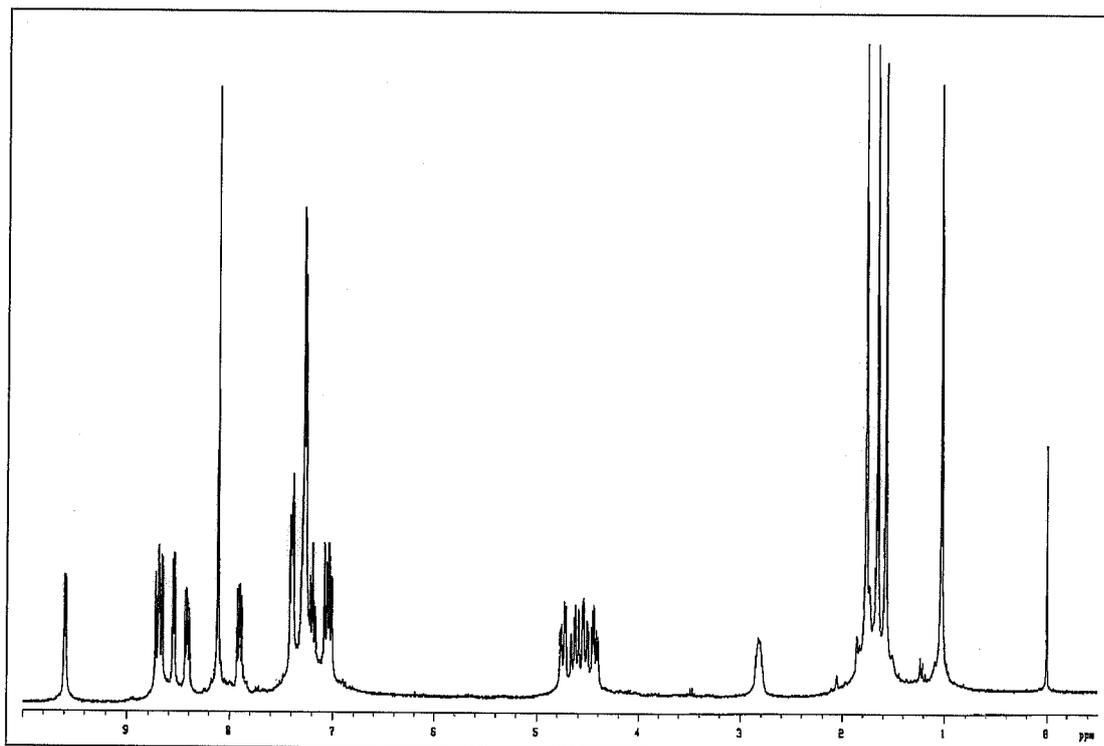
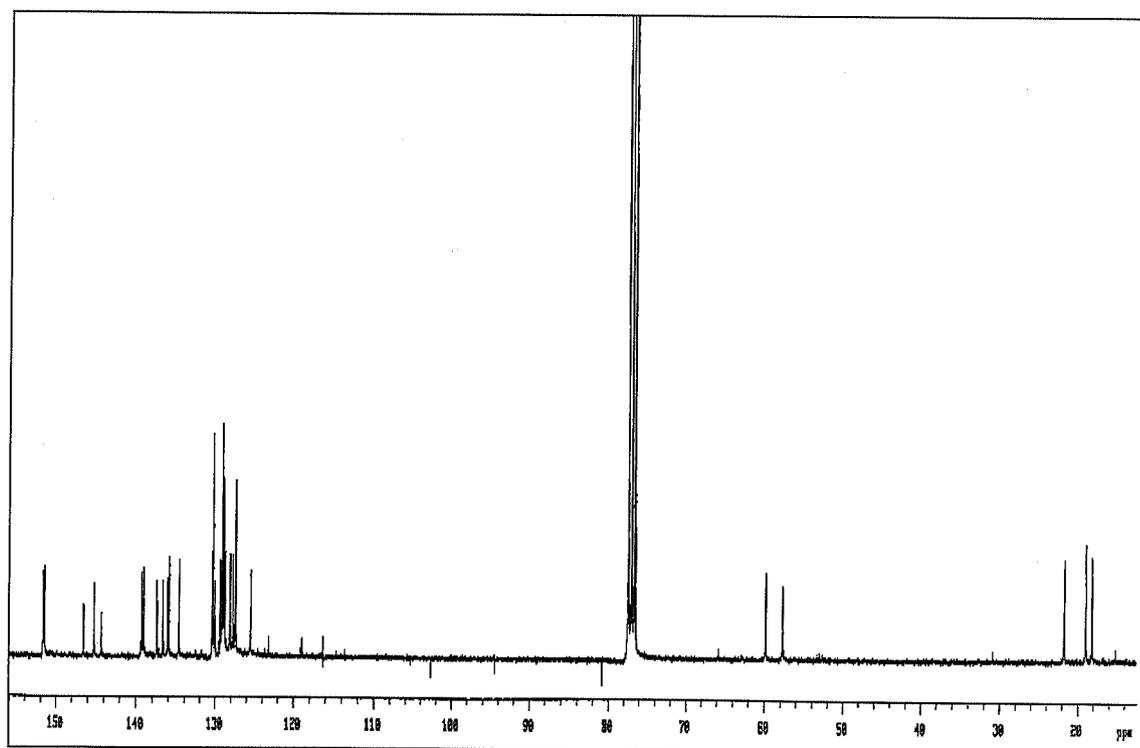
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.03 (s, 3H, Me), 1.57 (s, 3H, Me), 1.65 (s, 3H, Me), 1.76 (s, 3H, Me), 2.83 (m, 1H, NH), 4.43, 4.74 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 12.3$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 5.4$  Hz,  $^3J_{\text{BX}} = 4$  Hz), 4.52, 4.62 (parte AB de un sistema ABX, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 12$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 12$  Hz,  $^3J_{\text{BX}} = 3$  Hz), 7.05 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.19 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.27-7.41 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 7.90 (dd, 1H, H3, phen,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz), 8.11 (s, 2H, H5, phen), 8.42 (dd, 1H, H3, phen,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz), 8.55 (dd, 1H, H2, phen,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz), 8.67 (dd, 1H, H4, phen,  $^4J_{\text{HH}} =$

1.2 Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 8.71 (dd, 1H, H4, phen,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 9.59 (dd, 1H, H2, phen,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 18.2, 18.9, 19.0, 21.7 (s, Me), 57.7, 59.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 125.5, 127.4, 127.7, 128.1, 128.7, 128.9, 129.1, 129.3, 130.0, 130.2, 130.3, 130.4, 134.7, 135.9, 136.0, 136.6, 137.4, 139.0, 139.3, 144.3, 145.2, 146.5, 151.5, 151.7 (s, CH y C cuaternarios) ppm.



Espectro infrarrojo de 22

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 22Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 22

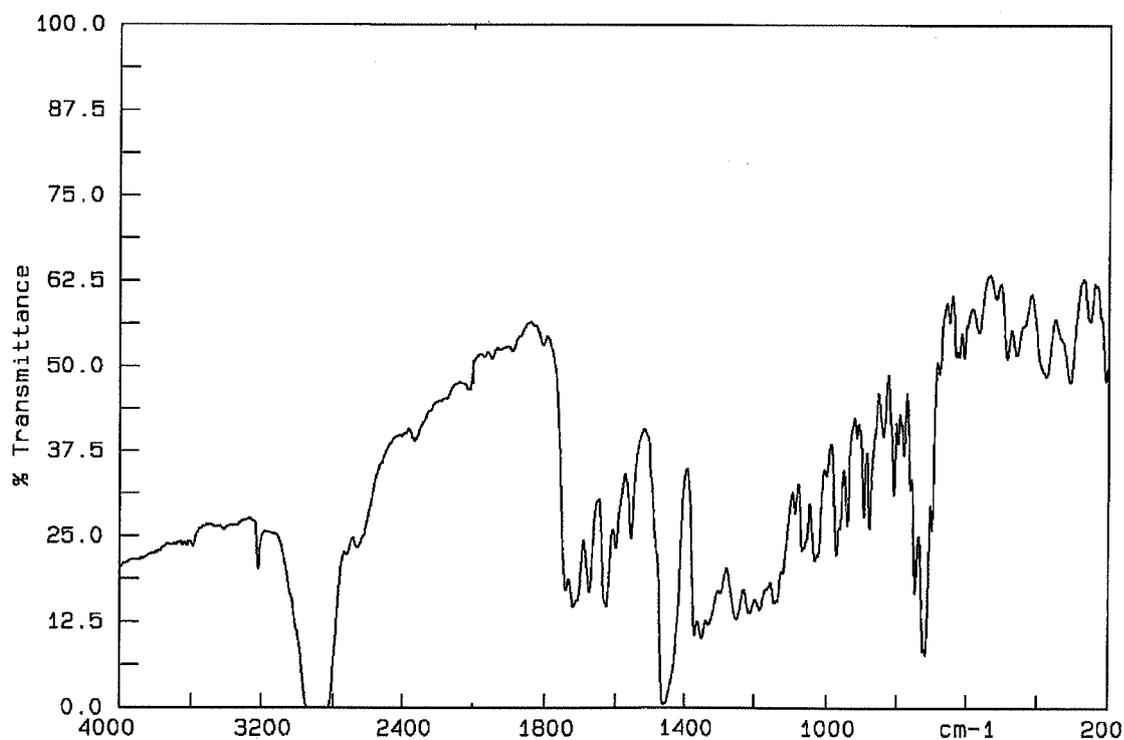


### Determinación de la estructura cristalina de 23a

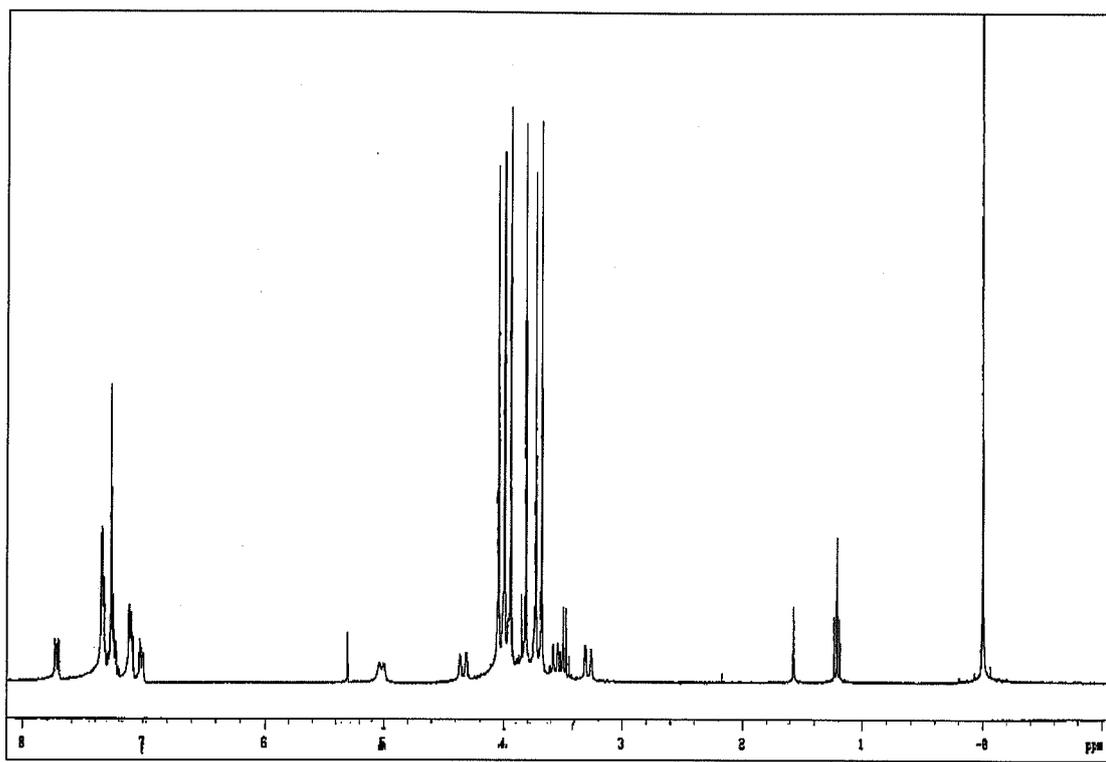
Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión de éter-etílico a través de una disolución saturada de **23a** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Un prisma amarillo de dimensiones 0.36 x 0.12 x 0.05 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens SMART. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 6895 reflexiones centradas con precisión ( $3^\circ < 2\theta < 56^\circ$ ). Se recogieron un total de 20956 reflexiones en la región  $2.44^\circ < 2\theta < 56.64^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), de las cuales 7810 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0653$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante multiple scans (SADABS) (coeficiente de transmisión 0.8331 y 0.9999). La estructura se resolvió por el método directo y se refinó basándose en  $F^2$  (programa SHELXL-97). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

El R1 final es de 0.0503 para 5205 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 434 parámetros, siendo WR2 0.1004 para el total de las reflexiones.

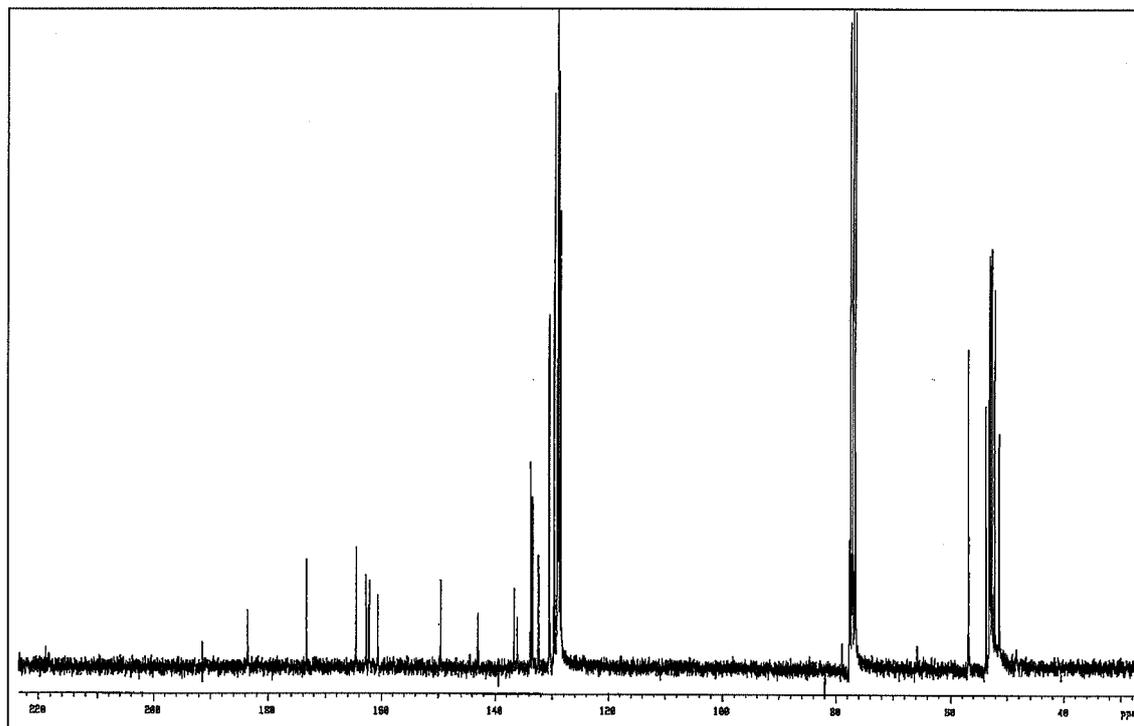
El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y a y b son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 0.635$ , máximo  $\Delta\rho = -0.743 \text{ e\AA}^{-3}$ .



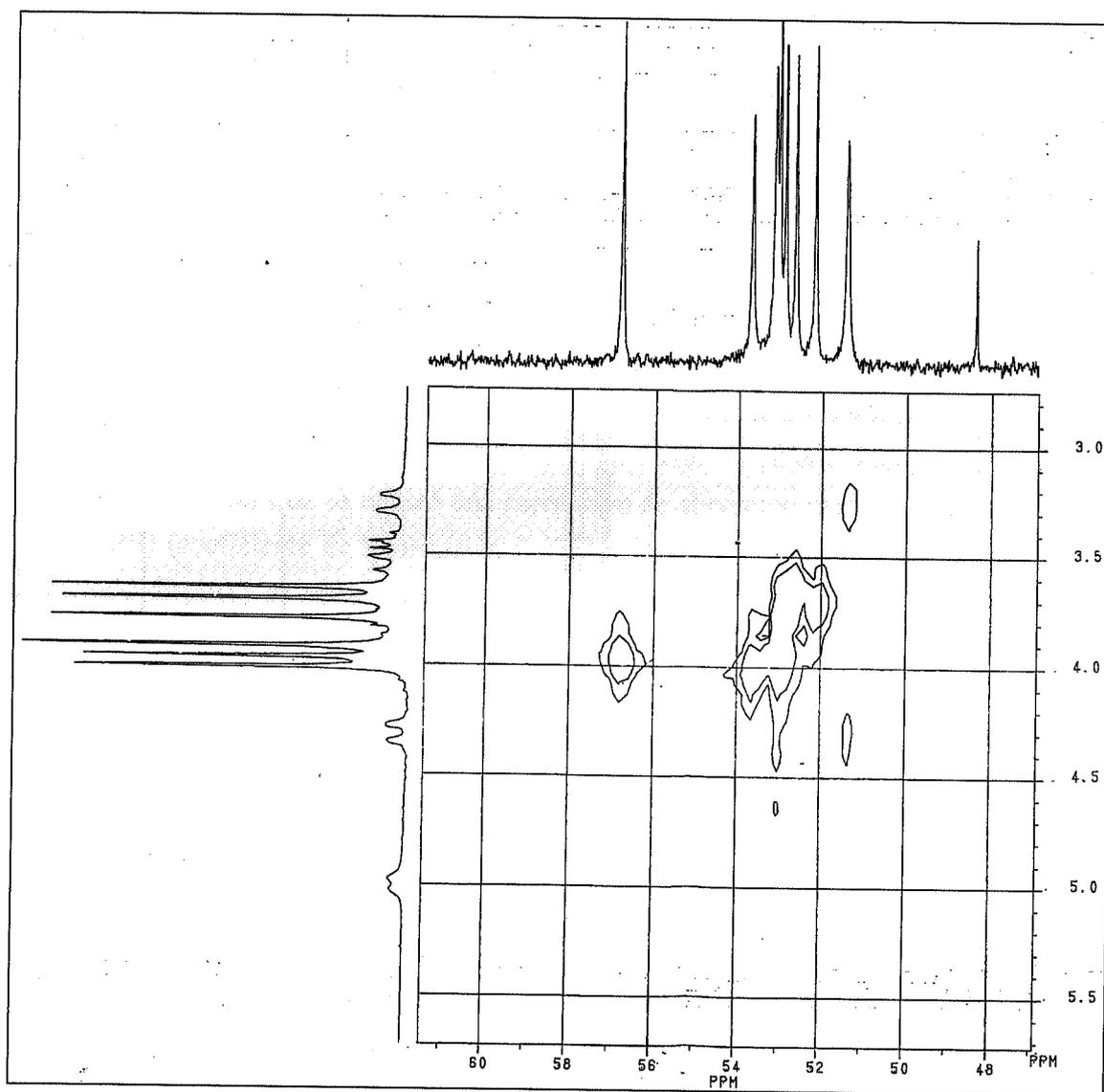
Espectro infrarrojo de 23a



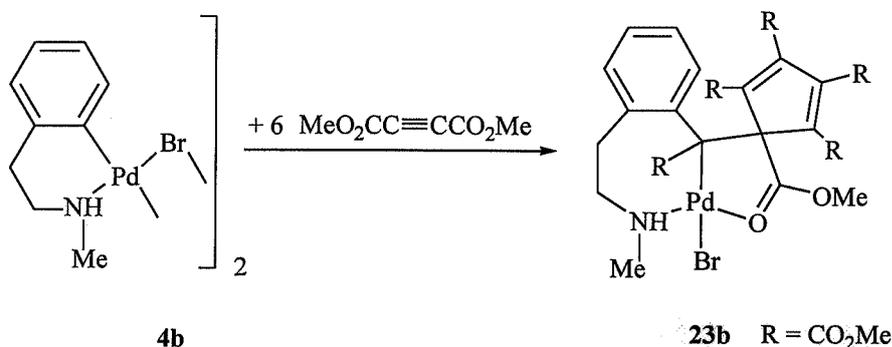
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **23a**



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **23a**

Correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de 23a

### 3.4.32 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**23b**)



A una suspensión del complejo **4b** (90 mg, 0.14 mmol) en acetona (20 ml) se le añade  $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{CO}_2\text{CMe}$  (150  $\mu\text{l}$ , 1.25 mmol) y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 10 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade una mezcla de éter etílico/n-hexano (1:1, 25 ml). El complejo **23b** precipita como un sólido amarillo-naranja que se filtra y se seca por succión (102 mg, 0.140 mmol).

**Rendimiento:** 49%

**Punto de fusión:** 188 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.36 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

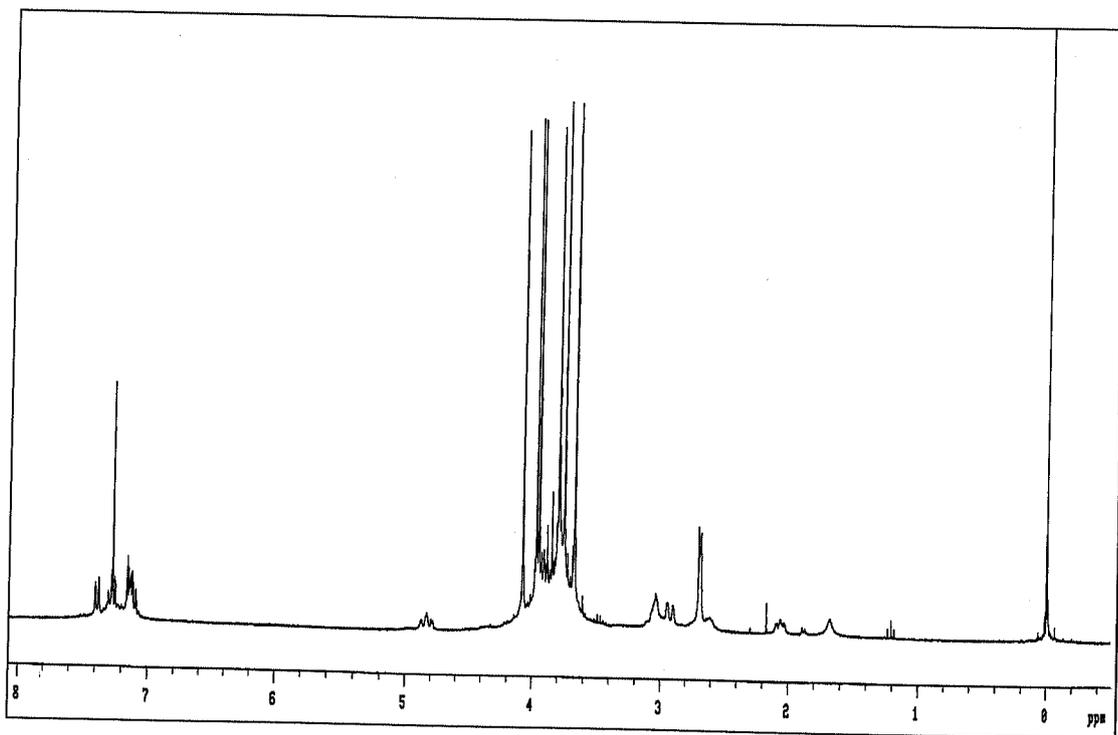
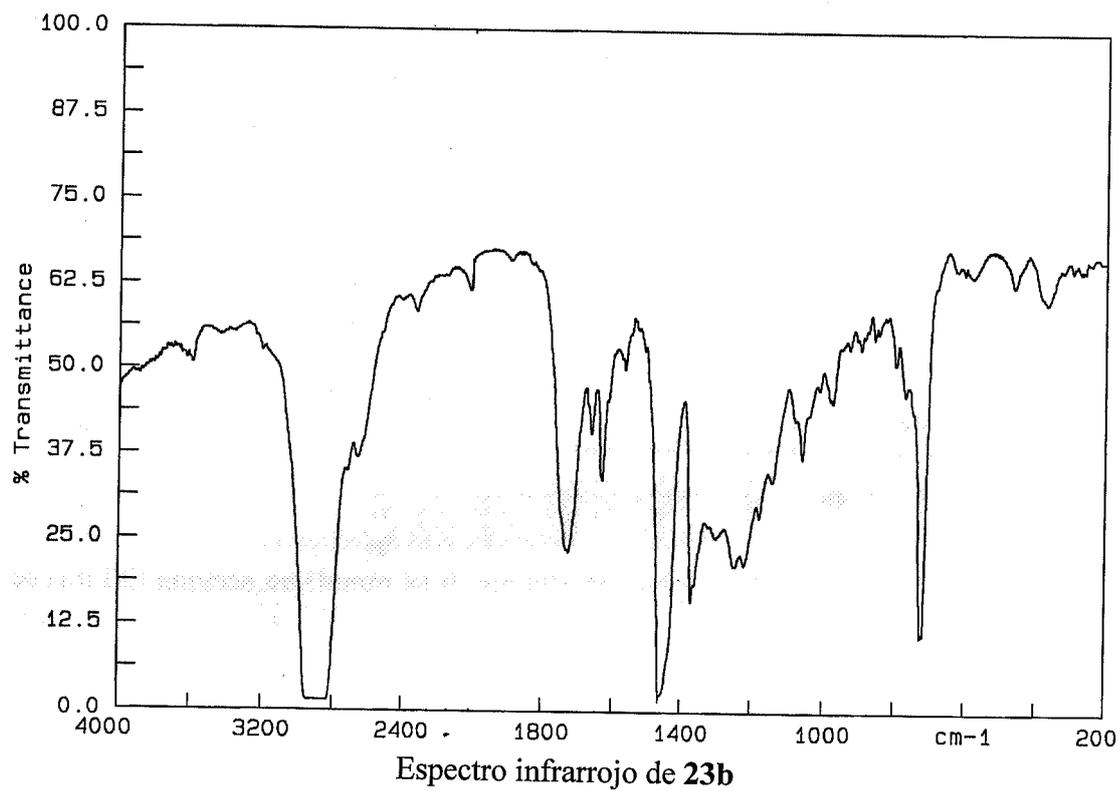
**Análisis elemental:**

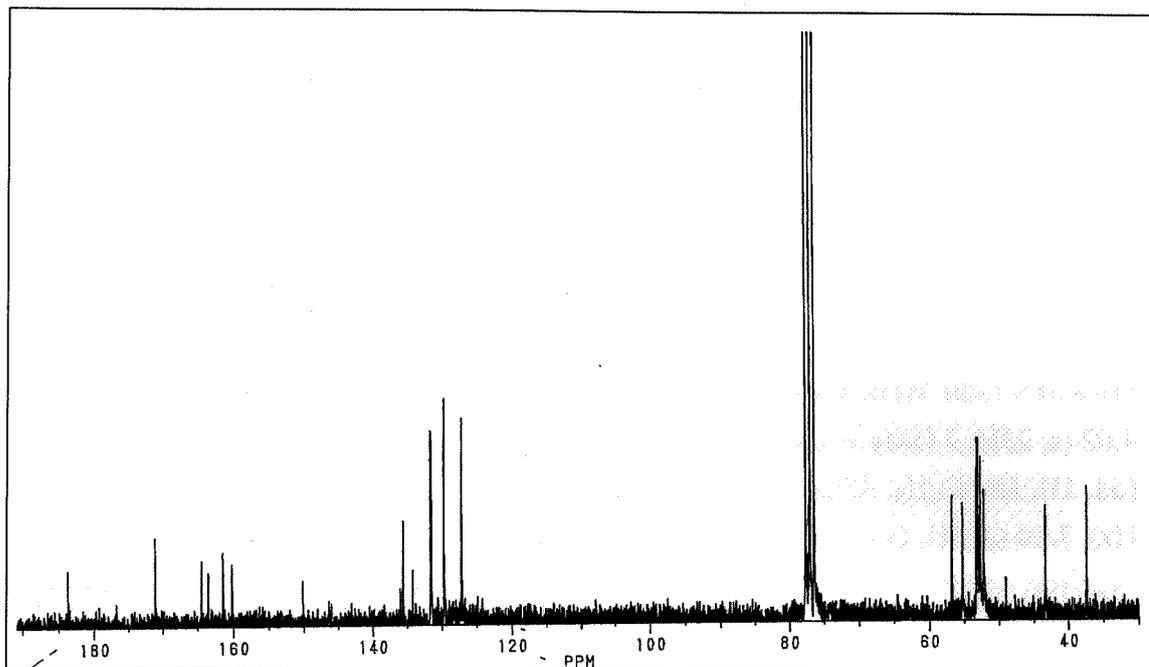
Análisis encontrados:	43.63% C	3.91% H	1.39% N
$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BrNO}_{12}\text{Pd}$ requiere:	43.43% C	4.05% H	1.87% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3100

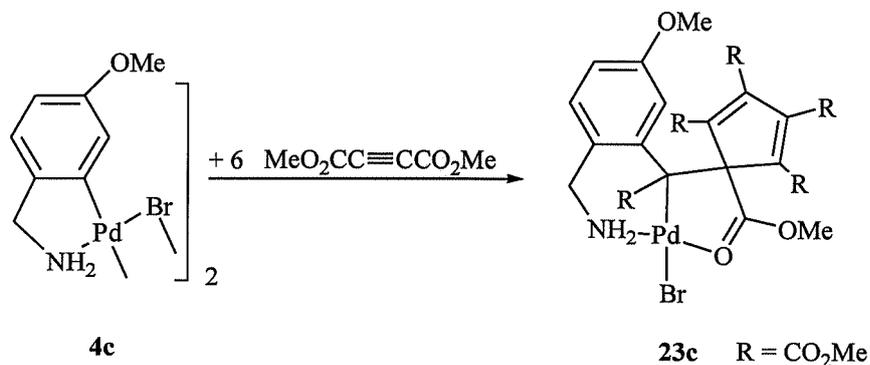
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.07 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.69 (d, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ ), 2.90-3.04 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.67, 3.75, 3.80, 3.95, 3.97, 4.08 (s, 19H, 6 OMe + 1H,  $\text{CH}_2$  o NH oculto por los grupos OMe), 4.78-4.88 (m, 1H,  $\text{CH}_2$  o NH), 7.09-7.15 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.25-7.3 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.38 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 37.3, 43.3, 52.1, 52.6, 52.9, 53.0, 53.2, 55.2, 56.8 (s, 9 CH, alifáticos), 127.0, 129.6, 131.4, 131.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.1, 135.5, 135.9, 150.1, 160.1, 161.3, 163.4, 164.4, 171.1, 183.7 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **23b**

### 3.4.33 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2, OMe-5}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**23c**)



A una suspensión del complejo **4c** (90 mg, 0.14 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{C}\text{CO}_2\text{CMe}$  (125  $\mu\text{l}$ , 1.02 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 48 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **23c** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (136 mg, 0.182 mmol).

**Rendimiento:** 65%

**Punto de fusión:** 168 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.45 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

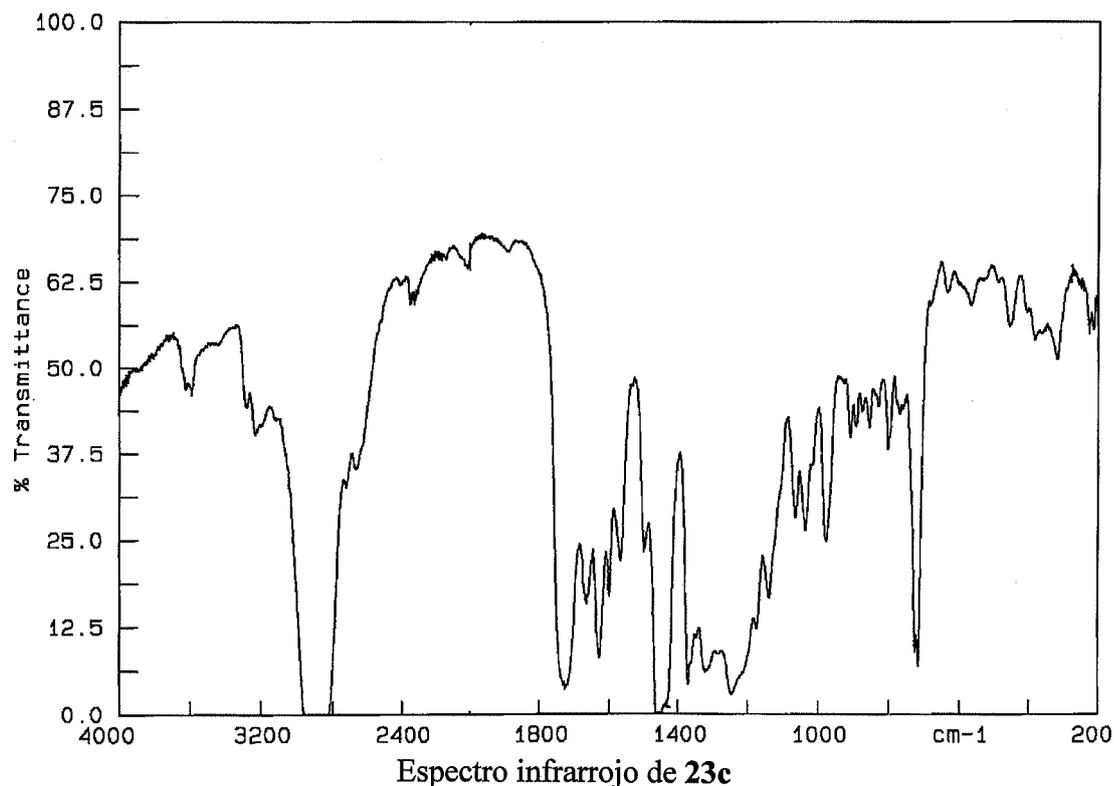
**Análisis elemental:**

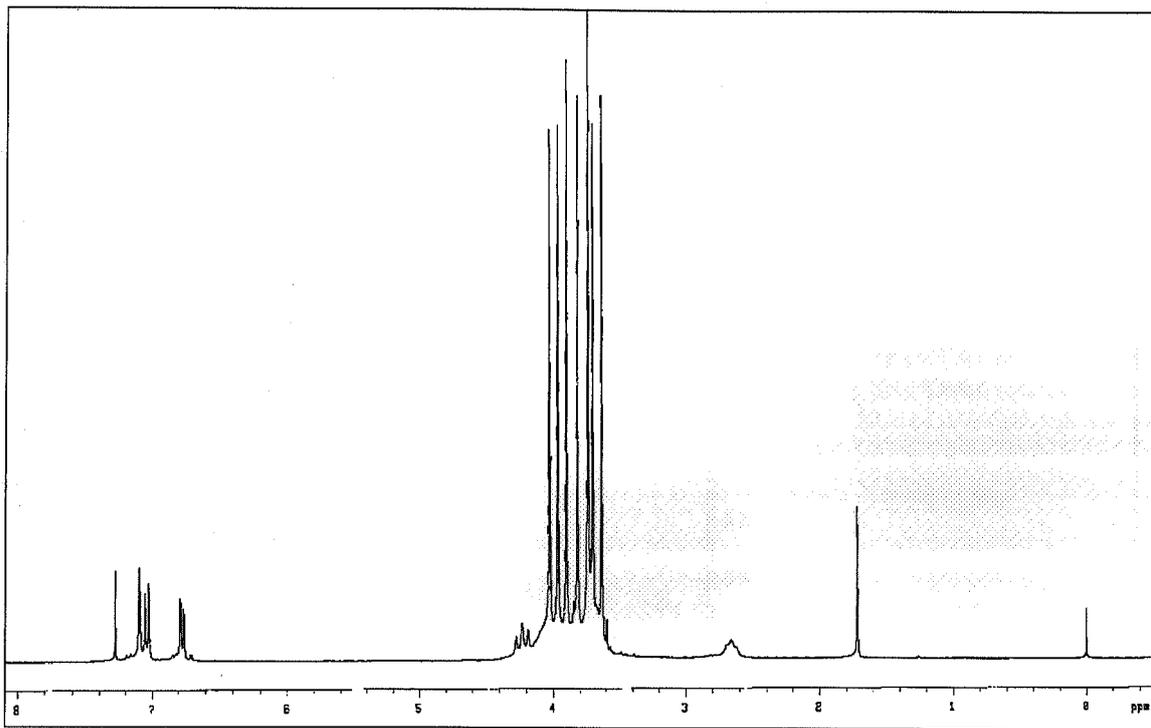
Análisis encontrados:	41.52% C	3.67% H	2.06% N
$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrNO}_{13}\text{Pd}$ requiere:	41.70% C	3.77% H	1.87% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3184, 3286

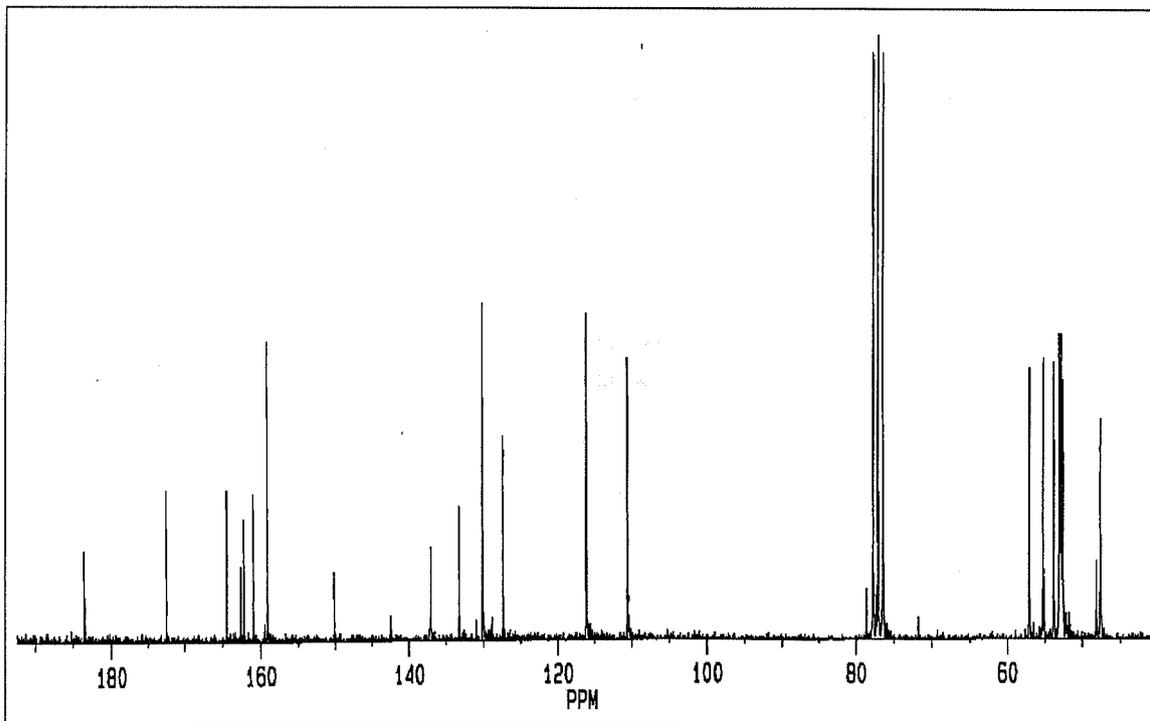
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.68 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.63, 3.70, 3.73, 3.81, 3.90, 3.96, 4.02 (s, 23H, 7 OMe + 2H,  $\text{CH}_2$  ocultos por los grupos OMe), 4.25 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 6.77 (dd, 1H, H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ ), 7.04 (d, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$ ), 7.10 (d, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 47.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 52.6, 52.7, 52.9, 53.0, 53.7, 55.1, 57.0 (s, Me), 110.5, 116.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 127.3 (s, C cuaternario), 130.0 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 133.2, 137.0, 142.4, 150.1, 159.1, 160.9, 162.1, 162.5, 164.4, 172.4, 183.5 (s, C cuaternarios) ppm.

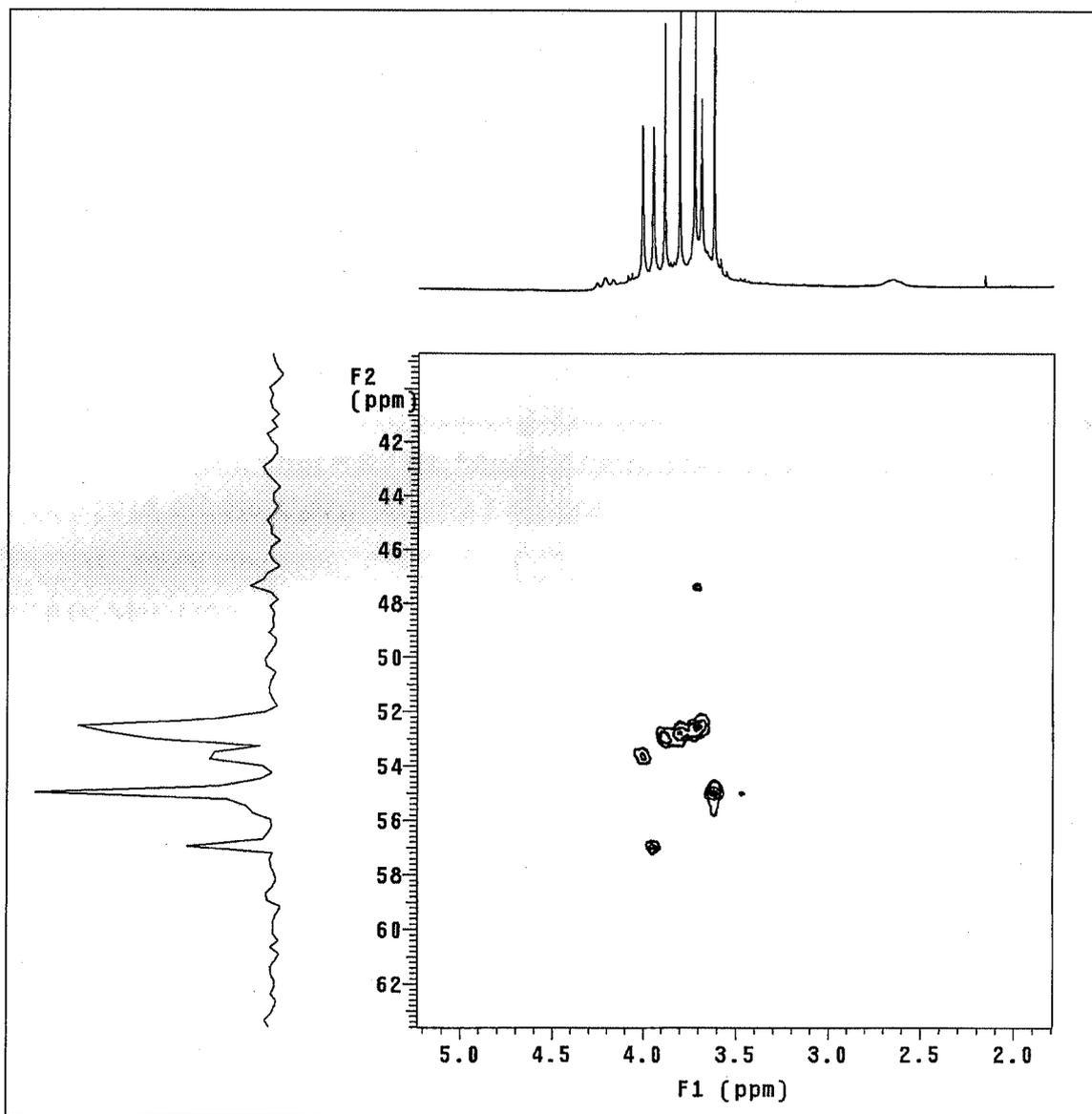




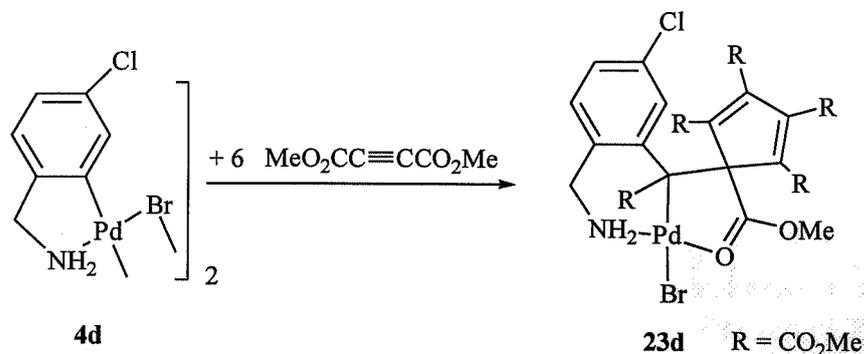
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 23c



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 23c

Correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de 23c (ampliación)

### 3.4.34 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)-2,\text{Cl}-5\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**23d**)



A una suspensión del complejo **4d** (100 mg, 0.153 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{CO}_2\text{CMe}$  (150  $\mu\text{l}$ , 1.22 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 48 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **23d** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (103 mg, 0.137 mmol).

**Rendimiento:** 45%

**Punto de fusión:** 158 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.31 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

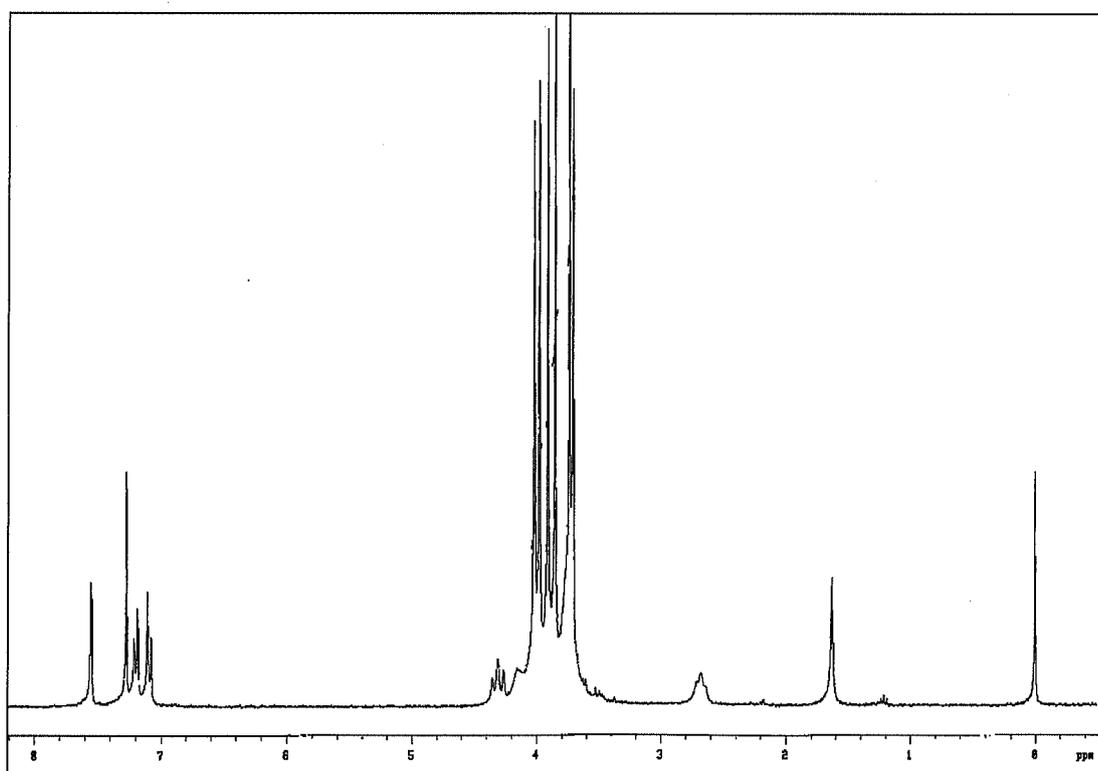
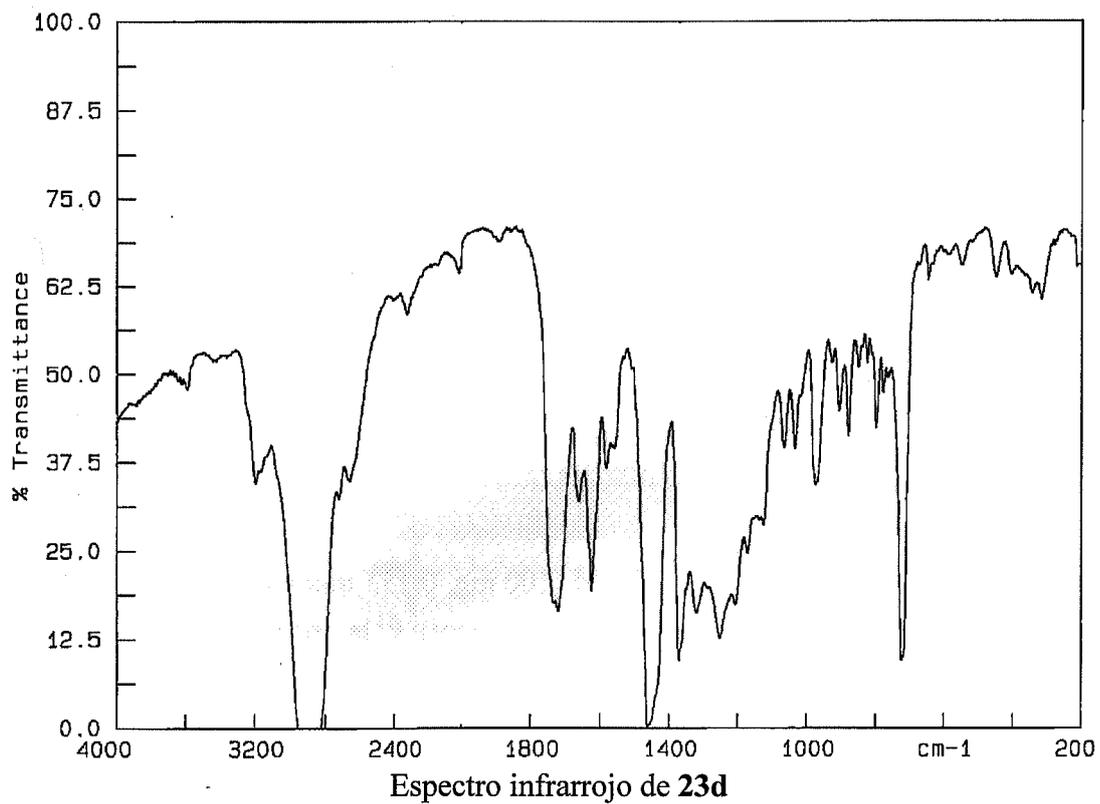
**Análisis elemental:**

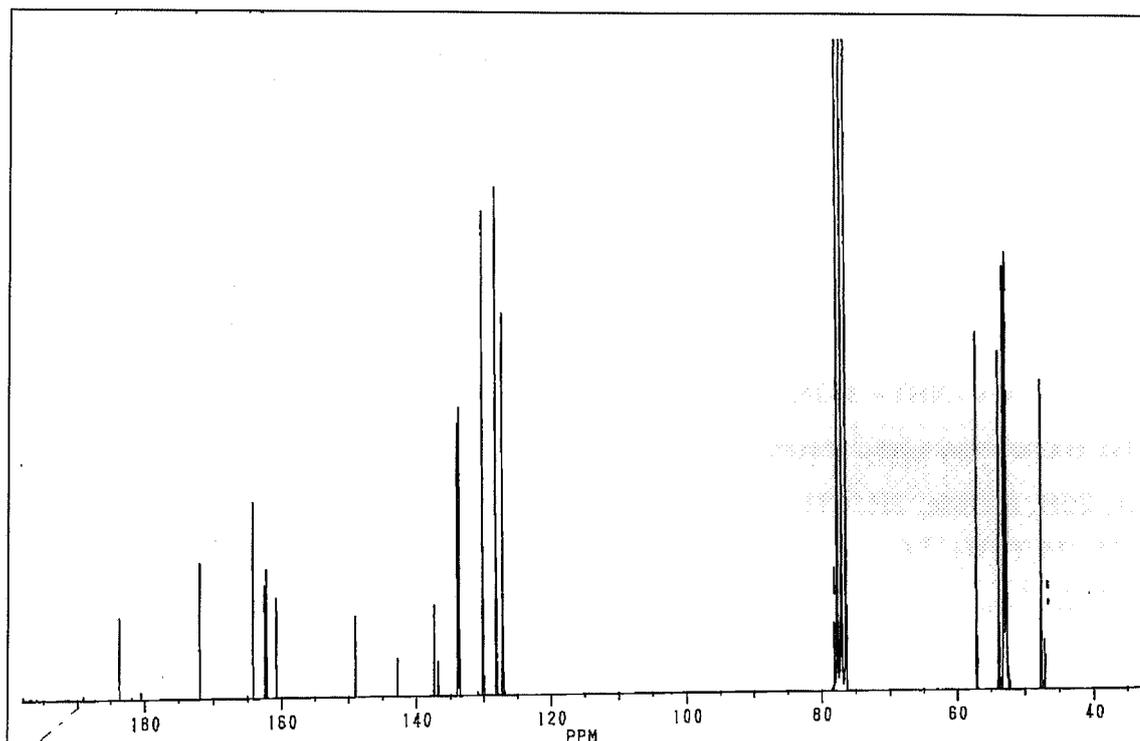
Análisis encontrados:	39.50% C	3.23% H	1.87% N
$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{BrClNO}_{12}\text{Pd}$ requiere:	39.86% C	3.35% H	1.86% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3184, 3286

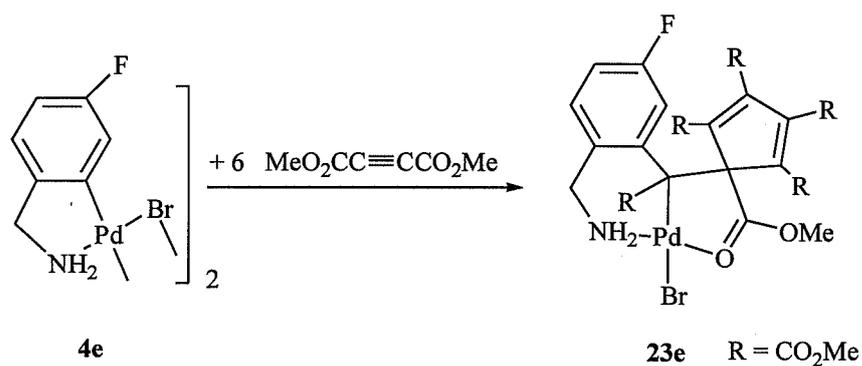
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.68 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.71, 3.73, 3.85, 3.91, 3.97, 4.01 (s, 19H, 6 OMe + 1H,  $\text{CH}_2$ , oculto por los grupos OMe), 4.15 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.31 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 7.09 (d, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 7.19 (dd, 1H, H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 7.55 (d, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 47.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 52.6, 52.7, 53.0, 53.1, 53.8, 57.1 (s, Me), 127.2, 128.1, 130.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 133.6, 133.8, 133.9, 136.7, 137.3, 142.7, 148.9, 160.7, 162.1, 162.4, 164.2, 171.9, 183.6 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **23d**

### 3.4.35 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**23e**)



A una suspensión del complejo **4e** (100 mg, 0.161 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{CO}_2\text{CMe}$  (200  $\mu\text{l}$ , 1.63 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 18 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **23e** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (134 mg, 0.182 mmol).

**Rendimiento:** 56%

**Punto de fusión:** 175 °C (desc.)

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.92 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

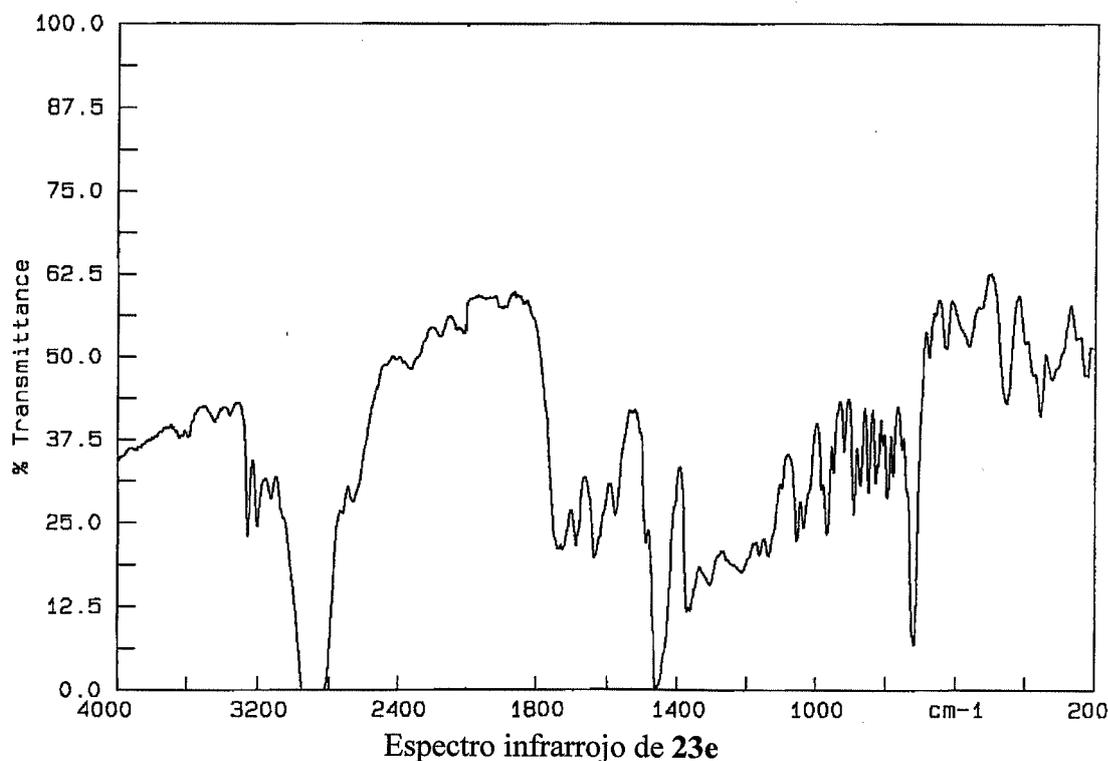
**Análisis elemental:**

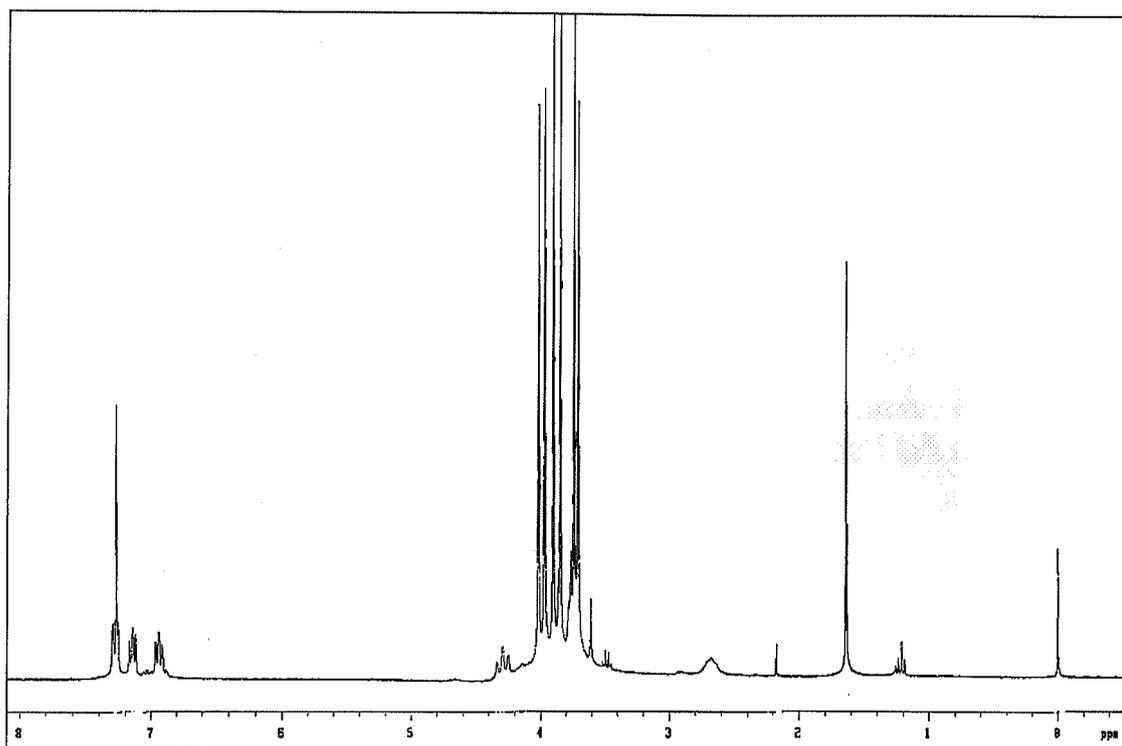
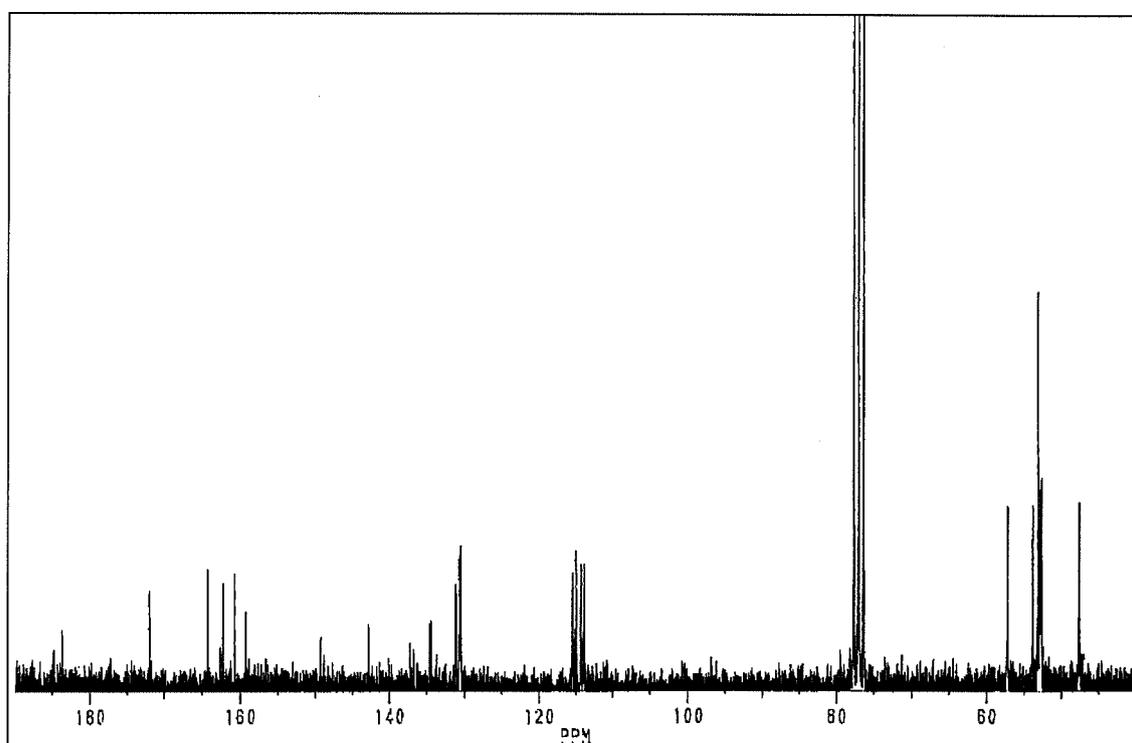
Análisis encontrados:	40.44% C	3.31% H	2.08% N
$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{BrFNO}_{12}\text{Pd}$ requiere:	40.76% C	3.42% H	1.90% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3128, 3200, 3254

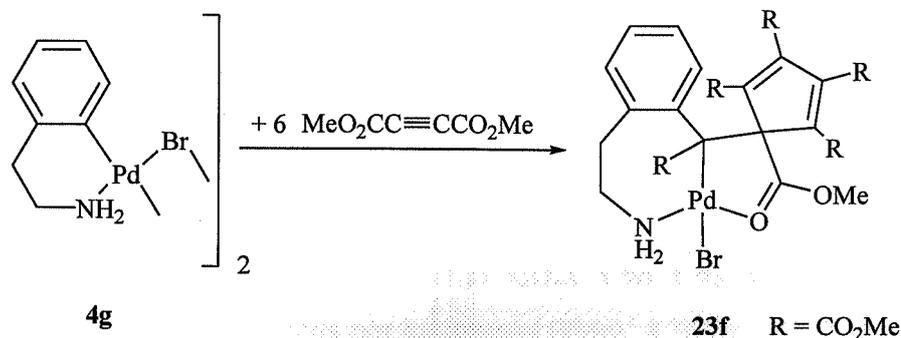
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.68 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.70, 3.74, 3.84, 3.90, 3.97, 4.02 (s, 20H, 6 OMe, 2H,  $\text{CH}_2$ , ocultos por los grupos OMe), 4.30 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 6.94 (dt, 1H, H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HF}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$ ), 7.14 (dd, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HF}} = 6 \text{ Hz}$ ), 7.25 (dd, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 47.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 52.6, 52.8, 53.0, 53.8, 57.1 (s, Me), 114.0 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 22.5 \text{ Hz}$ ), 115.2 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 21.0 \text{ Hz}$ ), 130.5 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{CF}} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 131.1 (d, C cuaternario,  $^4J_{\text{CF}} = 3.2 \text{ Hz}$ ), 134.5 (d, C cuaternario,  $^3J_{\text{CF}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 137.2, 142.7, 149.2, 160.7 (s, C cuaternarios), 161.7 (d, *i*-C,  $J_{\text{CF}} = 250.1 \text{ Hz}$ ) 162.1, 172.0, 183.6 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 23eEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 23e

### 3.4.36 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**23f**)



A una suspensión del complejo **4g** (150 mg, 0.25 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{CO}_2\text{CMe}$  (235  $\mu\text{l}$ , 2.00 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 3 días. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **23f** precipita como un sólido amarillo intenso que se filtra y se seca por succión (345 mg, 0.471 mmol).

**Rendimiento:** 96%

**Punto de fusión:** 247 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.00 \times 10^{-4}$  M)

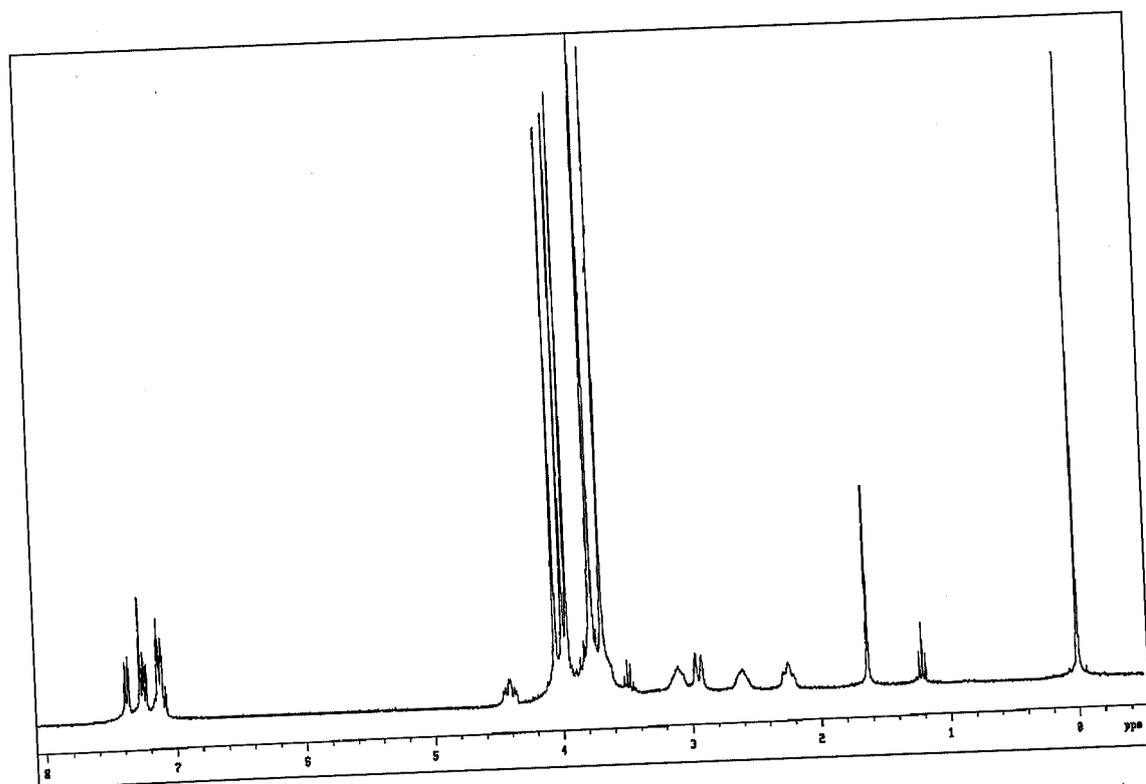
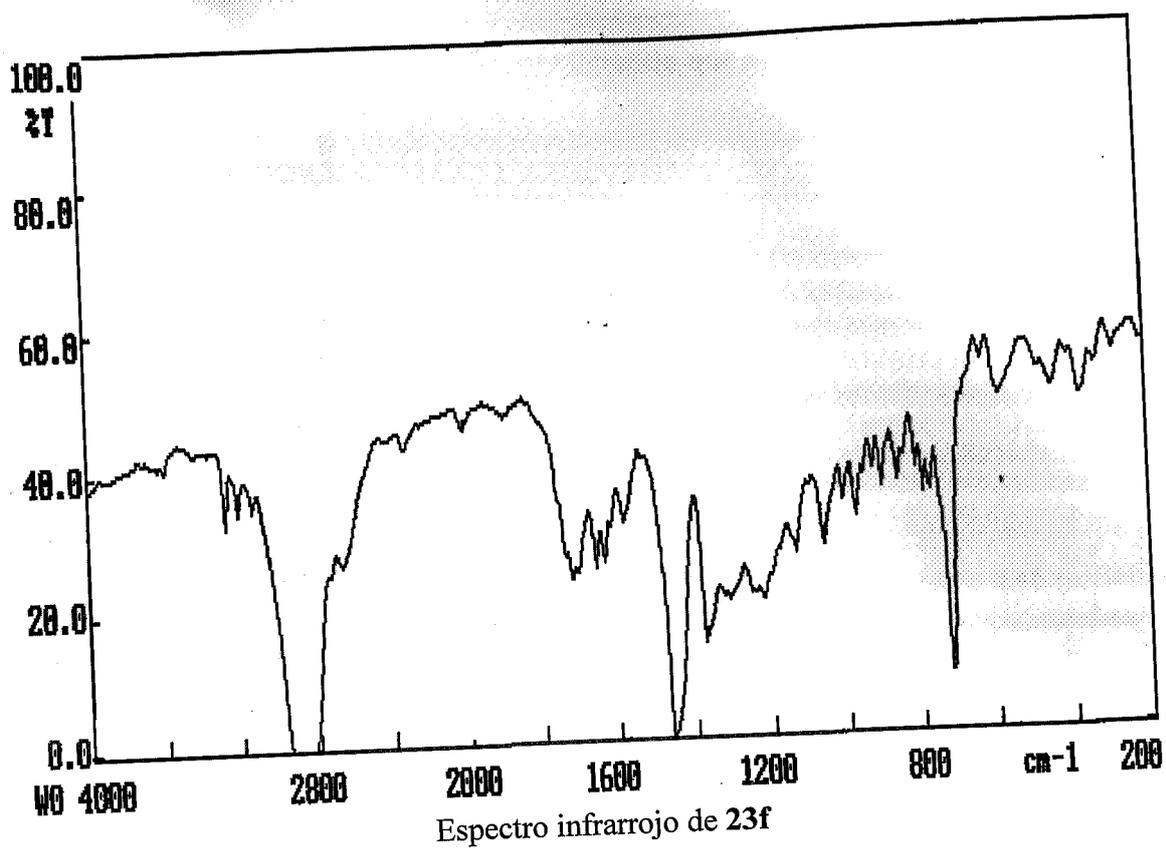
**Análisis elemental:**

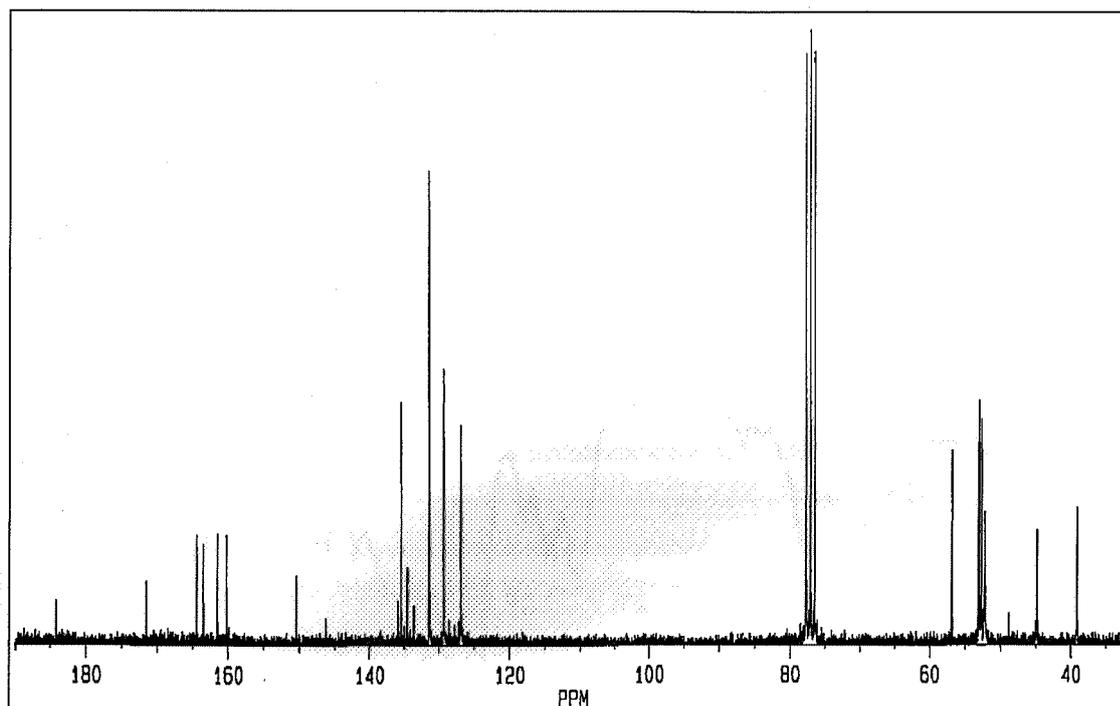
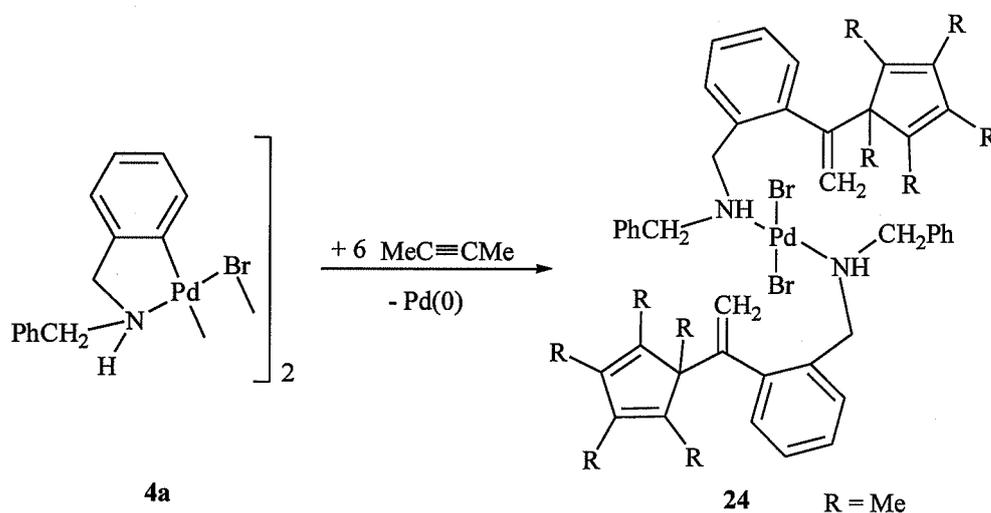
Análisis encontrados:	42.48% C	3.70% H	1.88% N
$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrNO}_{12}\text{Pd}$ requiere:	42.62% C	3.85% H	1.91% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3128, 3203, 3268

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 2.24 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (m, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 2.94 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ) 3.68, 3.70, 3.76, 3.95, 3.98, 4.04 (s, 19H, 6 OMe + 1H,  $\text{NH}_2$  oculto por los grupos OMe), 4.36-4.44 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.12 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.23 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.37 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 39.1, 44.8, 52.1, 52.6, 52.9, 53.1, 56.8 (s, 8C,  $\text{CH}_2$  y Me), 126.8, 129.3, 131.3, 135.4 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.5, 146.2, 150.3, 160.1, 161.4, 163.4, 164.3, 171.4, 184.1 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **23f**3.4.37 Preparación de **24**

A una suspensión del complejo **4a** (350 mg, 0.457 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$  (0.6 ml, 9.0 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 3 días. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade una mezcla de éter etílico/n-hexano (1:1, 25 ml). El

complejo **24** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (100 mg, 0.101 mmol).

**Rendimiento:** 22%

**Punto de fusión:** 164 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.40 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	62.99% C	6.48% H	2.79% N
C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd requiere:	63.64% C	6.37% H	2.85% N

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3230

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 0.84 (s, 3H, Me), 1.36 (s, 3H, Me), 1.46 (s, 3H, Me), 1.63 (s, 6H, Me), 3.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.28 (m, 1H, NH), 5.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.53 (dd, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz), 6.99 (dt, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz), 7.16 (dt, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz), 7.38 (m, 5H, Ph), 8.26 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

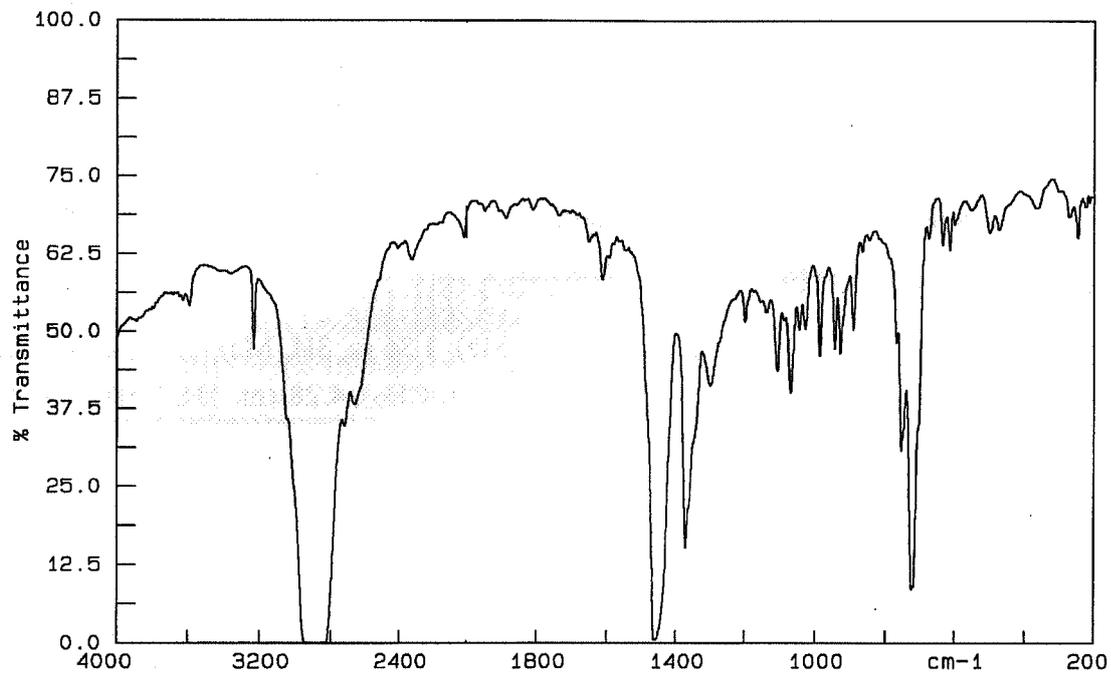
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 10.1, 10.8, 11.1, 18.9 (s, 5C, Me), 53.3, 57.6, (s, CH<sub>2</sub>), 62.0 (s, C cuaternario), 116.3 (s, =CH<sub>2</sub>), 126.4, 126.7, 127.0, 128.4 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o Ph), 128.7, 130.0 (s, CH, *o*-Ph y *m*-Ph), 131.3 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o Ph), 131.7, 135.4, 135.8, 136.2, 138.7, 139.9, 142.3, 149.1 (s, C cuaternarios) ppm.

**Determinación de la estructura cristalina de 24**

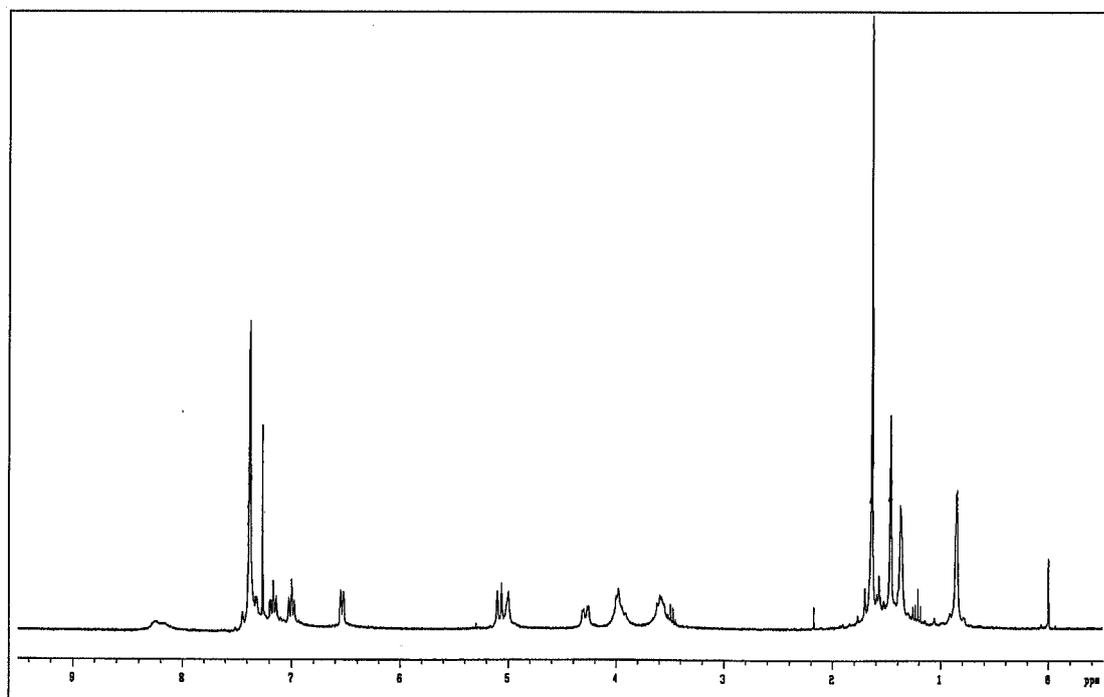
Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por evaporación de una disolución diluida de **24** en éter-etílico. Un prisma naranja de dimensiones 0.62 x 0.44 x 0.23 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 76 reflexiones centradas con precisión ( $7.2^\circ < 2\theta < 25.0^\circ$ ). Se recogieron un total de 4726 reflexiones en la región  $6.36^\circ < 2\theta < 50.00^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073$  Å), de las cuales 4488 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0452$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.898 y 0.727). La estructura se resolvió por el método del método directo y se refinó basándose en F<sup>2</sup> (programa SHELXL). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

El R1 final es de 0.0520 para 2151 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 256 parámetros, siendo WR2 0.1145 para el total de las reflexiones.

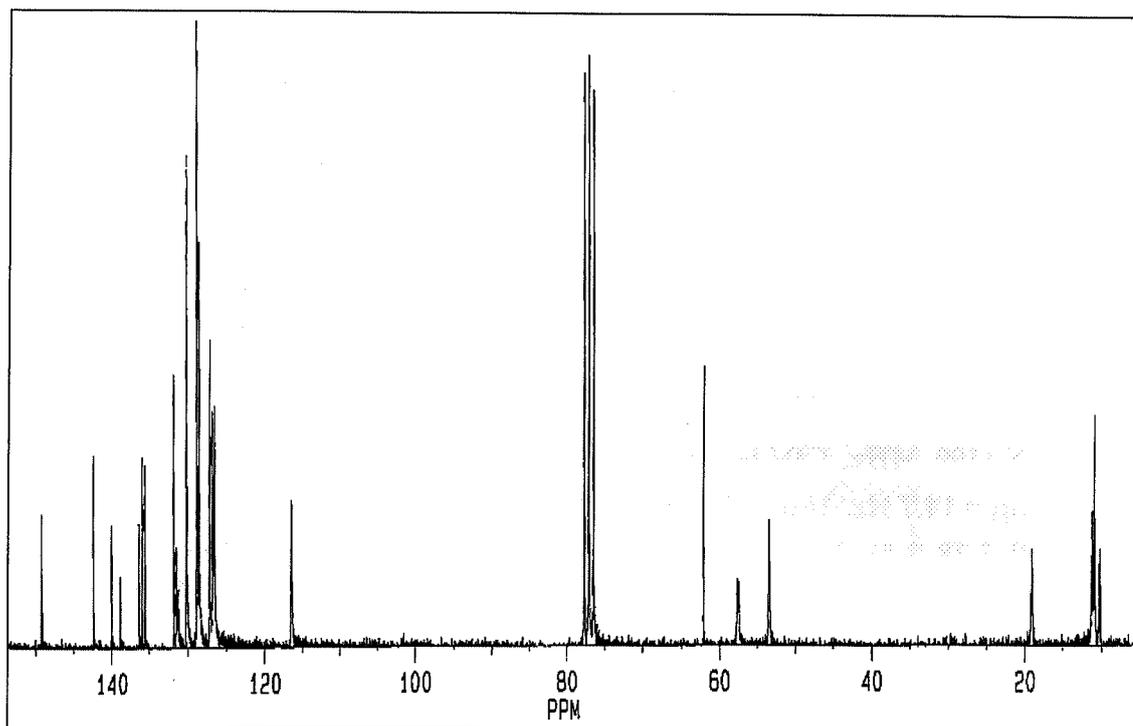
El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y  $a$  y  $b$  son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 0.687$ , máximo  $\Delta\rho = -0.727 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .



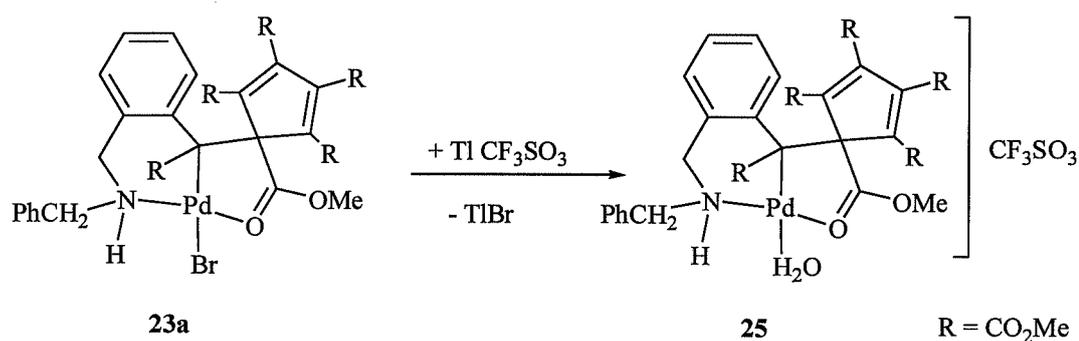
Espectro infrarrojo de 24



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 24

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **24**

**3.4.38 reparación de  $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf}) [\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}]$  (**25**)**



A una suspensión del complejo **23a** (480 mg, 0.593 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{TiOTf}$  (210 mg, 0.593 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 7 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **25** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión en atmósfera de nitrógeno (425 mg, 0.474 mmol).

**Rendimiento:** 80%

**Punto de fusión:** 174-175 °C

**Conductividad:** 86  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $3.6 \times 10^{-4}$  M)

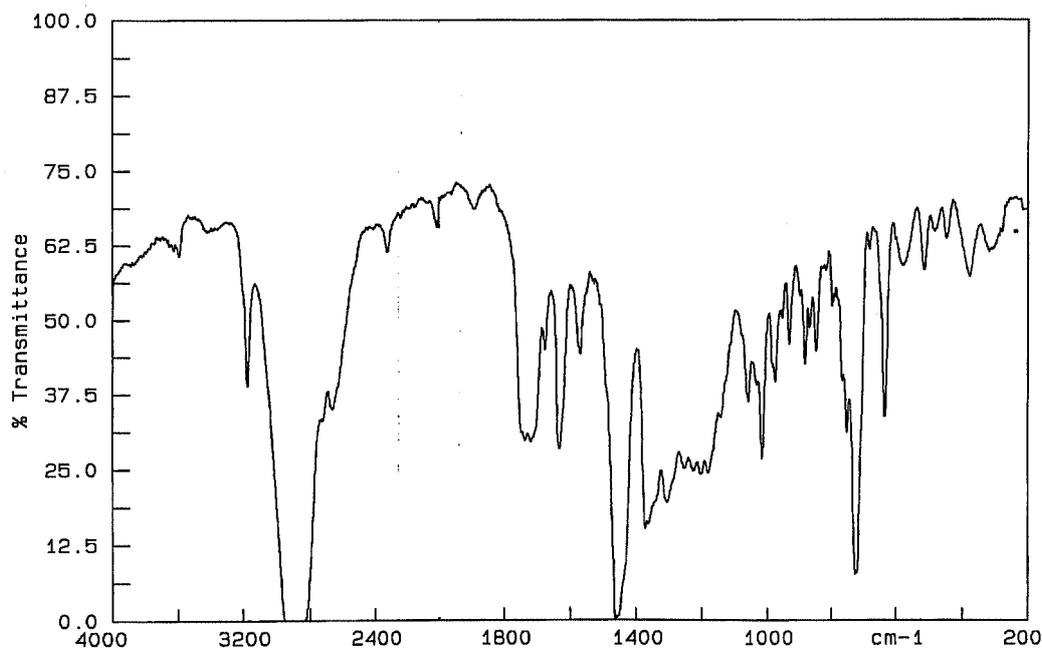
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	44.64% C	3.68% H	2.23% N	3.31% S
$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{NO}_{16}\text{PdS}$ requiere:	44.23% C	3.82% H	1.56% N	3.58% S

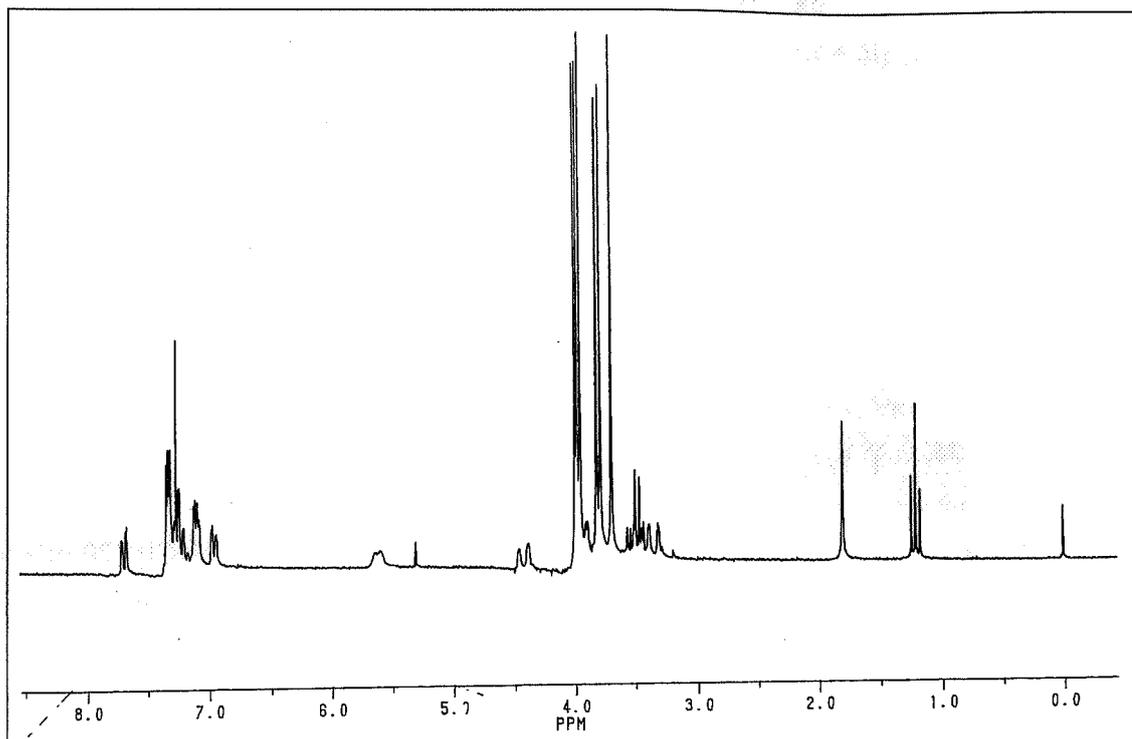
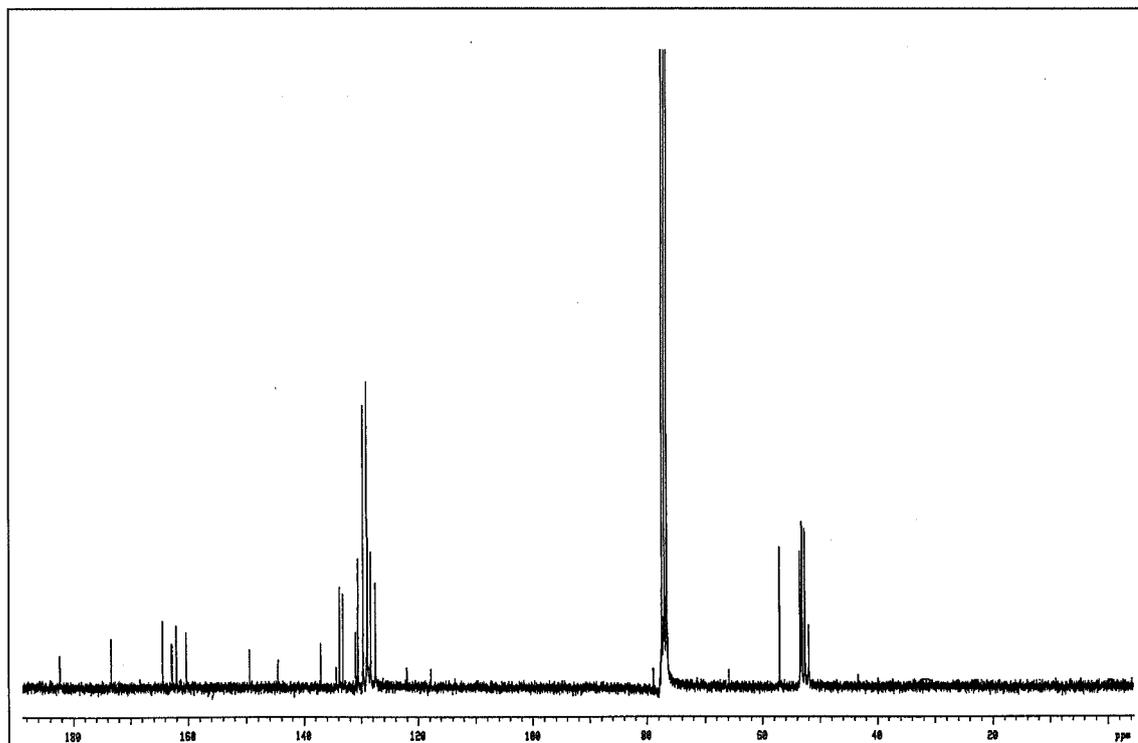
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3145

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.81(s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$  coordinada al Pd), 3.36 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz), 3.50 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz), 3.69, 3.78, 3.81, 3.95, 3.98, 3.99 (s, 19H, 6 OMe + 1H,  $\text{CH}_2$  oculto por los grupos OMe), 4.43 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 15.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz), 5.60 (m, 1H, NH), 6.96 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 15$  Hz), 7.11-7.33 (m, 7H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 7.69 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz) ppm.

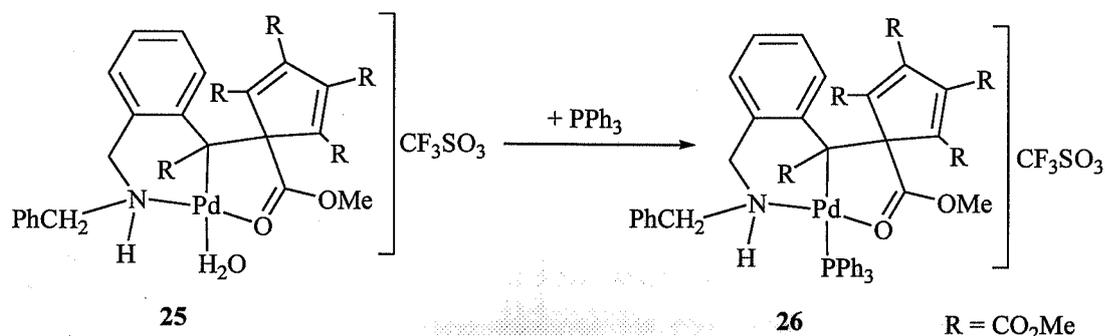
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 52.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 52.6 (s, Me), 52.7 (s, Me), 53.0 (s, Me), 53.2 (s, Me), 53.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 53.5 (s, Me), 57.0 (s, Me), 117.9, 122.0 (s, C cuaternarios), 127.5, 128.3, 128.8, 128.9, 129.0, 129.7, 130.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 131.0, 133.2, 133.8, 134.2, 137.0, 144.2, 149.4, 160.3, 162.0, 162.8, 164.4, 173.3, 183.3 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro infrarrojo de 25

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 25Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 25

### 3.4.39 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}(\text{PPh}_3)](\text{OTf})$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**26**)



A una suspensión del complejo **25** (105 mg, 0.117 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade  $\text{PPh}_3$  (31 mg, 0.117 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 15 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade una mezcla de éter etílico/hexano (1:1, 25 ml). El complejo **26** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (80 mg, 0.07 mmol).

**Rendimiento:** 60%

**Punto de fusión:** 146-148 °C

**Conductividad:**  $98 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.2 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

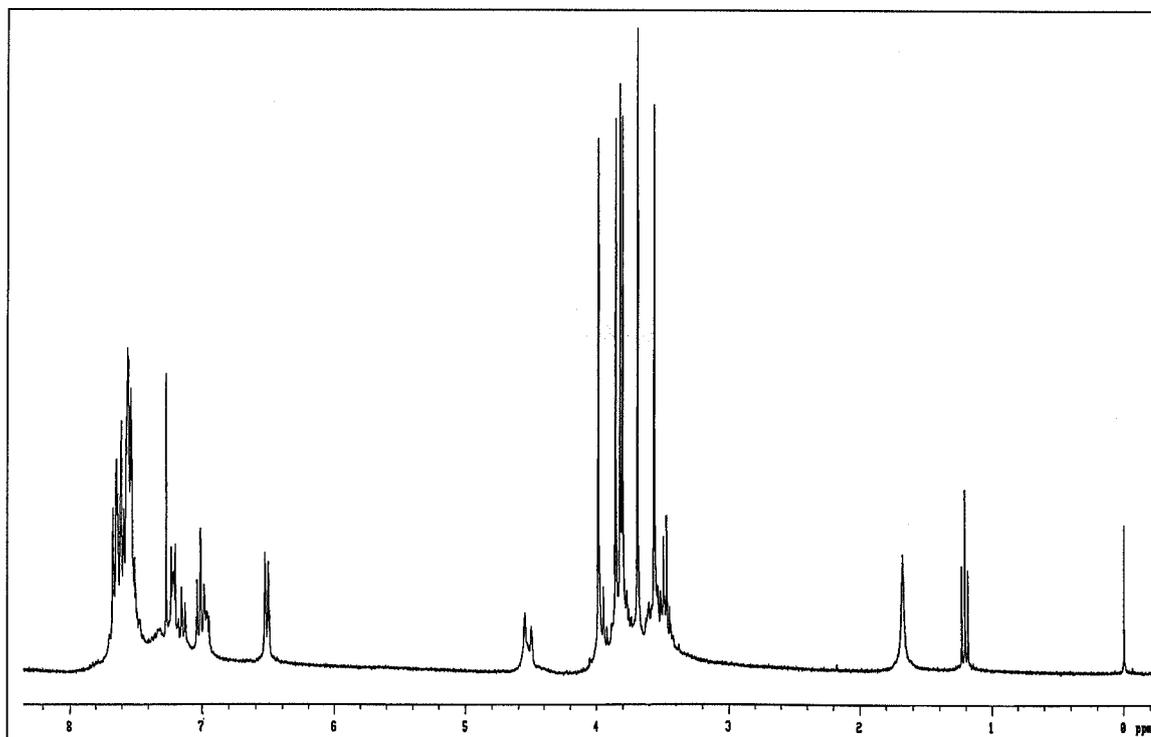
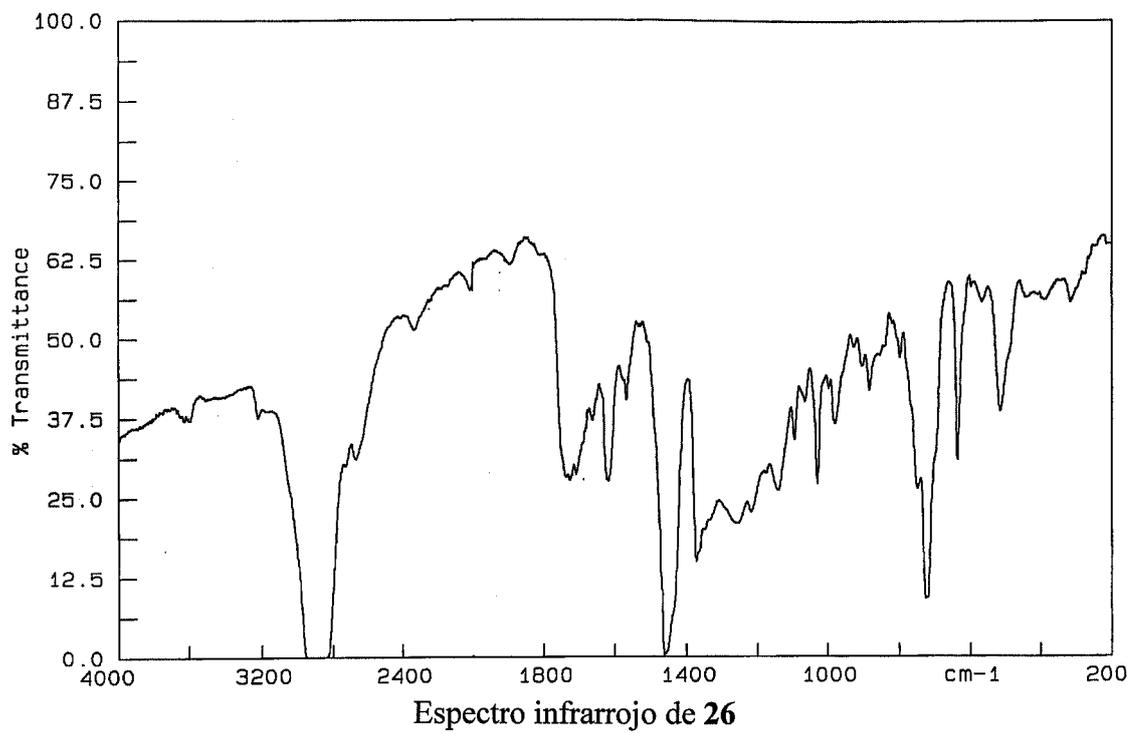
Análisis encontrados:	53.19% C	4.17% H	1.19% N	2.62% S
$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{F}_3\text{NO}_{15}\text{PPdS}$ requiere:	53.71% C	4.15% H	1.23% N	2.81% S

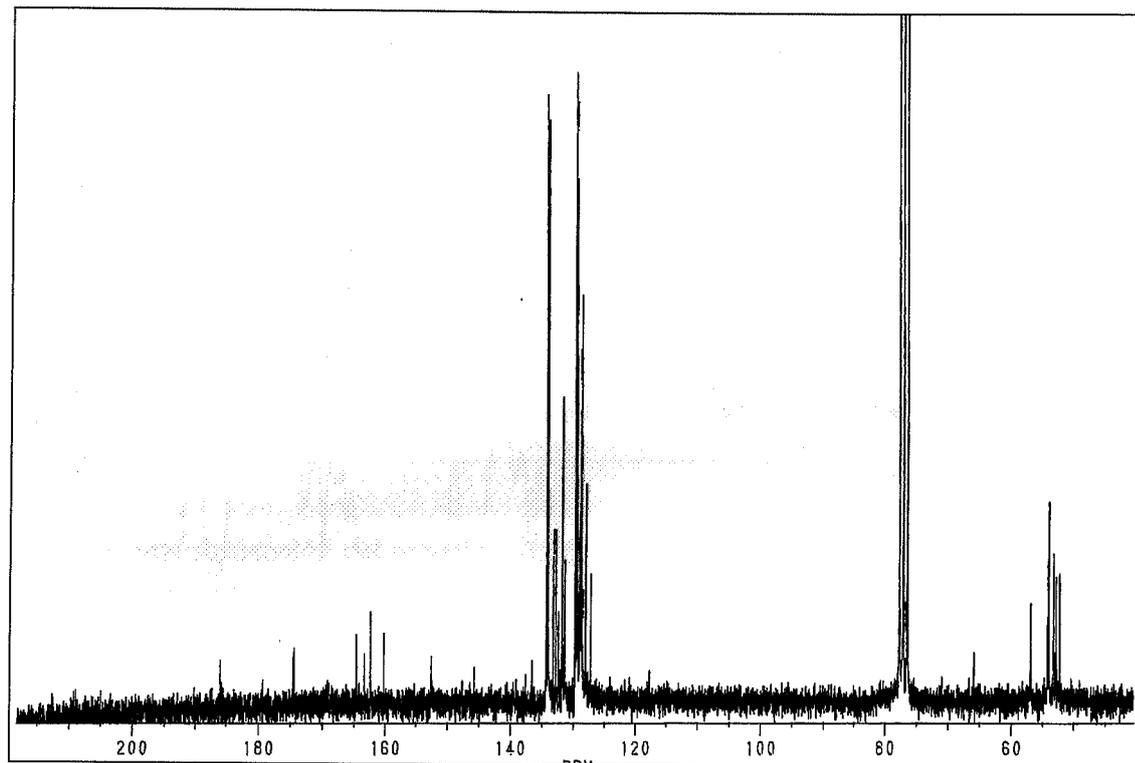
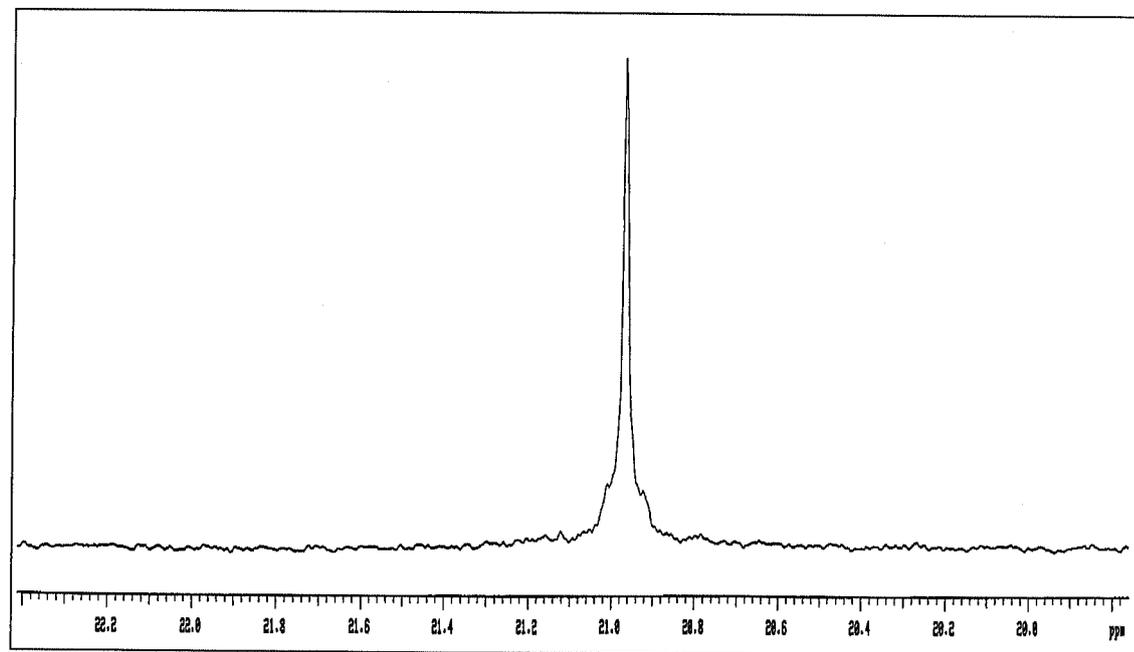
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3220$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.47 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.56, 3.68, 3.80, 3.82, 3.86, 3.98, (s, 21H, 6 OMe + 3H,  $\text{CH}_2$ , señales ocultas por los grupos OMe), 4.53 (m, 1H, NH), 6.52 (d, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz), 6.97-7.23 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , y Ph), 7.55-7.78 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , y Ph) ppm.

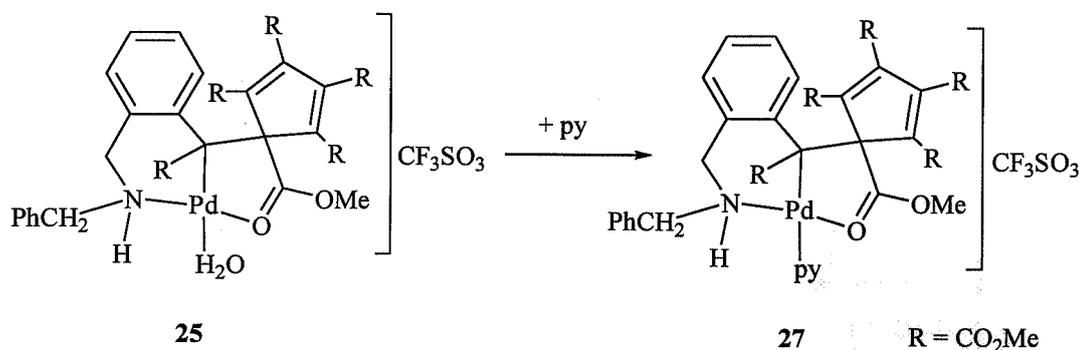
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 52.2, 52.8, 53.0, 53.2, 53.9, 54.2, 56.8, 65.8 (s,  $\text{CH}_2$  y Me), 127.1, 127.9, 128.6, 128.7, 128.8 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , y Ph), 129.0 (s, C cuaternario), 129.3 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129.4, 129.6 (s, *o*-CH y *m*-CH, Ph), 131.3, 131.6, 131.7 (s, CH, Ph), 132.2, 132.3 (s, C cuaternarios), 132.7 (s, CH, Ph), 133.0, 133.1 (s, C cuaternarios), 134.0, 134.2 (s, CH, Ph), 135.8, 145.9, 152.5, 160.1, 162.3, 163.3, 164.5, 174.4, 174.5, 185.9 (s, C cuaternarios) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20.97 (s) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 26Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de 26

### 3.4.40 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}\}(\text{py})](\text{OTf})$ [ $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ] (**27**)



A una suspensión del complejo **25** (130 mg, 0.145 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se le añade piridina (20  $\mu\text{l}$ , 0.15 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 23 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **27** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (112 mg, 0.117 mmol).

**Rendimiento:** 81%

**Punto de fusión:** 225 °C

**Conductividad:** 117  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.2 \times 10^{-4}$  M)

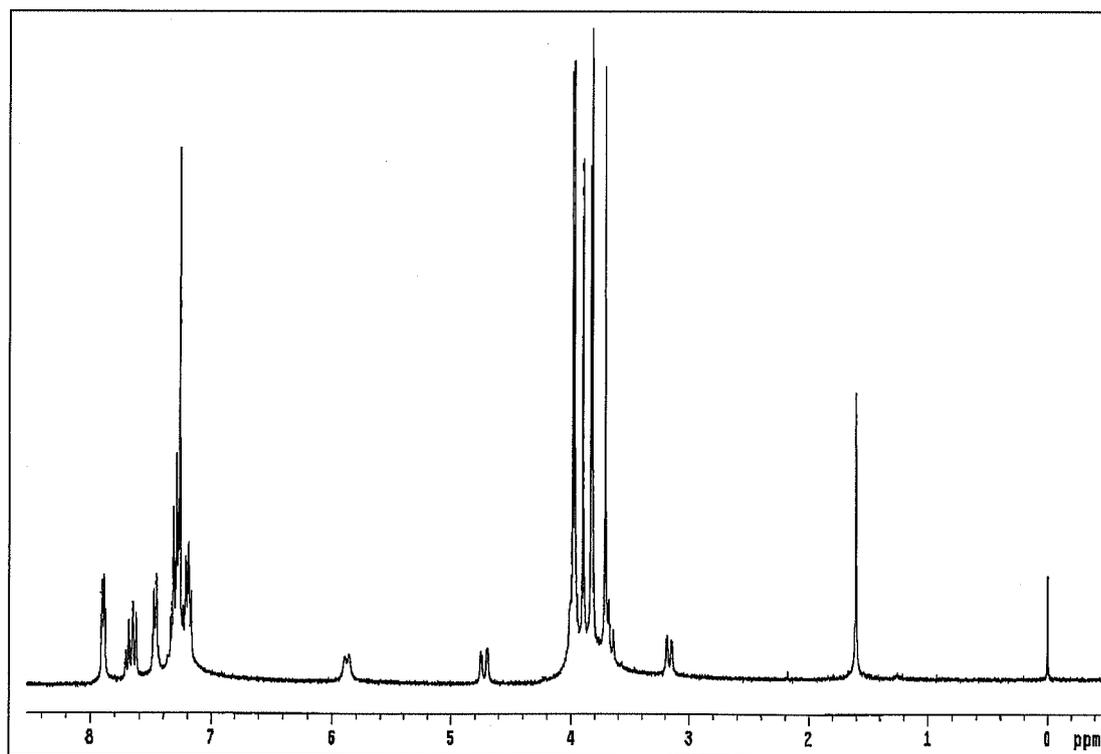
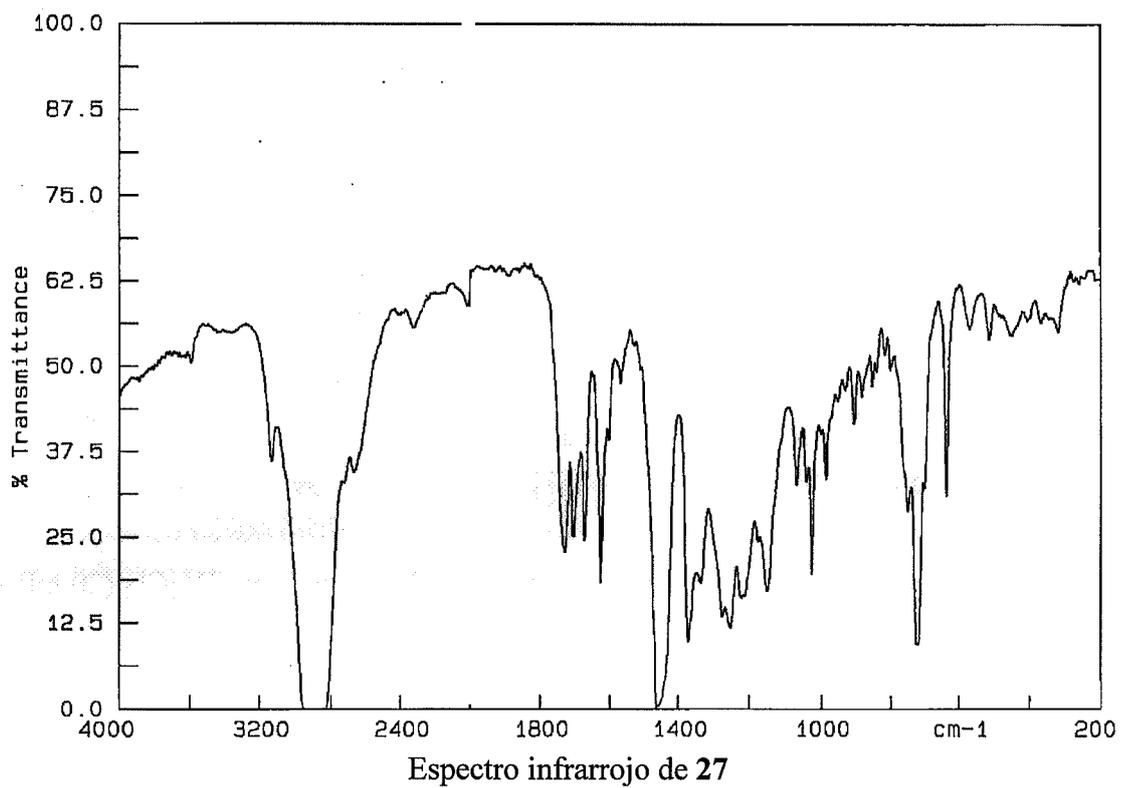
**Análisis elemental:**

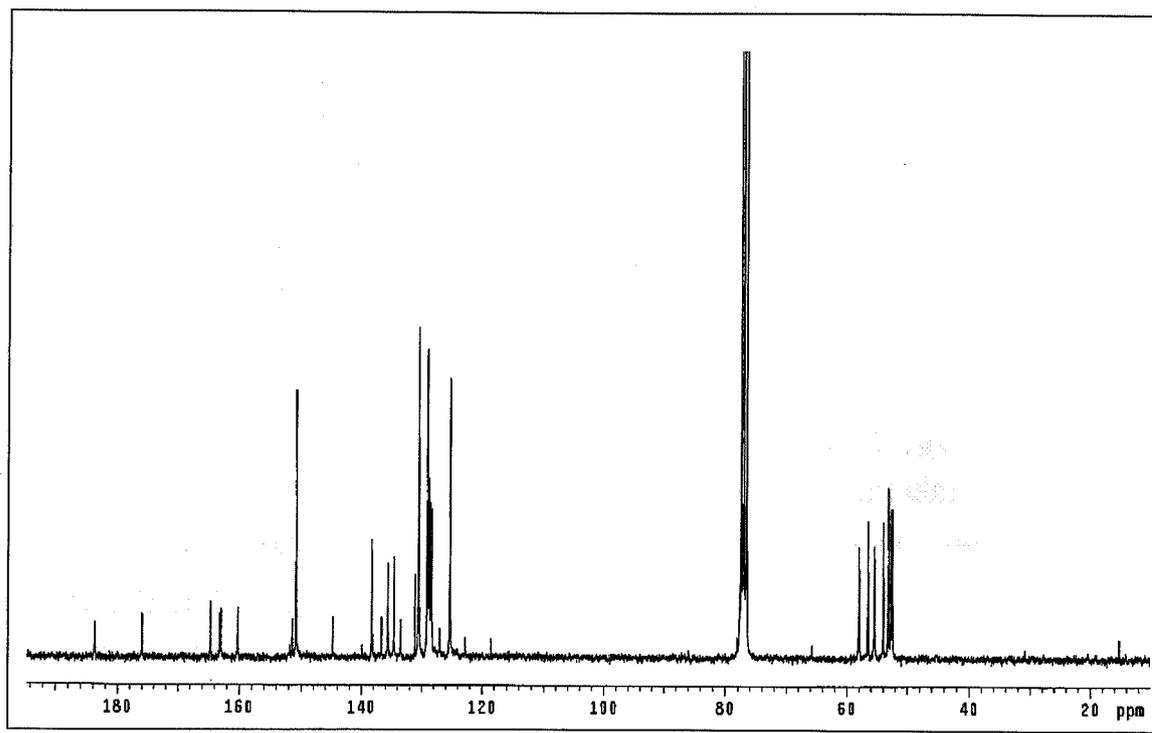
Análisis encontrados:	47.22% C	3.71% H	2.89% N	3.36% S
$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_{15}\text{PdS}$ requiere:	47.68% C	3.87% H	2.93% N	3.35% S

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3128$

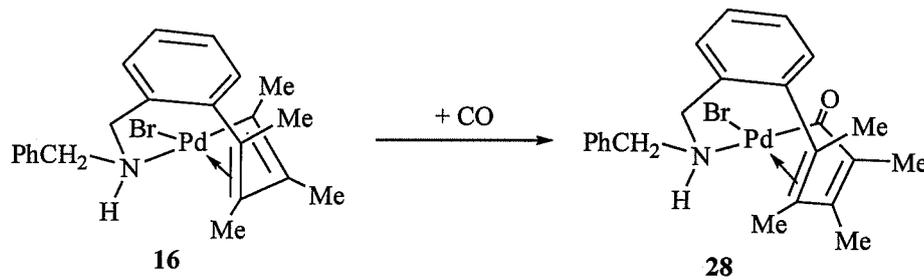
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 3.16 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.66 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71, 3.82, 3.83, 3.90, 3.97, 3.98 (s, 18H, 6 OMe), 4.01 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.72 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.87 (m, 1H, NH), 7.17-7.34 (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 7.47 (m, 1H, *p*-py), 7.66 (m, 2H, *m*-py), 7.89 (m, 2H, *o*-py) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 52.5 (s, Me), 52.8 (s, Me), 53.1 (s, Me), 53.2 (s, Me), 54.0 (s, Me), 55.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.6 (s, Me), 58.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 118.5, 122.7 (s, C cuaternarios), 125.3 (s, CH, *m*-py), 127.0 128.3, 128.5 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.7 (s, CH, *p*-py), 128.8 (s, CH, Ph), 129.0, 130.4 (s, CH, *o*-Ph y *m*-Ph), 131.1, 133.5, 134.6, 135.6, 136.7 (s, C cuaternarios), 138.3 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 140.0, 144.8 (s, C cuaternarios), 150.8 (s, CH, *o*-py), 151.8, 160.2, 162.9, 163.2, 164.6, 175.9, 183.7 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 27

### 3.4.41 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}\text{Br}]$ [R = Me] (28)



A través de una disolución del complejo **16** (250 mg, 0.509 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) se burbujea CO durante 1.5 h. La mezcla resultante se agita durante 8 h y la disolución que se obtiene se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **28** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (190 mg, 0.366 mmol).

**Rendimiento:** 72%

**Punto de fusión:** 187-188 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.20 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	53.14% C	4.95% H	2.68% N
$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BrNOPd}$ requiere:	53.25% C	5.05% H	2.70% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3225;  $\nu$  (CO) = 1680

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.68 (s, 3H, Me), 1.76 (s, 3H, Me), 2.11 (s, 3H, Me), 2.15 (s, 3H, Me), 2.73 (triplete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 3.52 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 3.66 (m, 1H, NH), 4.03 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 4.31 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ), 7.07-7.46 (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

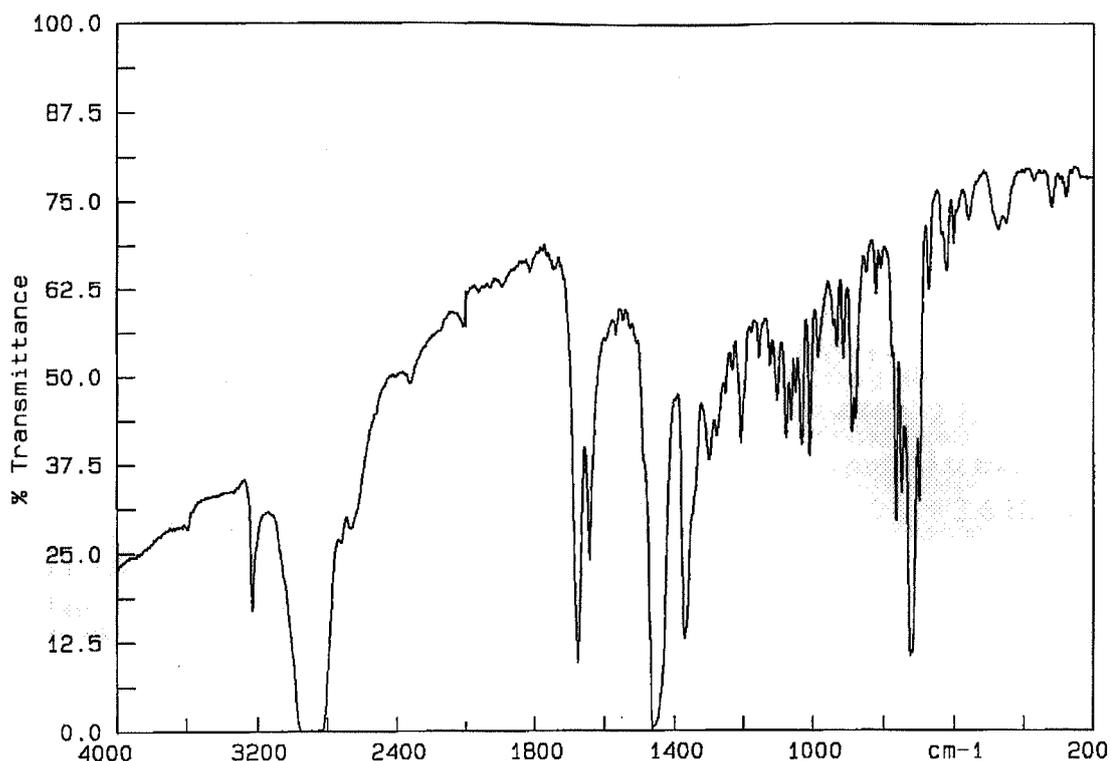
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 11.6 (s, Me), 15.2 (s, Me), 24.2 (s, Me), 26.0 (s, Me), 48.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 49.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 102.6, 127.5 (s, C cuaternarios), 127.8, 127.9 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph), 128.7, 129.2 (s, *o*-CH y *m*-CH, Ph), 129.4, 129.6, 132.2 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph), 133.9, 136.4, 141.2, 141.3, 158.3 (s, C cuaternarios), 209.9 (s, CO) ppm.

**Determinación de la estructura cristalina de 28**

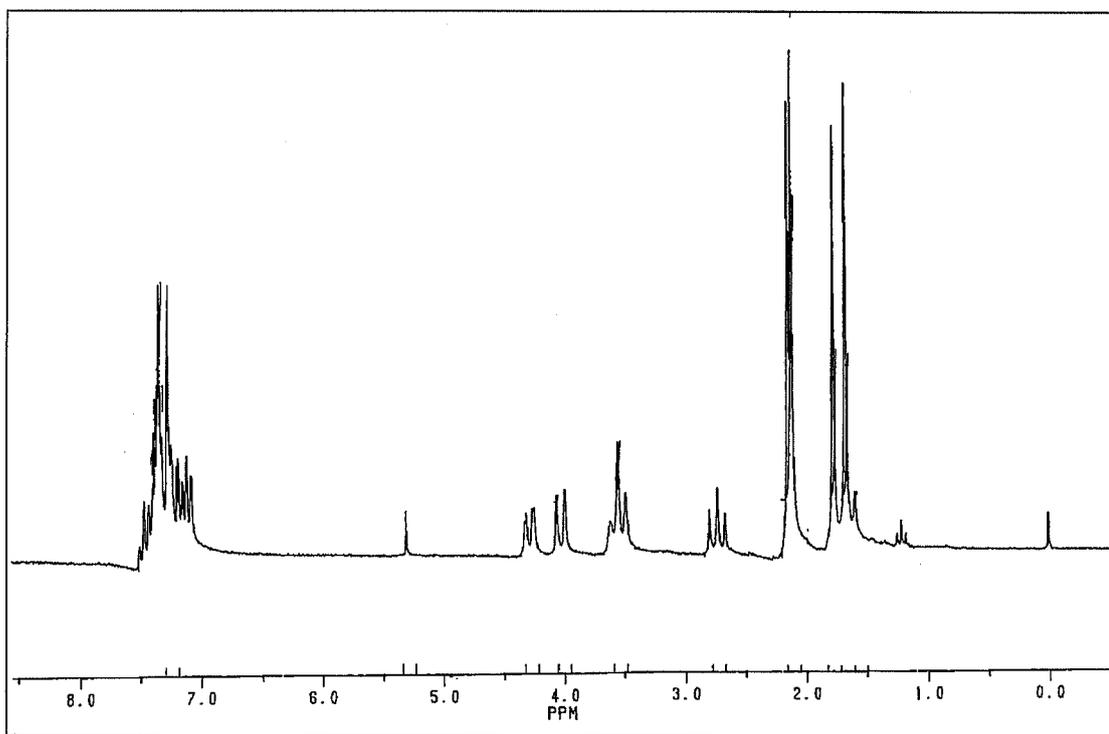
Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión de éter-etílico a través de una disolución saturada de **28** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Un prisma amarillo de dimensiones 0.48 x 0.44 x 0.16 mm fue montado sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 37 reflexiones centradas con precisión ( $12.48^\circ < 2\theta < 26.10^\circ$ ). Se recogieron un total de 14234 reflexiones en la región  $6.24^\circ < 2\theta < 50.00^\circ$  utilizando radiación de Mo- $\text{K}\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), de las cuales 3747 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0411$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.468 y 0.979). La estructura se resolvió por el método del átomo pesado y se refinó basándose en  $F^2$  (programa SHELXL). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

El R1 final es de 0.0220 para 2954 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 248 parámetros, siendo WR2 0.0340 para el total de las reflexiones.

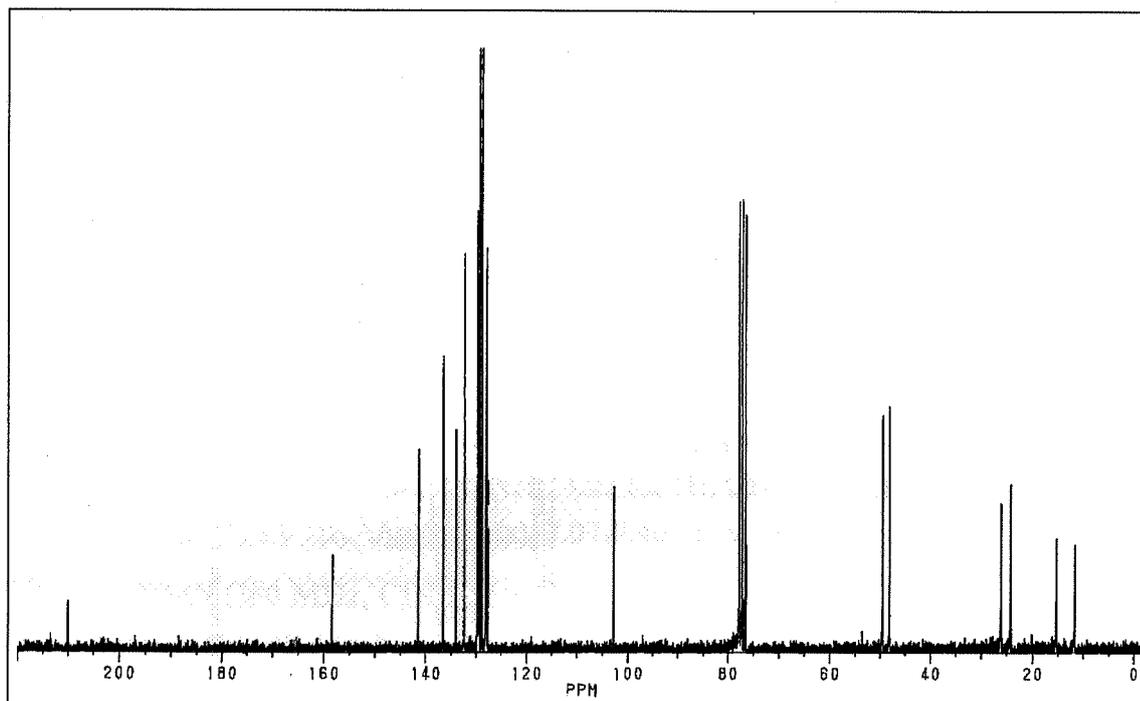
El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y a y b son constantes ajustadas por el programa máximo  $\Delta/\sigma = 0.336$ , máximo  $\Delta\rho = -0.465 \text{ e\AA}^{-3}$ .



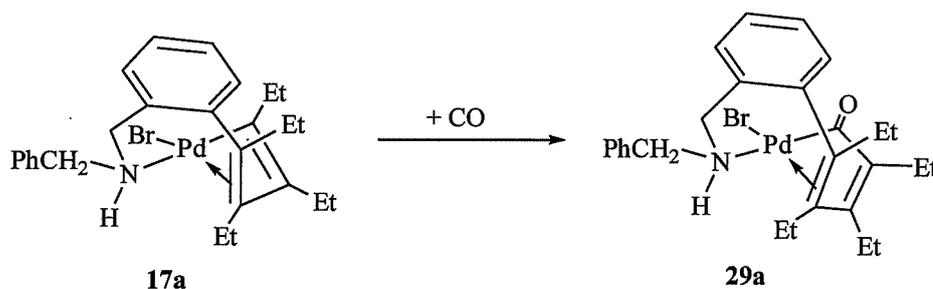
Espectro infrarrojo de 28



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 28

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 28

### 3.4.42 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Et] (29a)



A través de una disolución del complejo **17a** (160 mg, 0.293 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) se burbujea CO durante 1.5 h. Se agita la mezcla resultante durante 8 h y la disolución que se obtiene se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **29a** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (160 mg, 0.278 mmol).

**Rendimiento:** 95%

**Punto de fusión:** 178-180 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.56 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

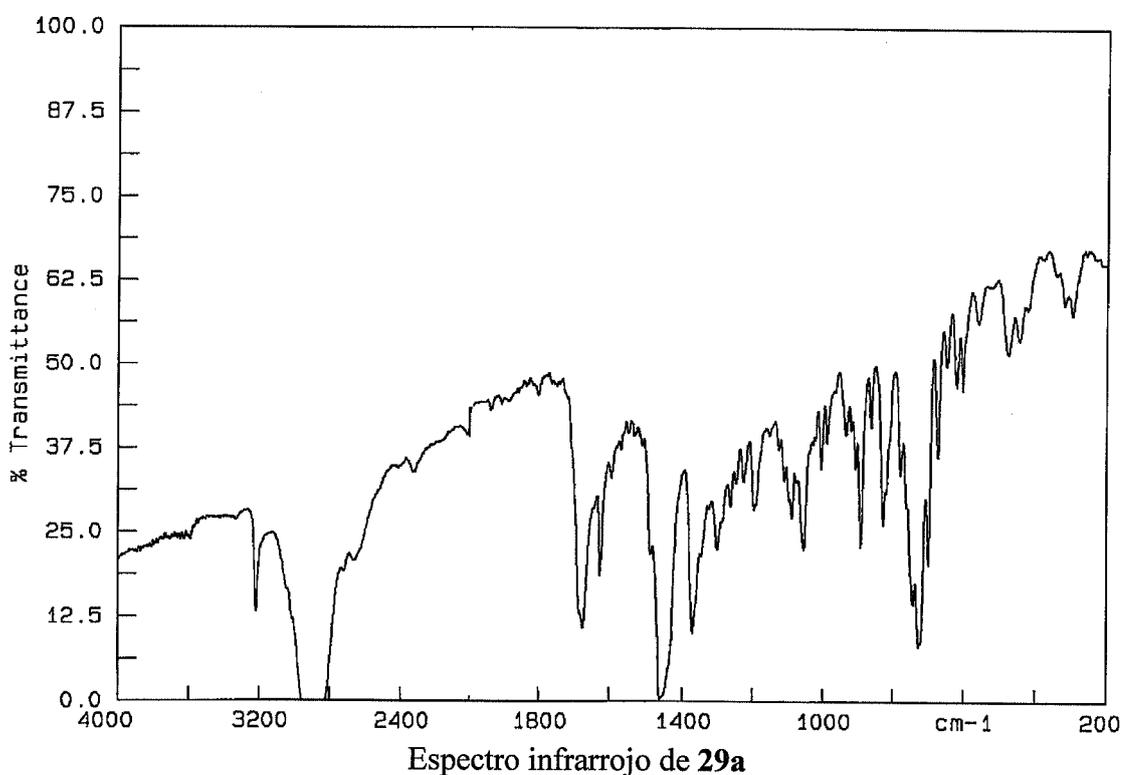
**Análisis elemental:**

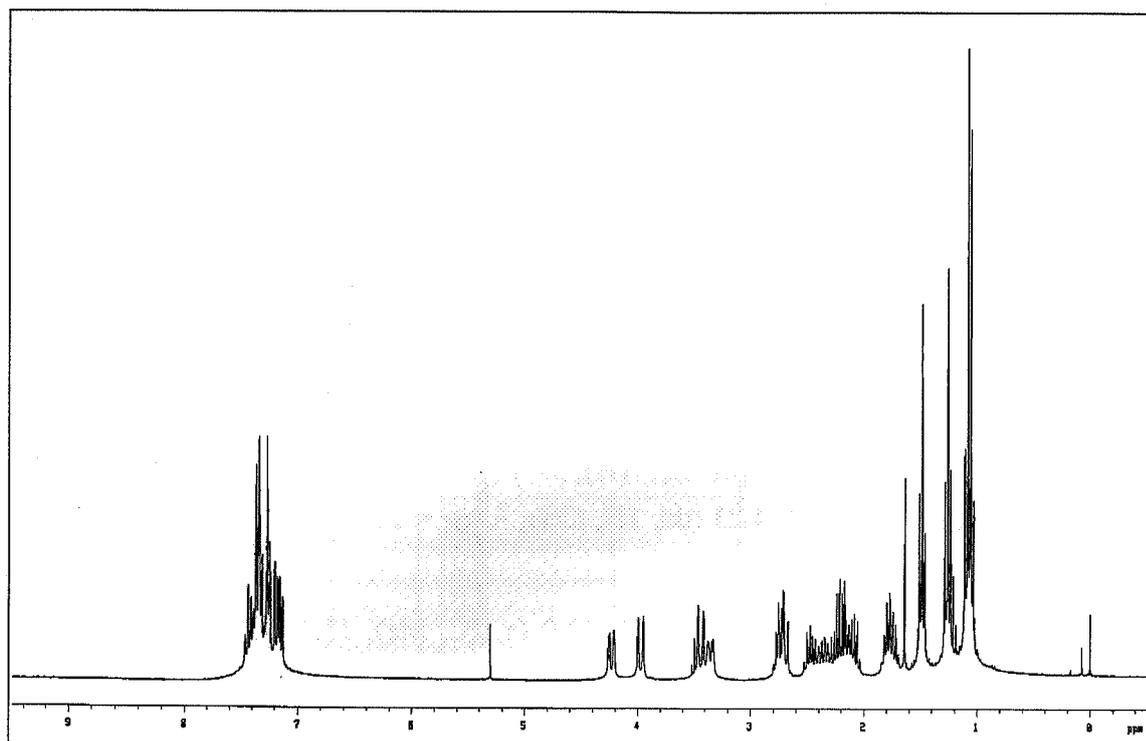
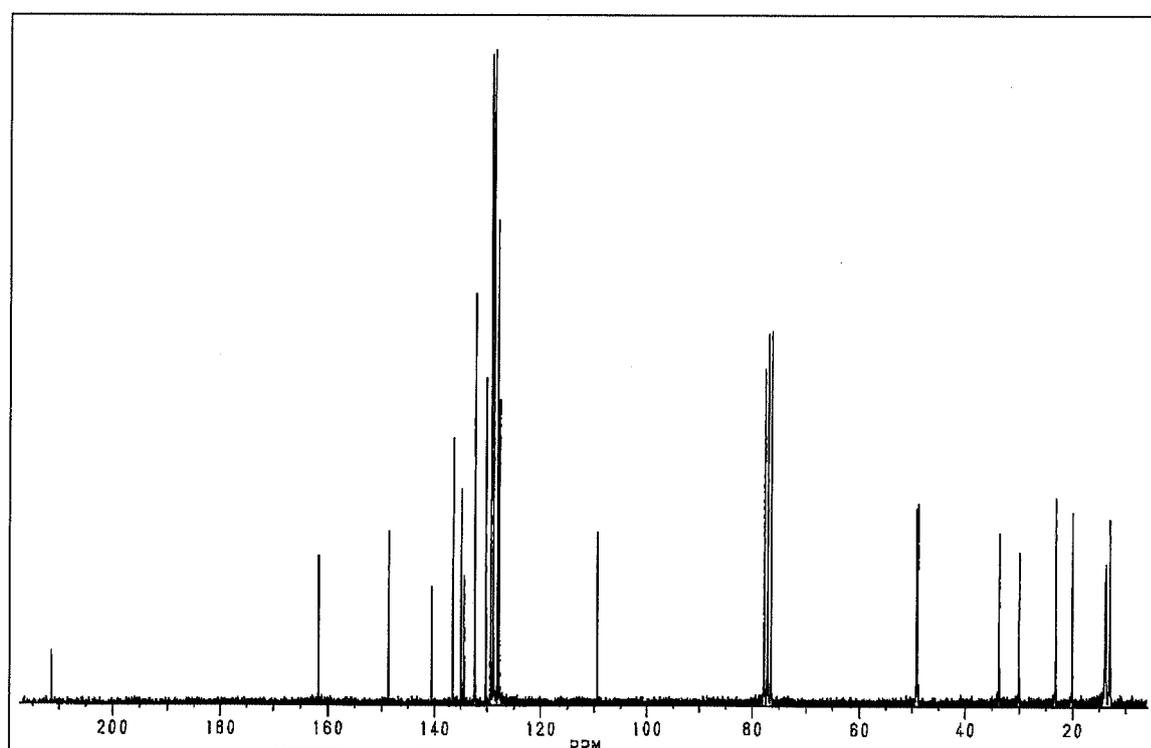
Análisis encontrados:	56.46% C	6.09% H	2.45% N
$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{BrNOPd}$ requiere:	56.41% C	5.96% H	2.44% N

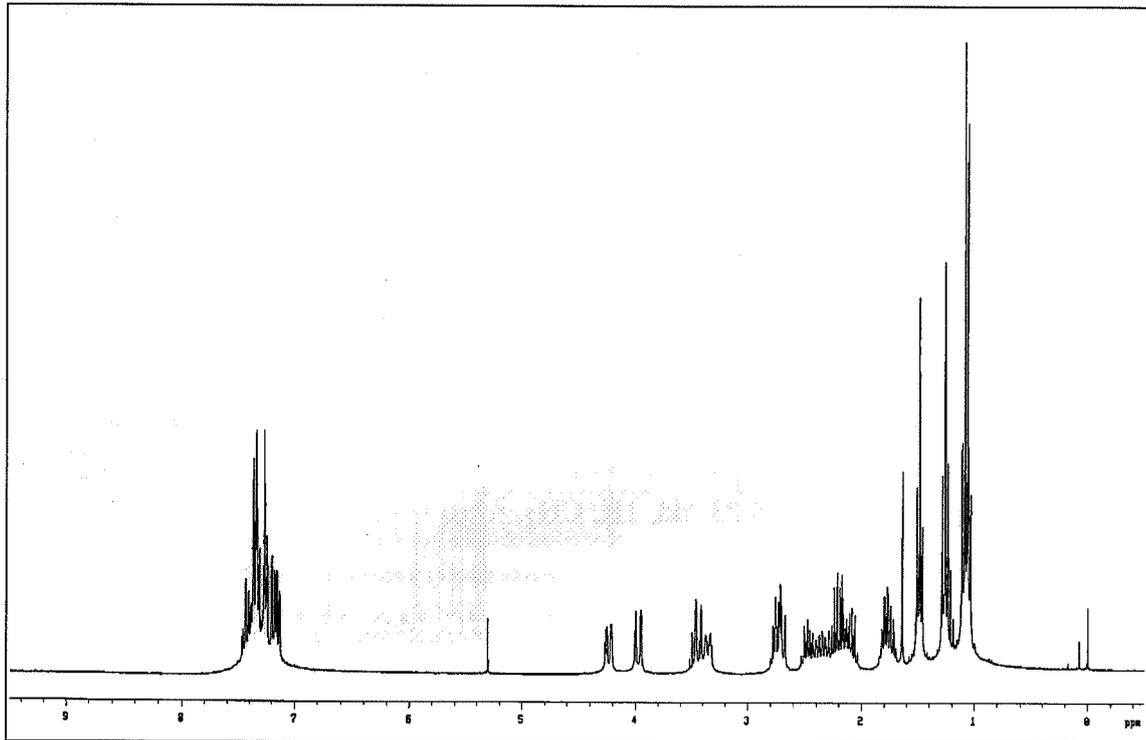
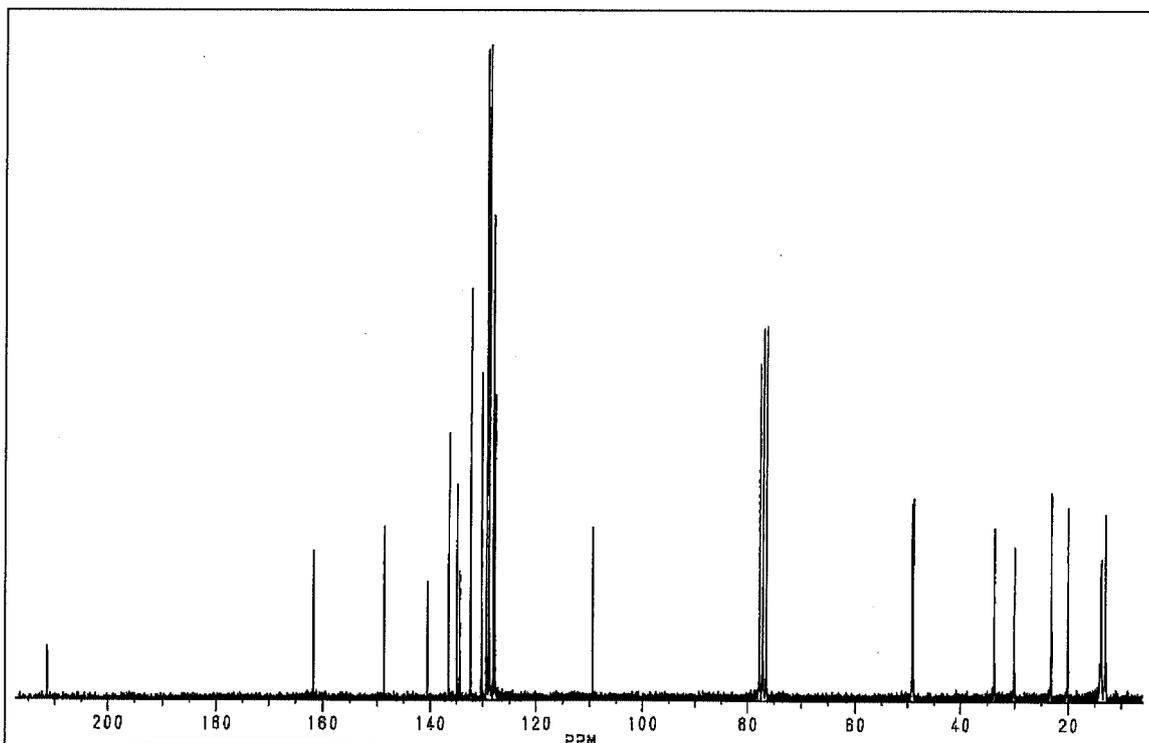
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3215;  $\nu$  (CO) = 1680

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.06 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.08 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.26 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.49 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.16 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.72 (m, 2H de  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  y 1H de  $\text{CH}_2$ ), 3.35 (m, 1H, NH), 3.44 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 3.97 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 4.23 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$ ), 7.13-7.47 (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

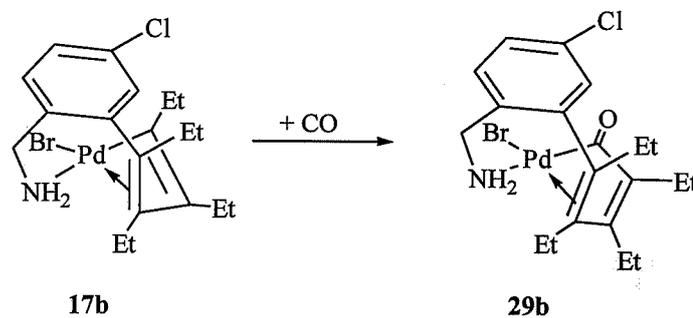
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 13.0 (s, 2C, Me), 13.7 (s, Me), 13.9 (s, Me), 20.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 33.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 48.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 49.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 109.3 (s, C cuaternario), 127.7, 128.0 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph), 128.8, 129.2 (s, *m*-CH y *o*-CH, Ph), 129.3, 130.2, 132.2 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 134.3, 134.8, 136.4, 140.5, 148.6, 161.7 (s, C cuaternarios), 211.3 (s, CO) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 29aEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 29a

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 29aEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 29a

### 3.4.43 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,Cl-5}\}\text{Br}]$ [R = Et] (**29b**)



A través de una disolución del complejo **17b** (110 mg, 0.224 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se burbujea CO durante 2 h y la mezcla resultante se agita durante 1 día. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **29b** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (45 mg, 0.087 mmol).

**Rendimiento:** 39%

**Punto de fusión:** 169-171 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $6.00 \times 10^{-4}$  M)

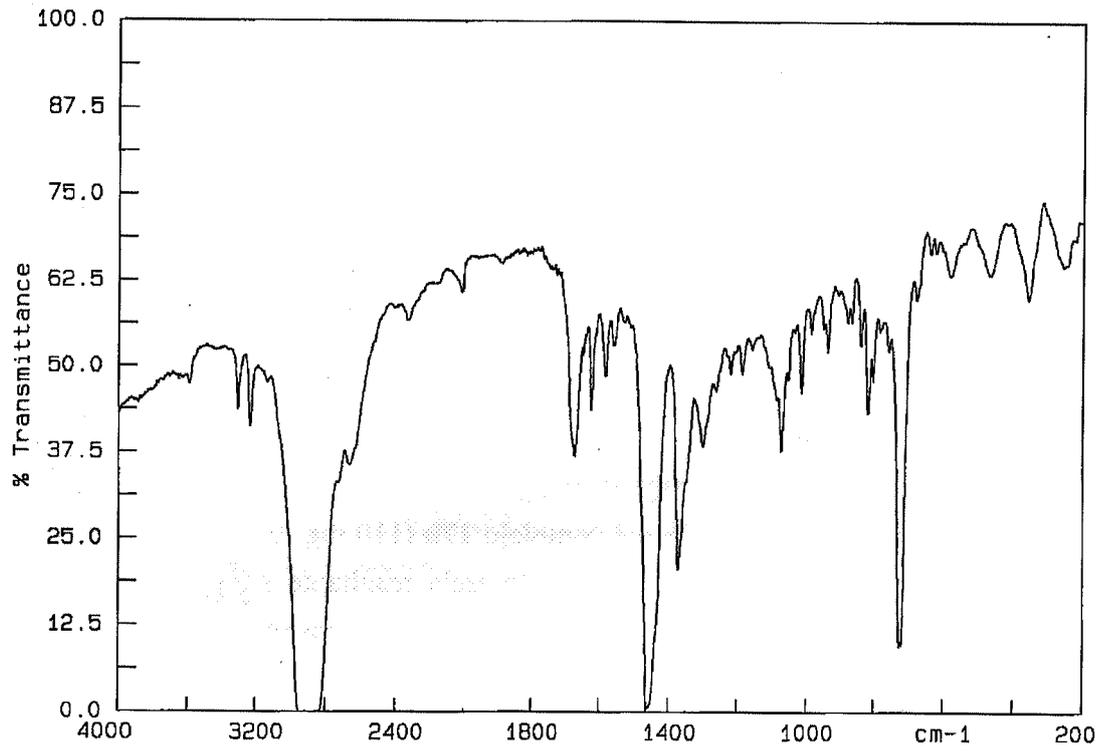
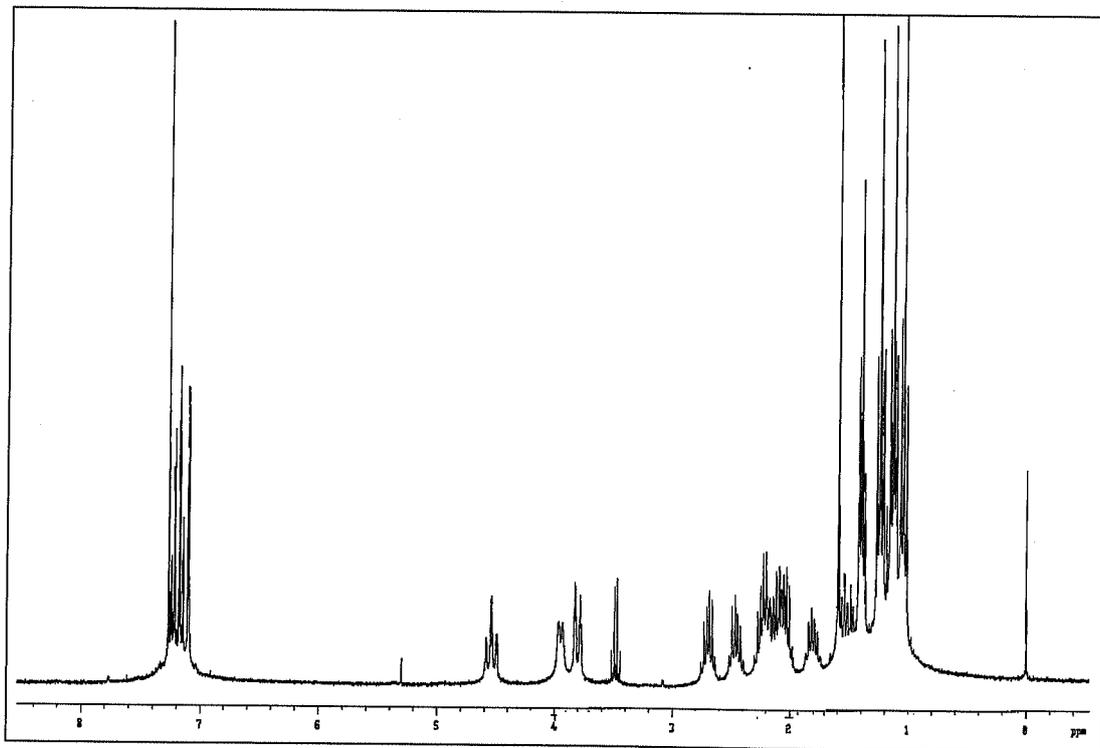
**Análisis elemental:**

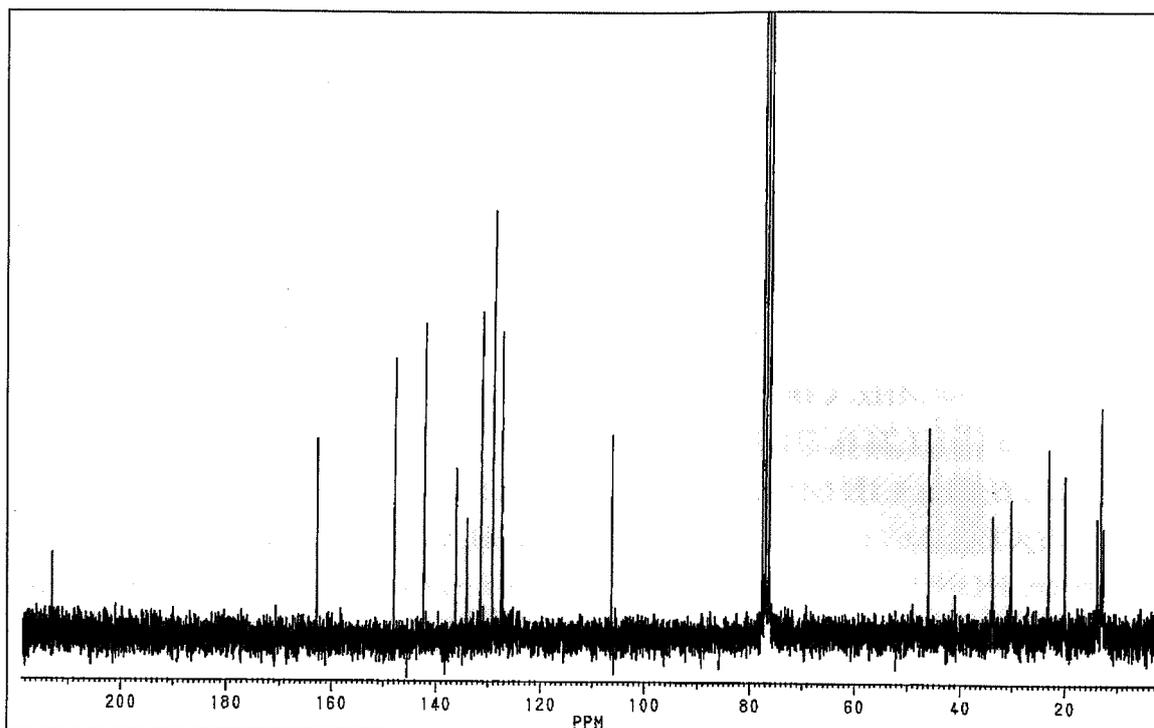
Análisis encontrados:	46.21% C	5.16% H	2.75% N
$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BrClINOPd}$ requiere:	46.27% C	5.24% H	2.70% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3230, 3305;  $\nu$  (CO) = 1675

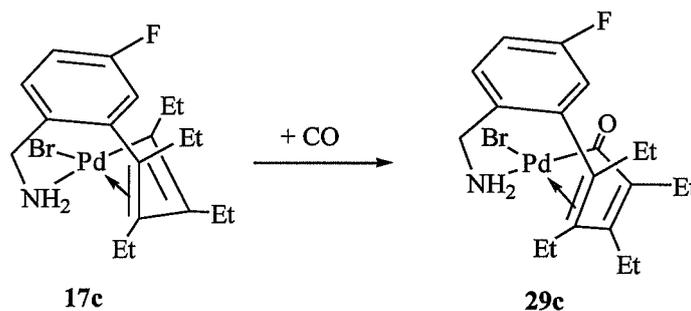
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.04 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.13 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.23 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.40 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 1.52 (m, 1H  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  + 1H  $\text{NH}_2$ ), 1.18 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.14 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.46 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.68 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.80 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz), 3.95 (doblete aparente, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 4.54 (t, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14$  Hz), 7.10 (d, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz), 7.16 (d, 1H, H3,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 7.23 (dd, 1H, H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 12.7 (s, Me), 13.1 (s, 2C, Me), 13.8 (s, Me), 20.0, 23.1, 30.2, 33.8, 46.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 106.3, 127.2 (s, C cuaternarios), 127.5, 129.2, 131.4 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 134.1, 136.2, 142.3, 148.0, 162.9 (s, C cuaternarios), 213.0 (s, CO) ppm.

Espectro infrarrojo de **29b**Espectro de <sup>1</sup>H RMN de **29b**

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **29b**

#### 3.4.44 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}]$ [R = Et] (**29c**)



A través de una disolución del complejo **17c** (122 mg, 0.257 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se burbujea CO durante 2h y la mezcla se agita durante 1 día. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **29c** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (57 mg, 0.12 mmol).

**Rendimiento:** 45%

**Punto de fusión:** 175 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.70 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

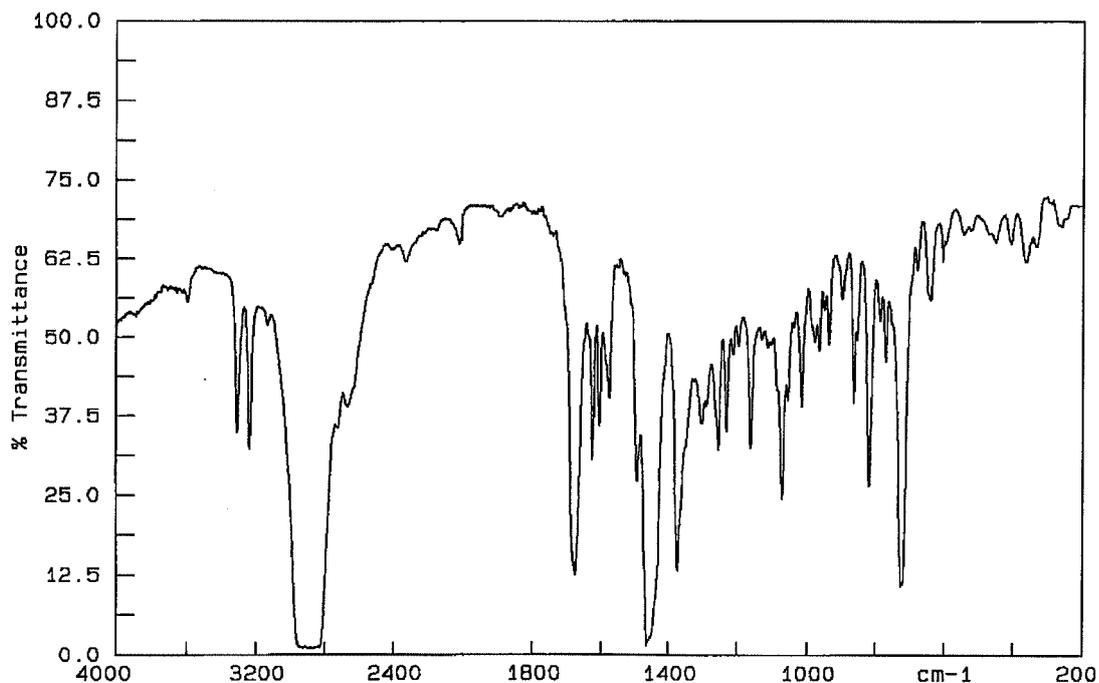
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	48.79% C	5.59% H	2.94% N
C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> BrFNOPd requiere:	48.85% C	5.53% H	2.85% N

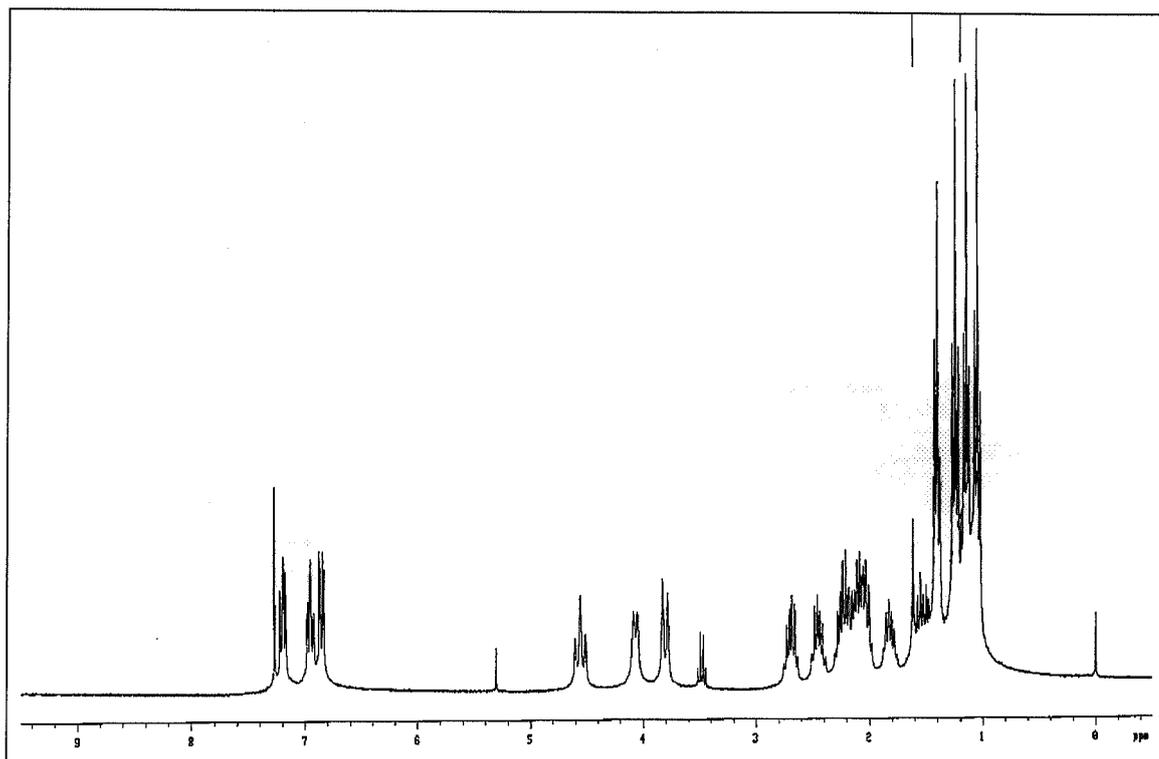
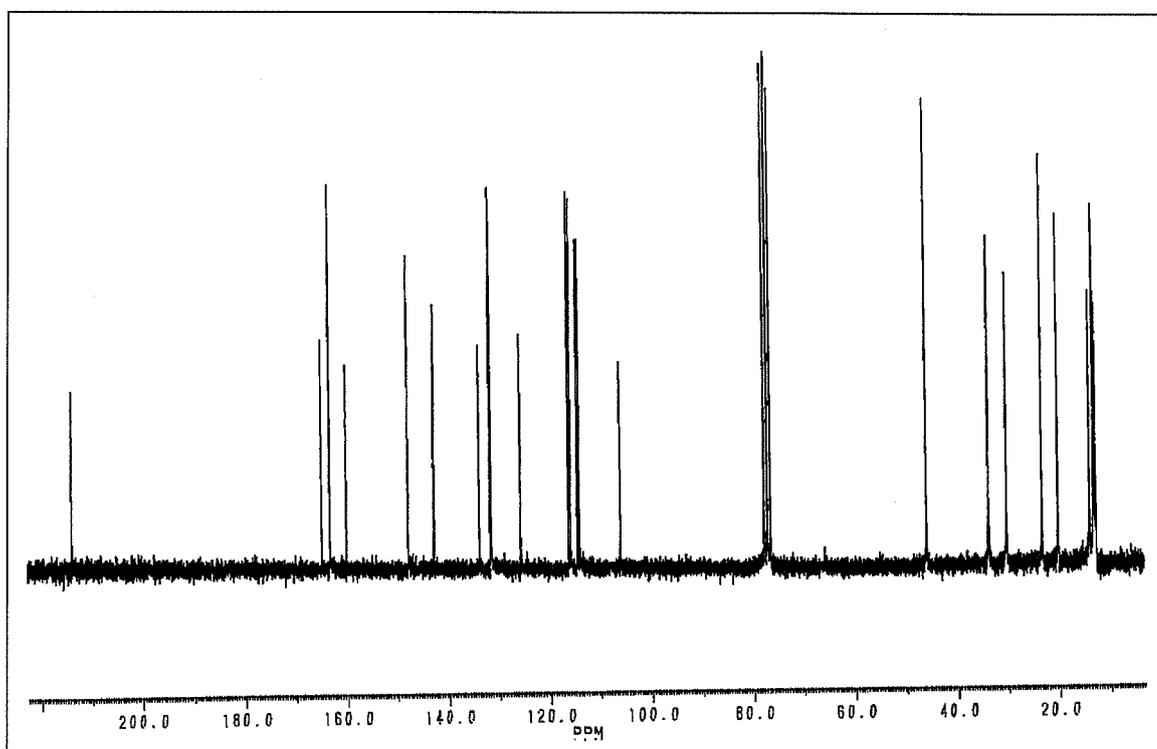
**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3212, 3305;  $\nu$  (CO) = 1674

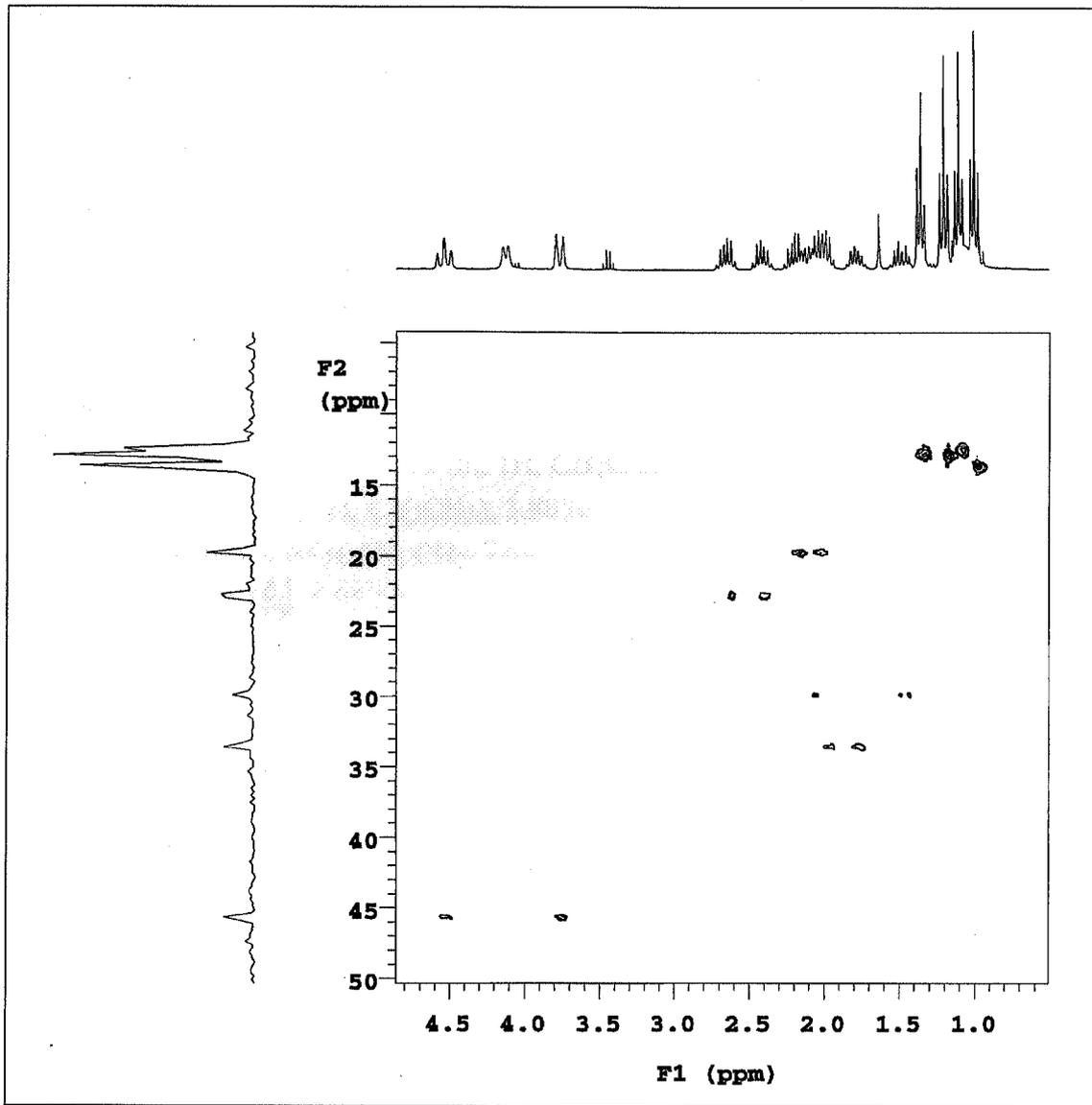
**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 1.04 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.14 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.24 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.40 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.52 (m, 1H CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + 1H NH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.45 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.69 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.80 (d, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$ ), 4.06 (doblete aparente, 1H, NH<sub>2</sub>), 4.55 (t, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$ ), 6.85 (dd, 1H, H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HF}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$ ), 6.95 (dt, 1H, H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$ ), 7.19 (dd, 1H, H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HF}} = 5.7 \text{ Hz}$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 12.7 (s, Me), 13.0 (s, Me), 13.1 (s, Me), 13.8 (s, Me), 19.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.0 (s, CH<sub>2</sub>), 30.1 (s, CH<sub>2</sub>), 33.6 (s, CH<sub>2</sub>), 45.8 (s, CH<sub>2</sub>), 105.9 (s, C cuaternario), 114.1 (d, CH, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{FC}} = 20.7 \text{ Hz}$ ) 115.8 (d, CH, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{FC}} = 21.3 \text{ Hz}$ ), 125.6 (s, C cuaternario), 131.5 (d, CH, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{FC}} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 133.7 (d, C cuaternario,  $^4J_{\text{FC}} = 3.0 \text{ Hz}$ ), 142.6 (d, C cuaternario,  $^3J_{\text{FC}} = 6.2 \text{ Hz}$ ), 147.7 (s, C cuaternario), 162.4 (d, *i*-C,  $J_{\text{FC}} = 248 \text{ Hz}$ ), 163.2 (s, C cuaternario), 213.8 (s, CO) ppm.

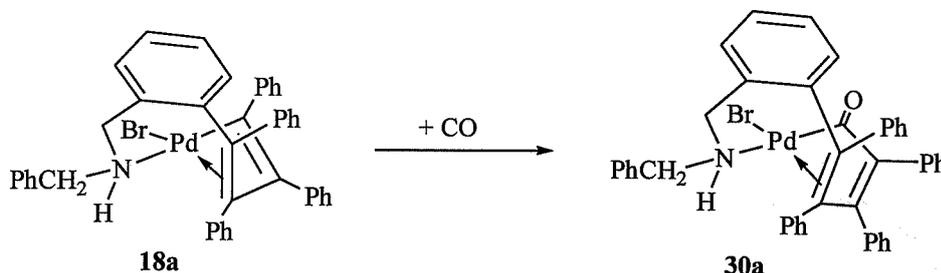


Espectro infrarrojo de 29c

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 29cEspectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 29c

Correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de 29c

### 3.4.45 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Ph}$ ] (**30a**)



A través de una disolución del complejo **18a** (111 mg, 0.150 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) se burbujea CO durante 1.5 h y la mezcla resultante se agita durante 8 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **30a** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (80 mg, 0.10 mmol).

**Rendimiento:** 70%

**Punto de fusión:** 205 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.20 \times 10^{-4}$  M)

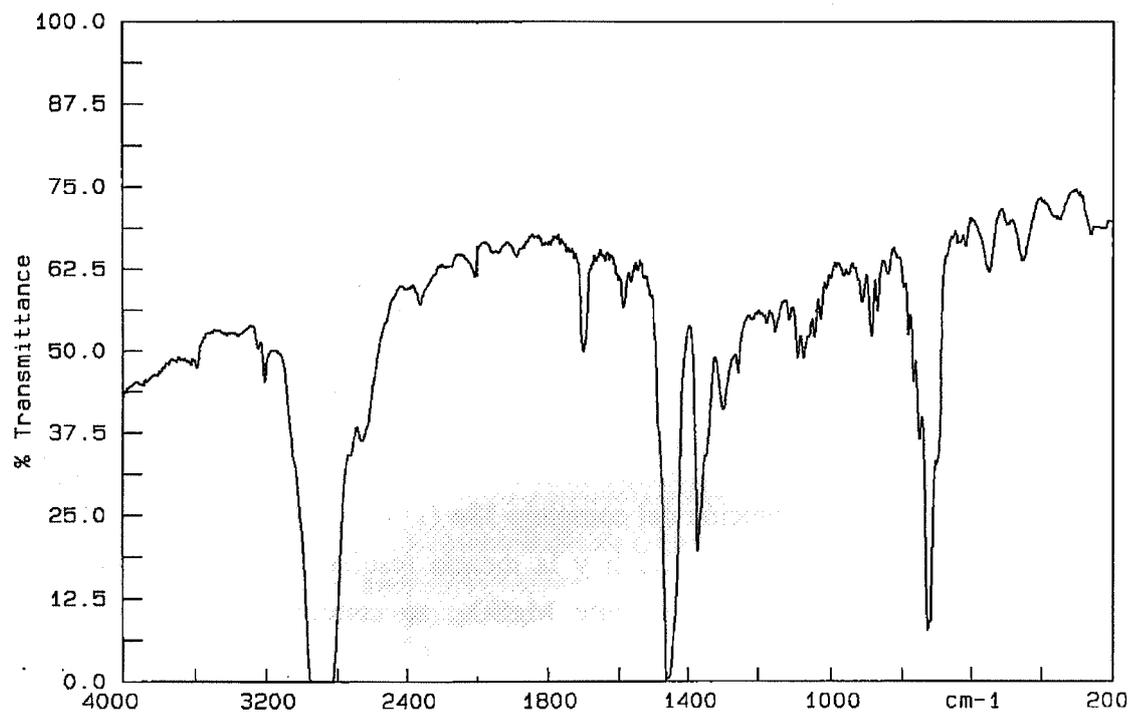
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	67.68% C	4.51% H	1.89% N
$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{BrNOPd}$ requiere:	67.33% C	4.47% H	1.82% N

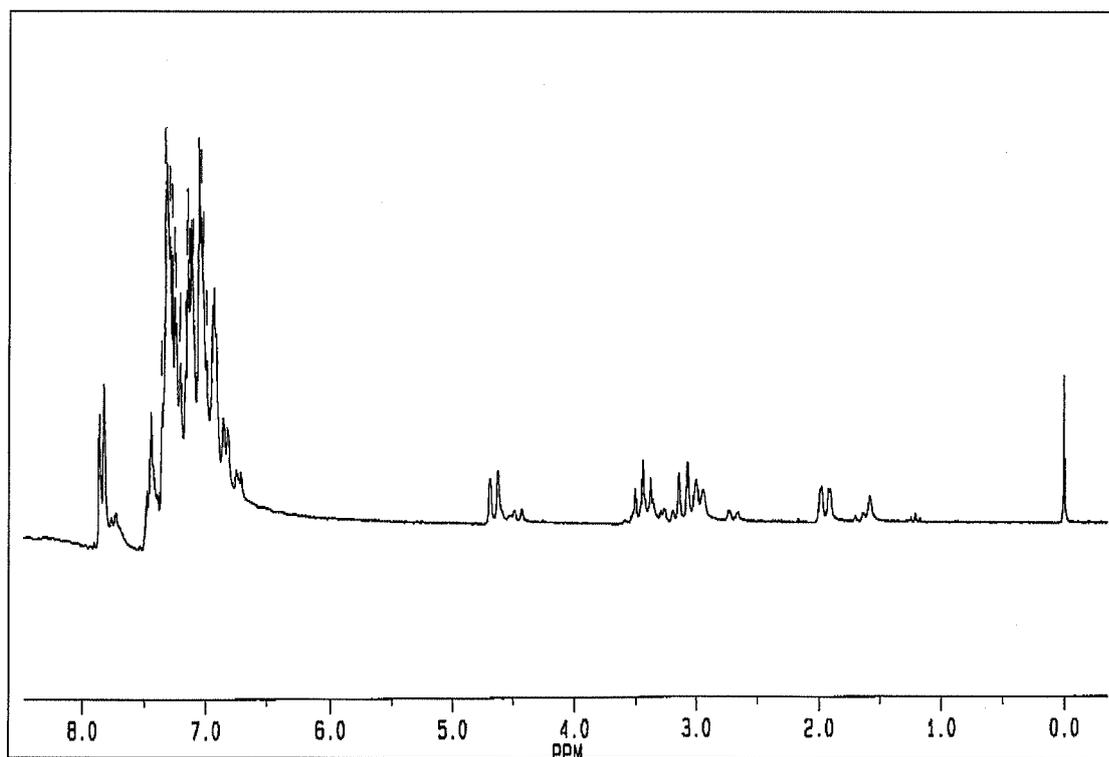
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3205;  $\nu$  (CO) = 1700

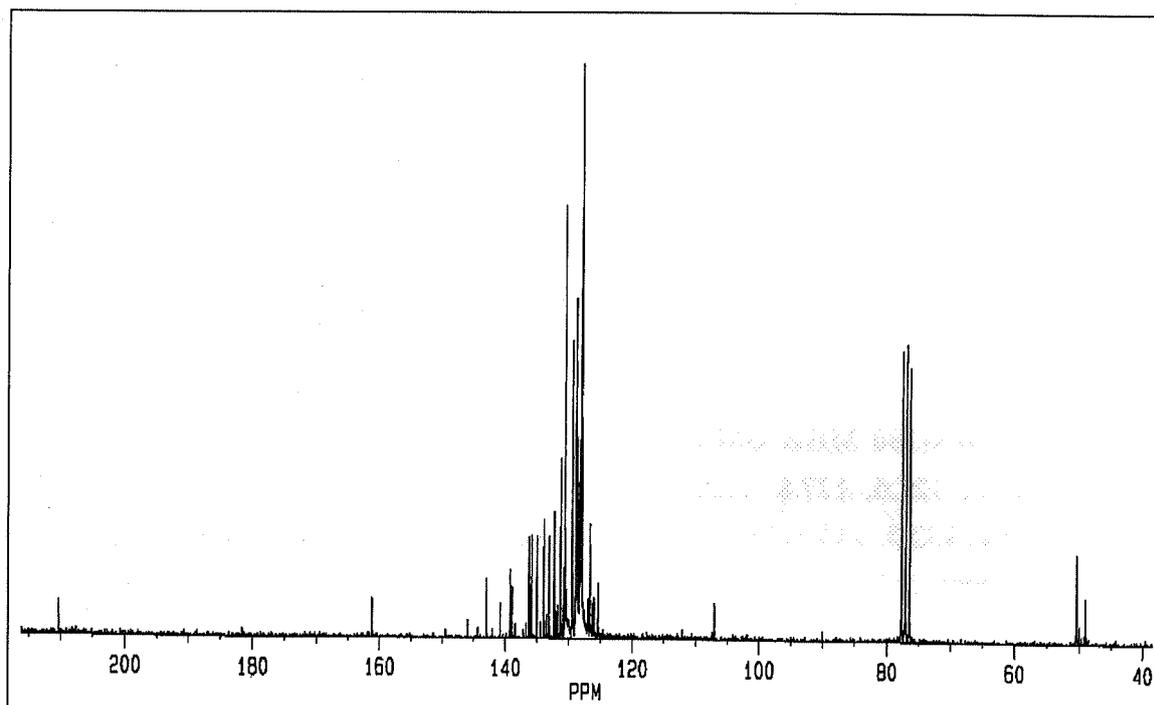
**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.90 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz), 2.90 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.03 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14$  Hz), 3.36 (m, 1H, NH), 4.58 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13$  Hz), 6.64-7.78 (m, 29H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 49.0, 50.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 107.0, 125.3, 125.9, 126.6, 126.9, 127.9, 128.1, 128.2, 128.3, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 129.3, 130.3, 130.5, 131.2, 132.2, 133.0, 133.9, 134.9, 135.8, 136.2, 138.9, 139.1, 140.7, 142.9, 145.9, 161.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph, y C cuaternarios), 210.3 (s, CO) ppm.

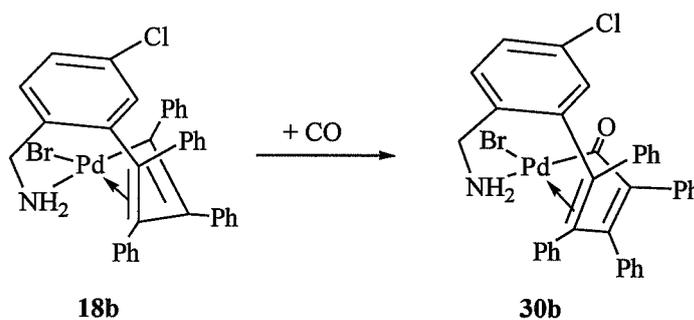


Espectro infrarrojo de 30a

Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 30a

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **30a**

#### 3.4.46 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,Cl-5}\}\text{Br}]$ [R = Ph] (**30b**)



A través de una disolución del complejo **18b** (110 mg, 0.161 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se burbujea CO durante 2 h y la mezcla resultante se agita durante 1 día. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **30b** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (83 mg, 0.12 mmol).

**Rendimiento:** 73%

**Punto de fusión:** 230-232 °C

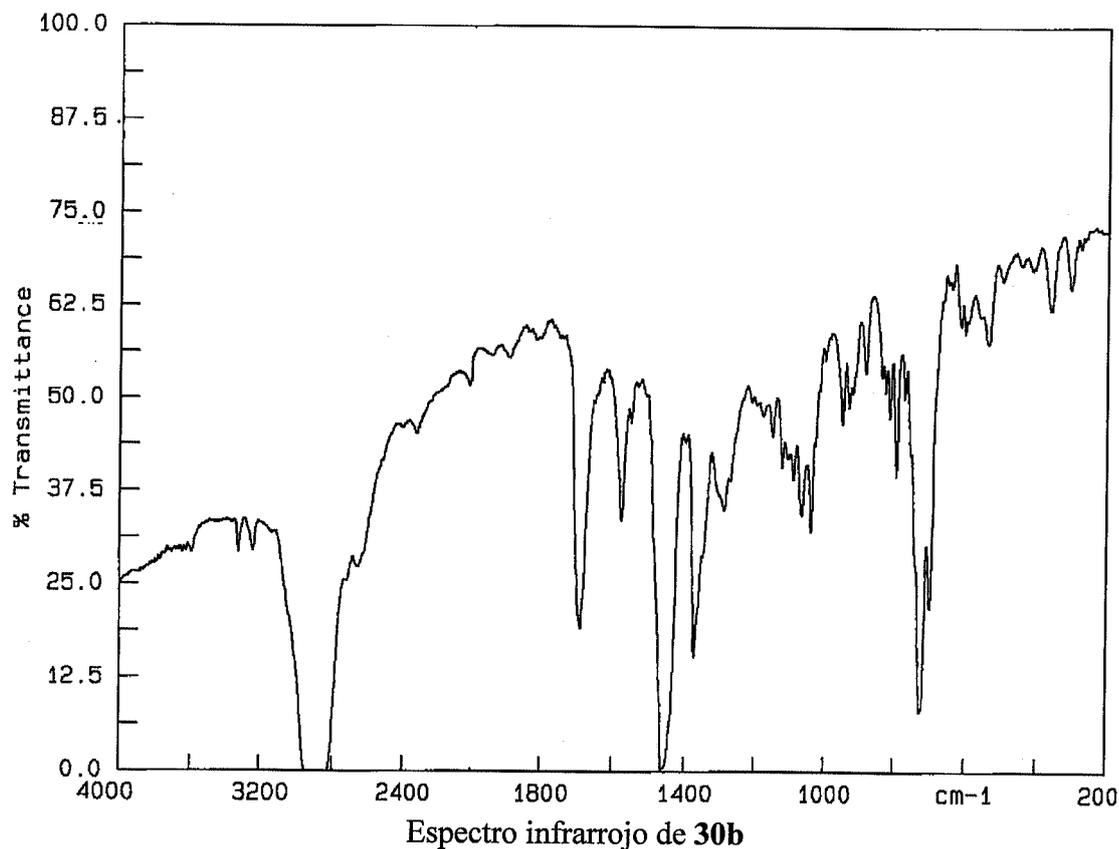
**Análisis elemental:**

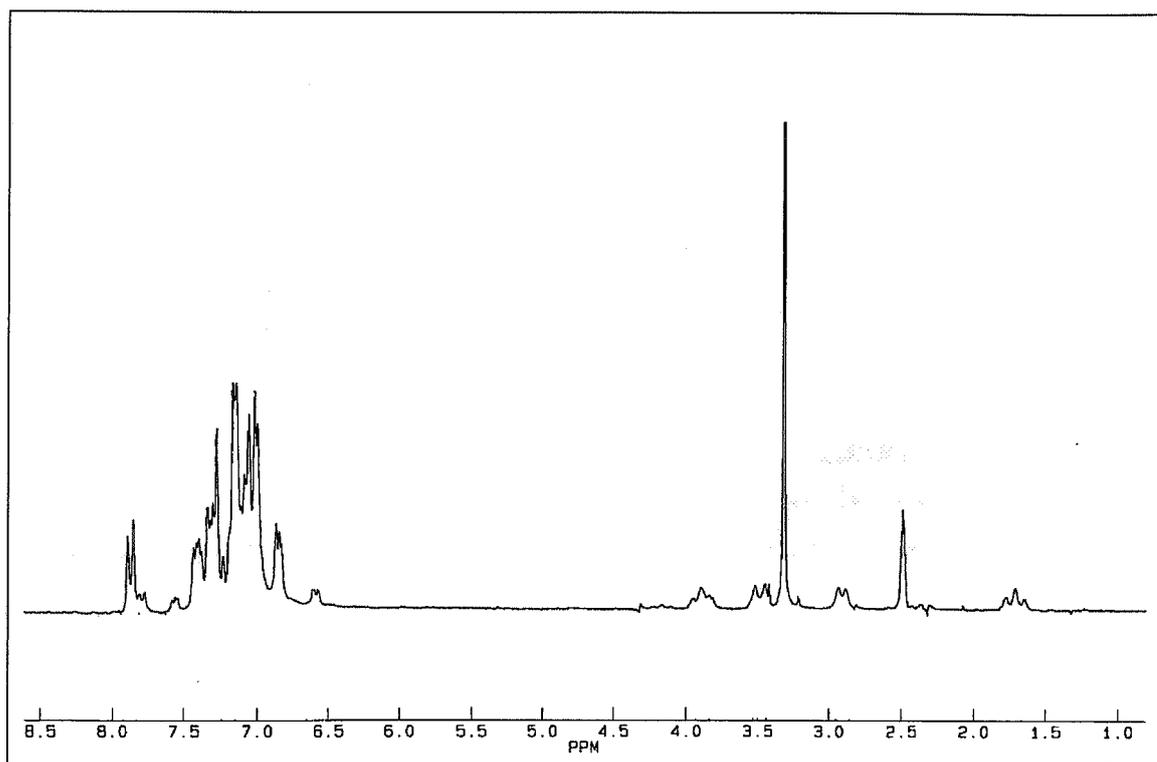
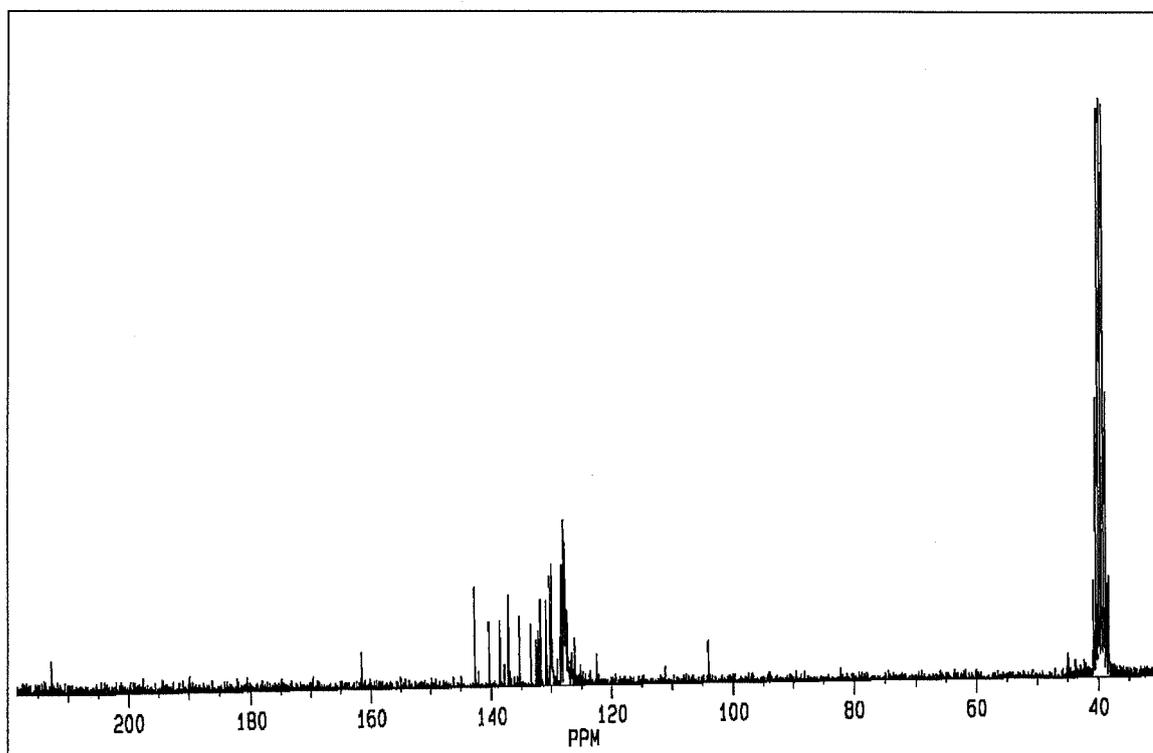
Análisis encontrados:	60.68% C	3.62% H	1.93% N
C <sub>36</sub> H <sub>27</sub> BrClNOPd requiere:	60.78% C	3.82% H	1.97% N

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3240, 3314;  $\nu$  (CO) = 1688

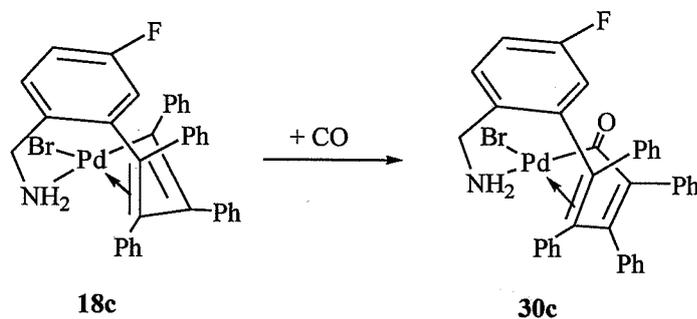
**<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ):** 1.71 (m, 1H, NH<sub>2</sub>), 2.90 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.46 (m, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.57-7.57 (m, 22H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> y Ph), 7.86 (d, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN(200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ):** 44.9 (s, CH<sub>2</sub>), 104.0, 122.4, 126.1, 126.6, 127.3, 127.5, 127.6, 127.8, 128.0, 128.2, 128.4, 129.8, 130.0, 130.2, 130.6, 130.8, 131.7, 132.1, 132.5, 133.3, 135.2, 137.0, 138.4, 140.3, 142.6, 161.5 (s, CH, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> y C cuaternarios), 212.7 (s, CO) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **30b**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **30b**

**3.4.47 Preparación de  $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}]$  [ $\text{R} = \text{Ph}$ ] (**30c**)**



A través de una disolución del complejo **18c** (125 mg, 0.187 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) se burbujea CO durante 2 h y la mezcla resultante se agita durante 1 día. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **30c** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (127 mg, 0.183 mmol).

**Rendimiento:** 98%

**Punto de fusión:** 179-182 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.70 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

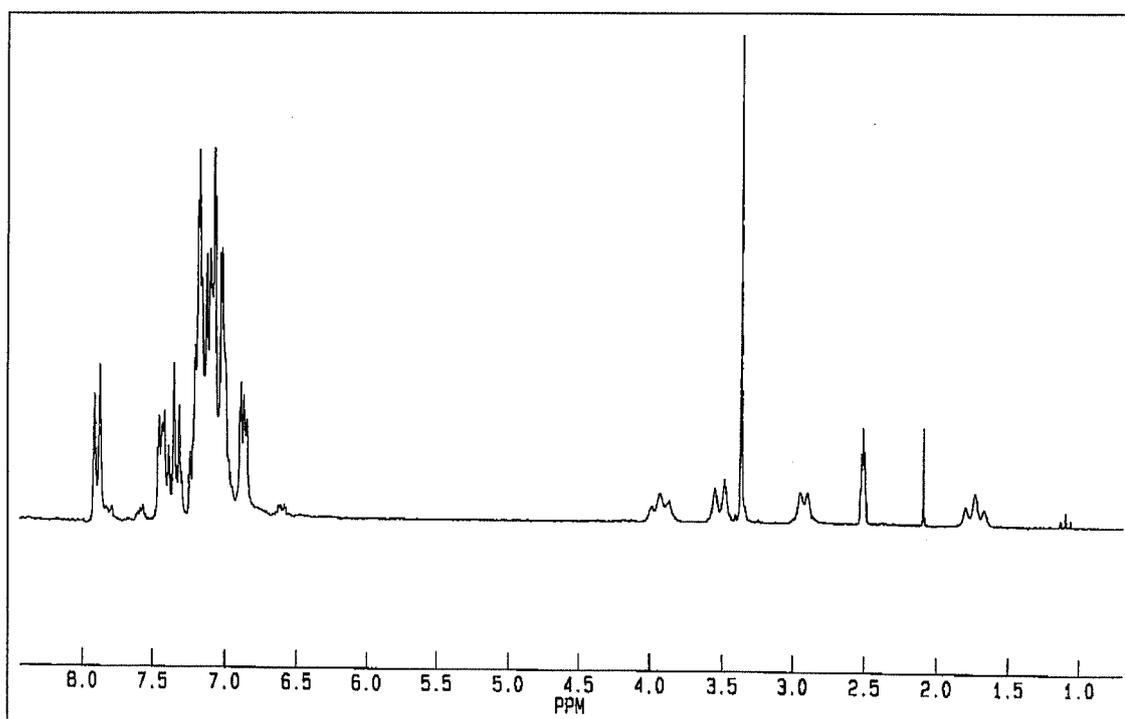
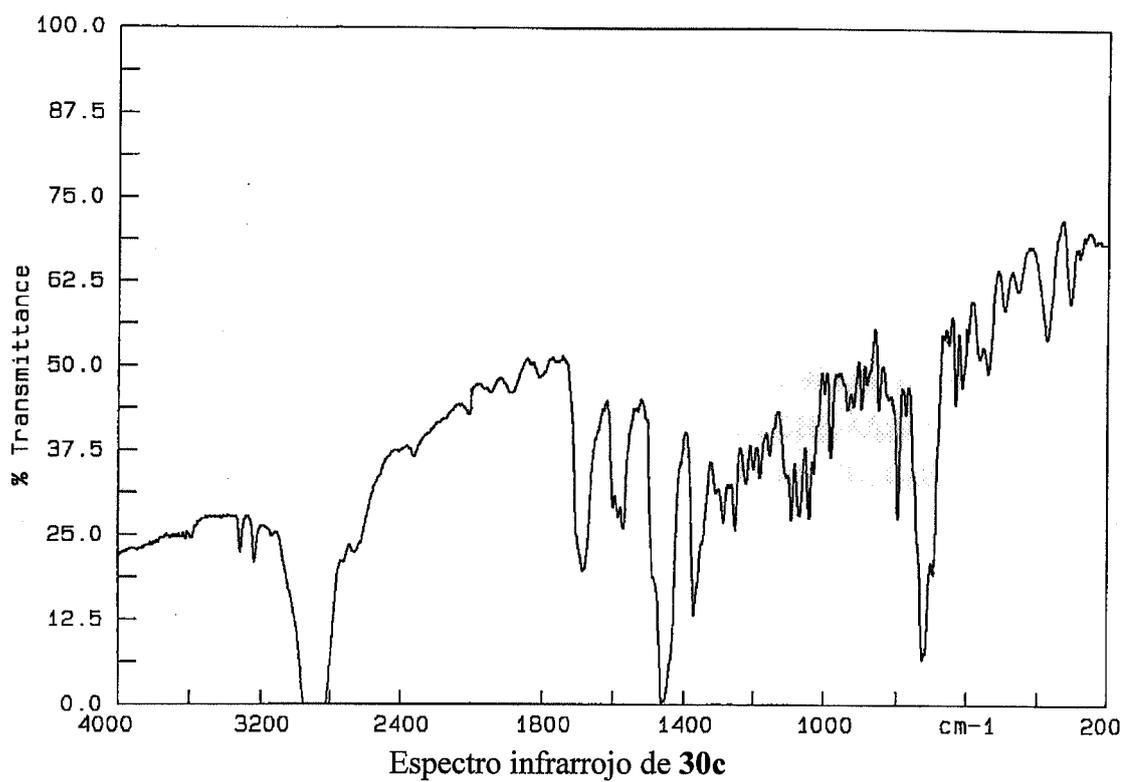
**Análisis elemental:**

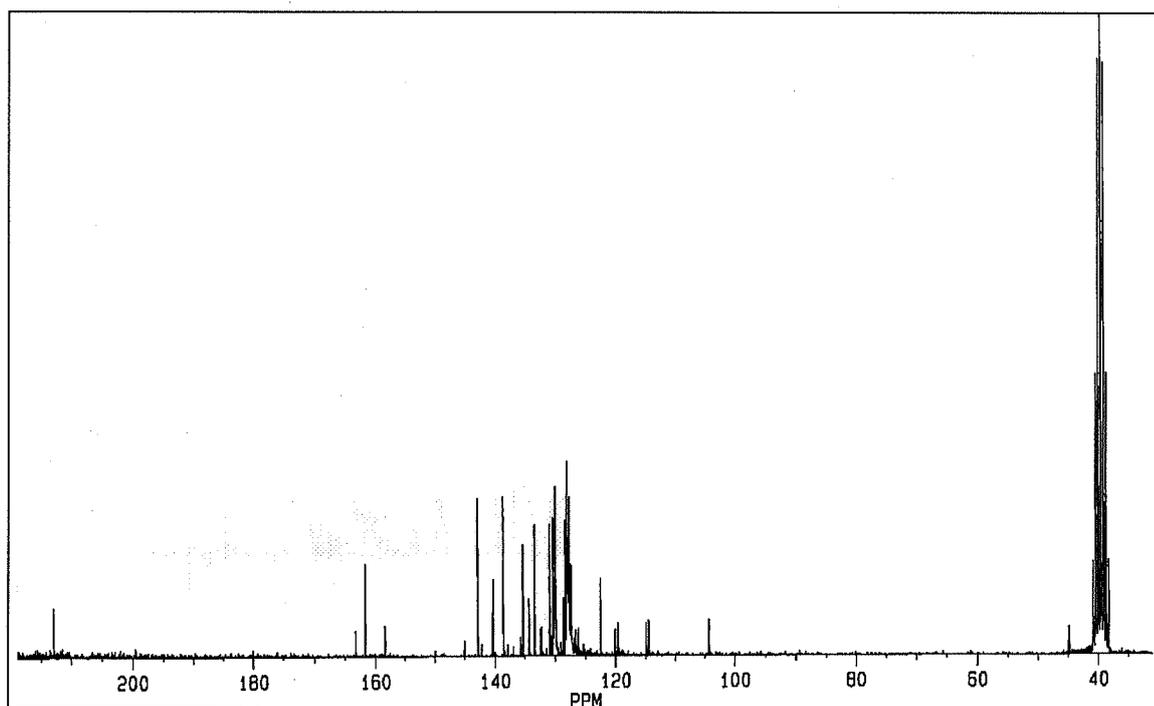
Análisis encontrados:	61.95% C	3.86% H	2.02% N
$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{BrFNOPd}$ requiere:	62.22% C	3.92% H	2.01% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3240, 3314;  $\nu$  (CO) = 1688

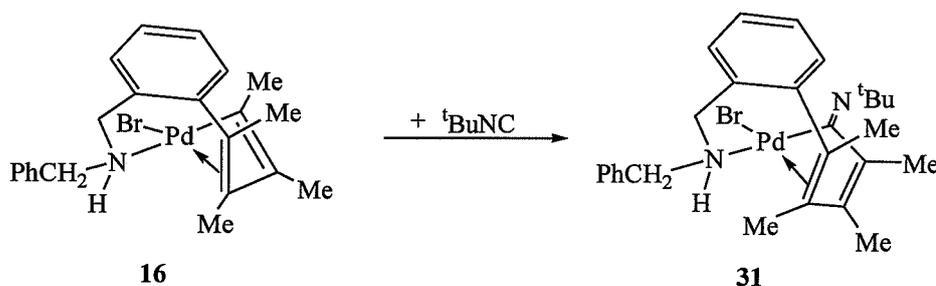
**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ):** 1.73 (triplete aparente, 1H,  $\text{NH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$ ), 2.92 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 10.0 \text{ Hz}$ ), 3.51 (doblete aparente, 1H,  $\text{NH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.7 \text{ Hz}$ ), 3.93 (triplete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.84-7.90 (m, 23H,  $\text{C}_6\text{H}_3$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ):** 44.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 104.2 (s, C cuaternario), 114.6 (d, CH,  $^2J_{\text{CF}} = 20.3 \text{ Hz}$ ), 119.8 (d, CH,  $^2J_{\text{CF}} = 22.5 \text{ Hz}$ ), 122.4 (s, CH, Ph), 127.3 (s, CH, Ph), 127.7, 127.8 (s, CH, Ph), 128.0 (d, CH,  $^3J_{\text{CF}} = 4.8 \text{ Hz}$ ), 128.5, 129.9, 130.3, 130.8, (s, CH, Ph), 132.2 (d, C cuaternario,  $^3J_{\text{CF}} = 8.1 \text{ Hz}$ ), 133.3 (s, CH, Ph), 134.2 (d, C cuaternario,  $^4J_{\text{CF}} = 3 \text{ Hz}$ ), 135.2, 135.7, 138.5, 140.2, 140.3, 140.4, 142.7 (s, CH, Ph y C cuaternarios), 160.5 (d, *i*-C,  $J_{\text{CF}} = 244 \text{ Hz}$ ), 161.6 (s C cuaternario), 212.8 (s, CO) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **30c**

### 3.4.48 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(=\text{N}^t\text{Bu})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Me] (**31**)



A una disolución del complejo **16** (154 mg, 0.314 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) se le añade  $^t\text{BuNC}$  (36  $\mu\text{l}$ , 0.32 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 12 h. La disolución resultante se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml. La adición de éter etílico (25 ml) determina la precipitación del complejo **31** como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (120 mg, 0.209 mmol). El complejo **31** se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter etílico.

**Rendimiento:** 67%

**Punto de fusión:** 165-166 °C

**Conductividad:**  $2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

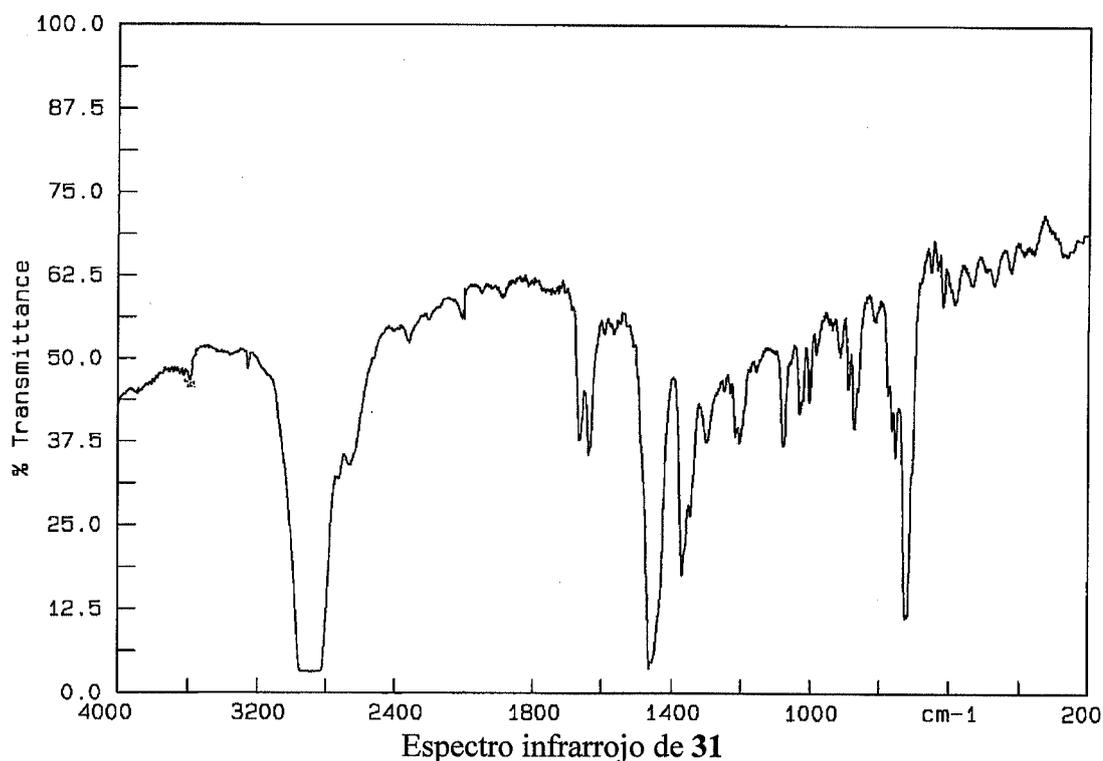
**Análisis elemental:**

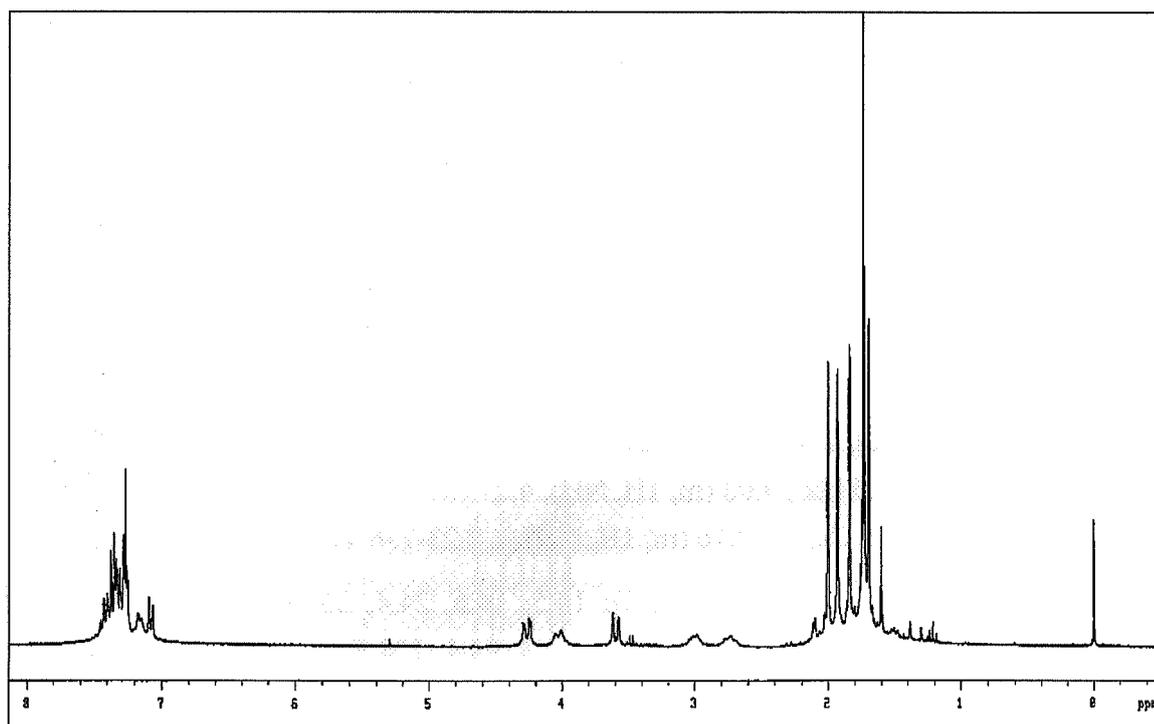
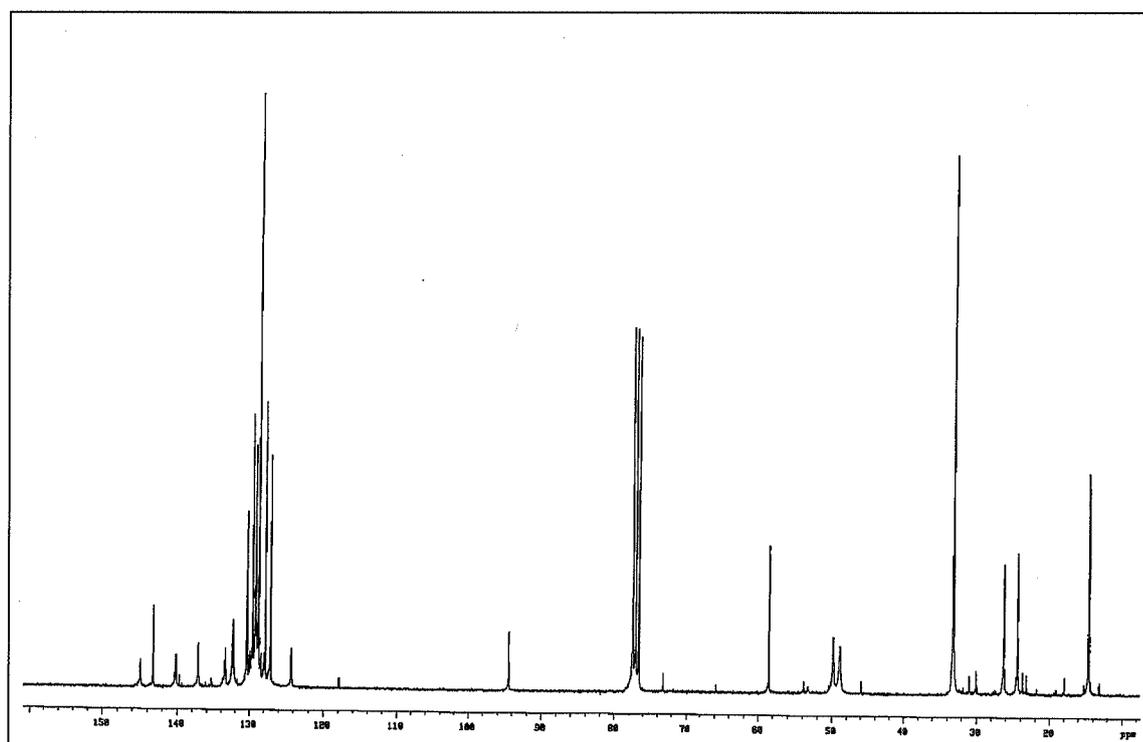
Análisis encontrados:	56.56% C	6.18% H	4.78% N
$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{Pd}$ requiere:	56.51% C	6.14% H	4.88% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3245;  $\nu$  (CN) = 1662, 1633

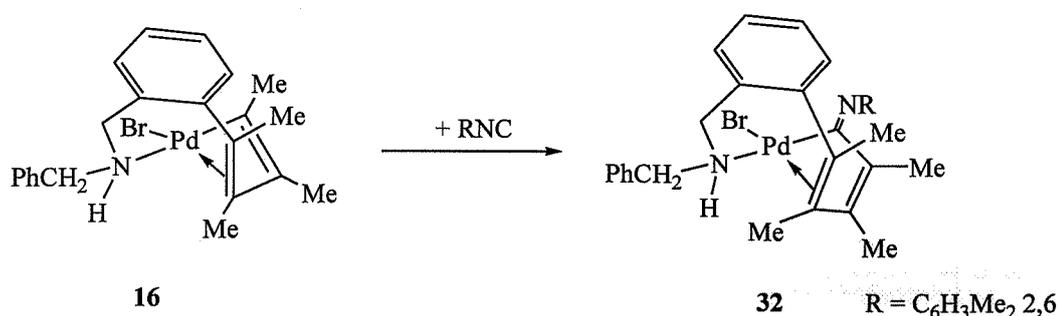
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.69 (s, 3H, Me), 1.73 (s, 9H, Me de  $^t\text{Bu}$ ), 1.84 (s, 3H, Me), 1.93 (s, 3H, Me), 2.00 (s, 3H, Me), 2.73 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.98 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5 \text{ Hz}$ ), 4.03 (m, 1H, NH), 4.27 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ), 7.08 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.16 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.23-7.46 (m, 7H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 14.5, 14.6, 24.4, 26.3 (s, Me), 33.1 (s, Me,  $^t\text{BuNC}$ ), 48.9, 49.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 58.5 [s,  $\text{C}(\text{Me})_3$ ], 94.4, 124.3 (s, C cuaternarios), 127.1, 127.8, 128.8, 129.2, 129.6, 130.4, 132.3 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 133.4, 137.2, 140.2, 143.2, 144.9 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 31Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 31

### 3.4.49 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}\{=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{Me})_{2,6}\}\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}] [\text{R} = \text{Me}]$ (**32**)



A una disolución del complejo **16** (155 mg, 0.316 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) se le añade  $2,6\text{-(Me)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$  (41 mg, 0.32 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 11 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade *n*-hexano (25 ml). El complejo **32** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (157 mg, 0.257 mmol).

**Rendimiento:** 81%

**Punto de fusión:** 188-190 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.14 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

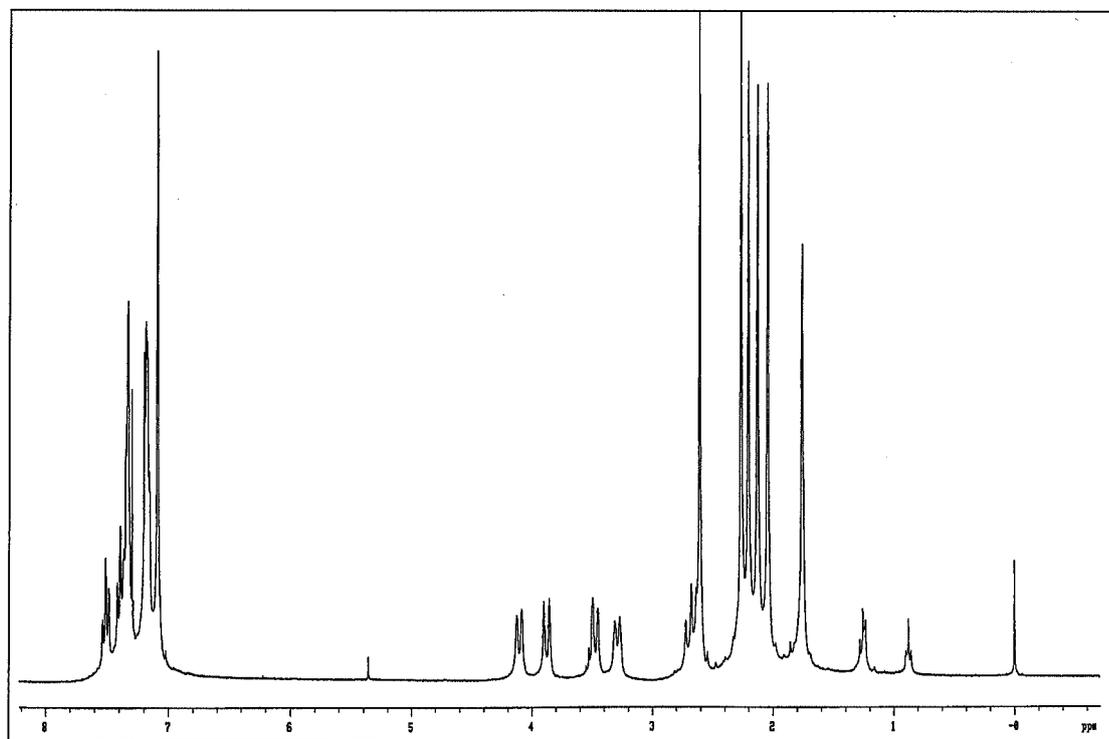
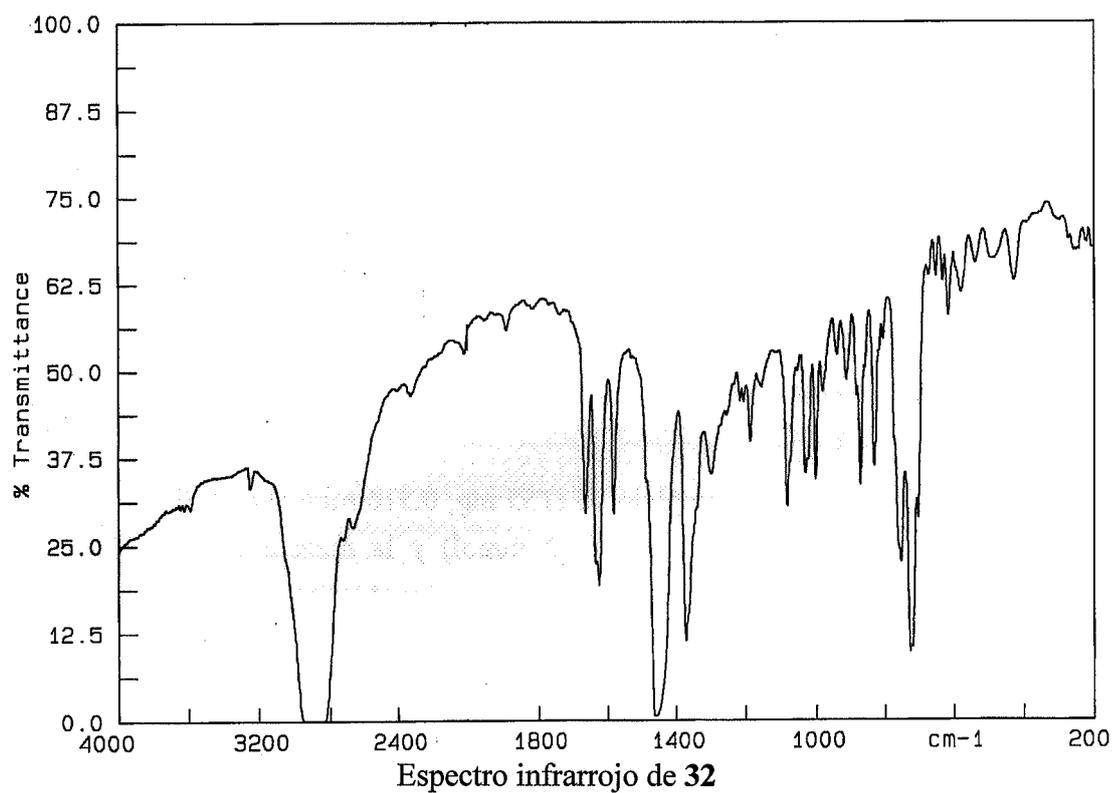
**Análisis elemental:**

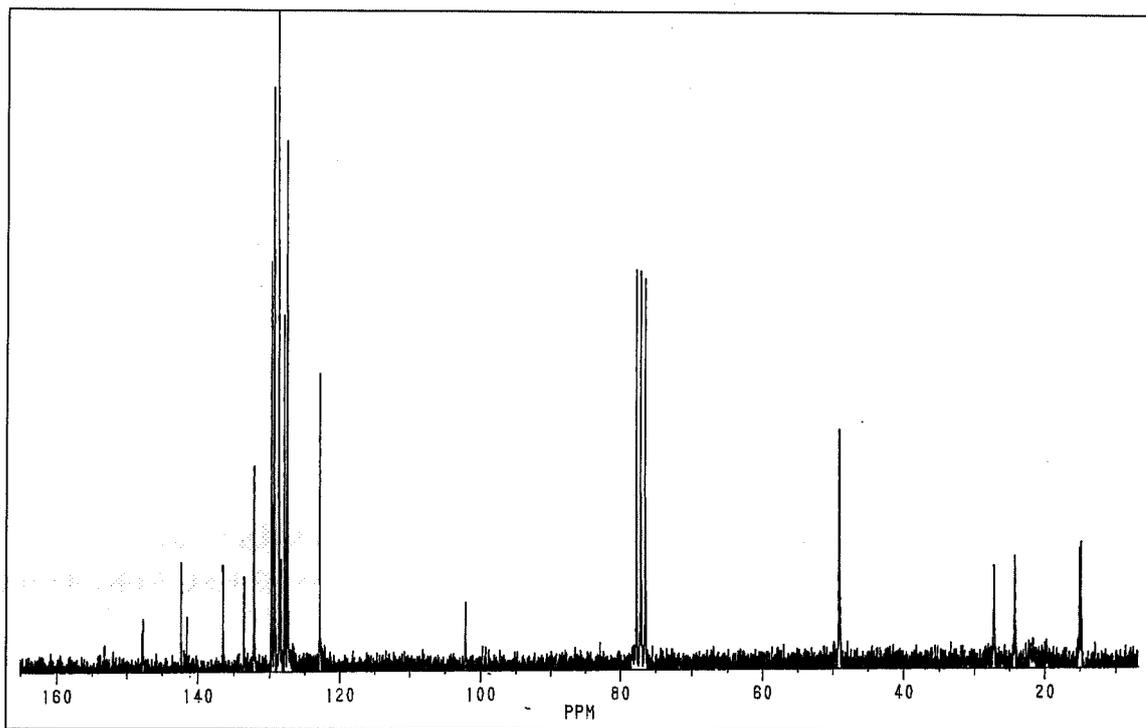
Análisis encontrados:	59.55% C	5.70% H	4.43% N
$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{Pd}$ requiere:	59.86% C	5.67% H	4.50% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3249$

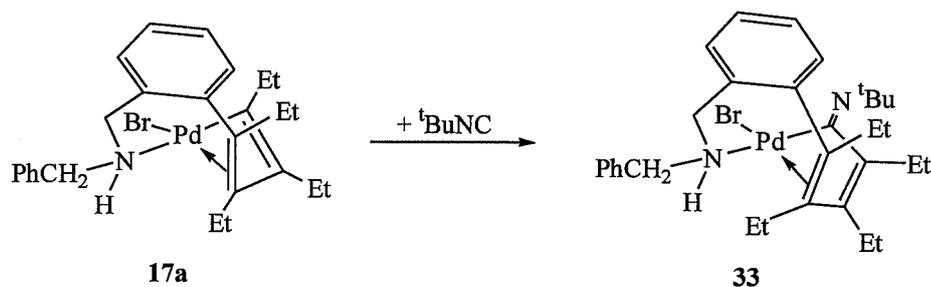
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ ):** 1.76 (s, 3H, Me), 2.04 (s, 3H, Me), 2.12 (s, 3H, Me), 2.20 (s, 3H, Me), 2.26 (s, 3H,  $\text{MeC}_6\text{H}_3$ ), 2.61 (s, 3H,  $\text{MeC}_6\text{H}_3$ ), 2.70 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$ ), 3.29 (m, 1H, NH), 3.47 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$ ), 3.88 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$ ), 4.10 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12 \text{ Hz}$ ), 7.09-7.53 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 14.7, 15.0, 24.1, 27.1 (s, Me), 49.0 (s, 2C,  $\text{CH}_2$ ), 102.0 (s, C cuaternario), 122.8, 127.4, 127.5, 127.9, 128.6, 129.3, 129.6, 129.7, 132.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , Ph y  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 128.3, 133.5, 136.4, 141.4, 142.2, 147.6, 147.7 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de **32**

### 3.4.50 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(=\text{N}^t\text{Bu})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [R = Et]. (**33**)



A una disolución del complejo **17a** (120 mg, 0.216 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) se le añade  $t\text{BuNC}$  (25  $\mu\text{l}$ , 0.22 mmol) y se agita durante 12 h. La disolución resultante se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **33** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (110 mg, 0.175 mmol).

**Rendimiento:** 81%

**Punto de fusión:** 166-168 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

**Análisis elemental:**

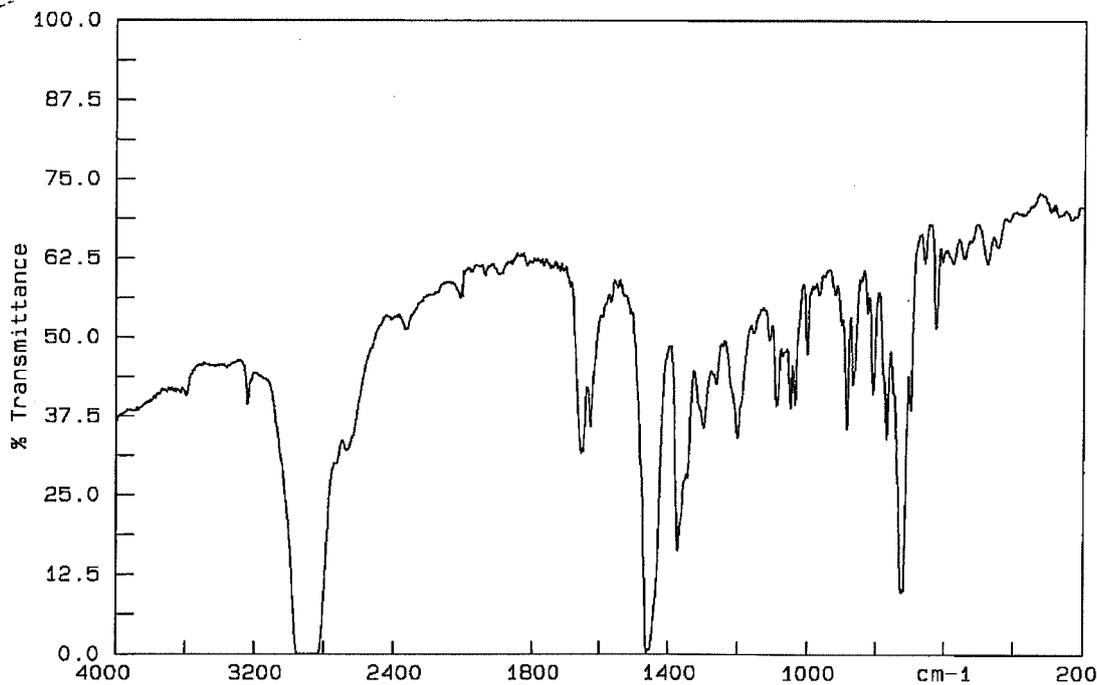
Análisis encontrados: 59.04% C 6.95% H 4.38% N

$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{BrN}_2\text{Pd}$  requiere: 59.10% C 6.87% H 4.45% N

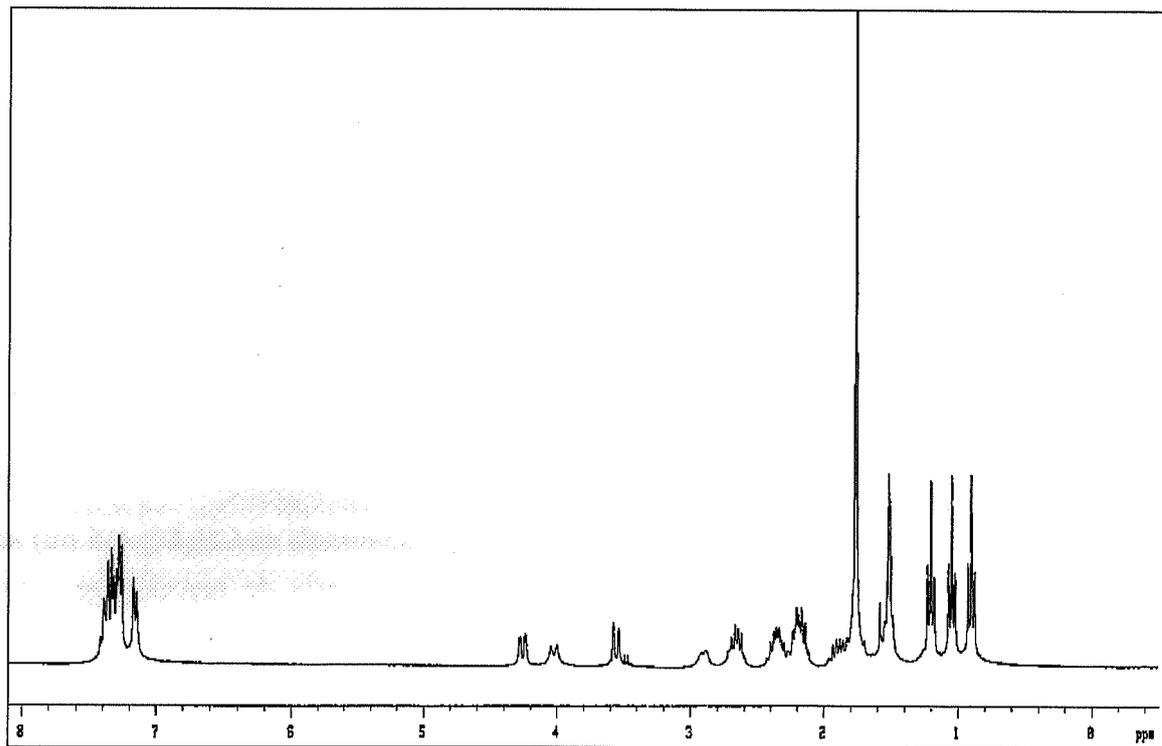
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3240;  $\nu$  (CN) = 1652, 1626

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 0.90 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.04 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.20 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.51 (m, 3H, Me), 1.76 (s, 9H, Me de  $^t\text{Bu}$ ), 1.88 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.19 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3 + 1\text{H}$  de  $\text{CH}_2$ ), 2.90 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.55 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ), 4.02 (m, 1H, NH), 4.26 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.3 \text{ Hz}$ ), 7.14-7.42 (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

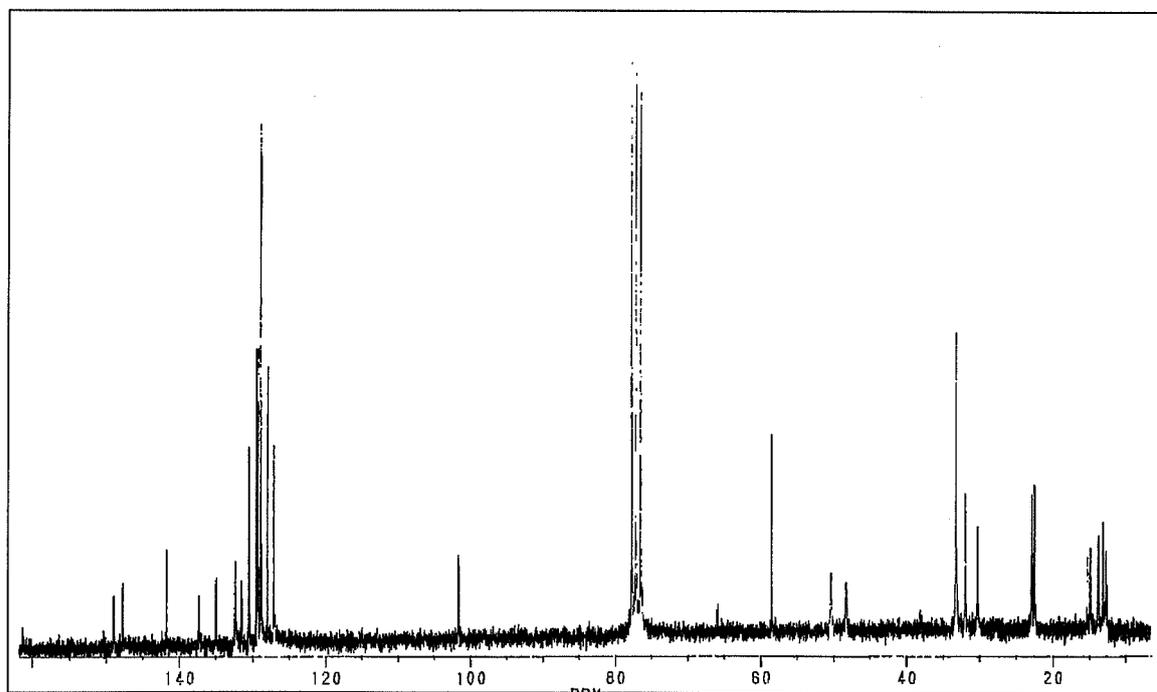
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 12.6, 13.1, 13.7, 14.8 (s, Me), 22.4, 22.8, 30.2, 31.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 33.2 (s, Me,  $^t\text{BuNC}$ ), 48.3, 50.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 58.4 [s,  $\text{C}(\text{Me})_3$ ] 101.5 (s, C cuaternario), 127.0, 127.8, 128.7, 129.1, 129.3, 130.4, 131.4 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph), 132.2, 134.8, 137.2, 141.6, 147.6, 148.9 (s, C cuaternarios) ppm.



Espectro infrarrojo de 33

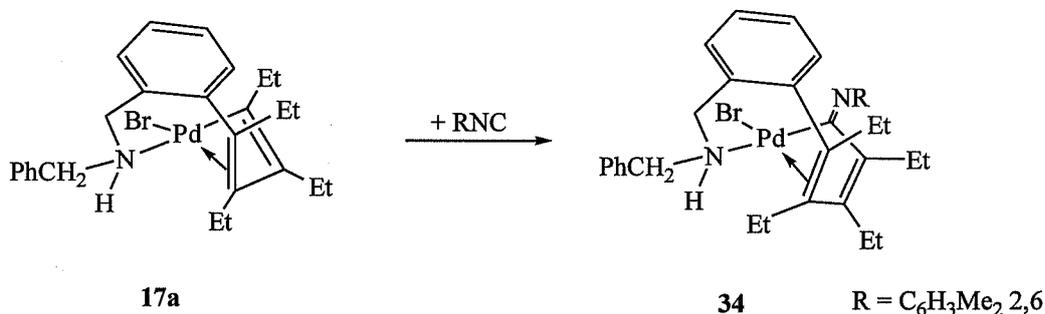


Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 33



Espectro de <sup>13</sup>C RMN de 33

### 3.4.51 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}\{=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{Me})_{2,6}\}\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}\text{Br}]$ [ $\text{R} = \text{Et}$ ] (**34**)



A una disolución del complejo **17a** (100 mg, 0.183 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) se le añade 2,6-(Me) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$  (41 mg, 0.32 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 9 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **34** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (100 mg, 0.147 mmol).

**Rendimiento:** 80%

**Punto de fusión:** 160-162 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.69 \times 10^{-4}$  M)

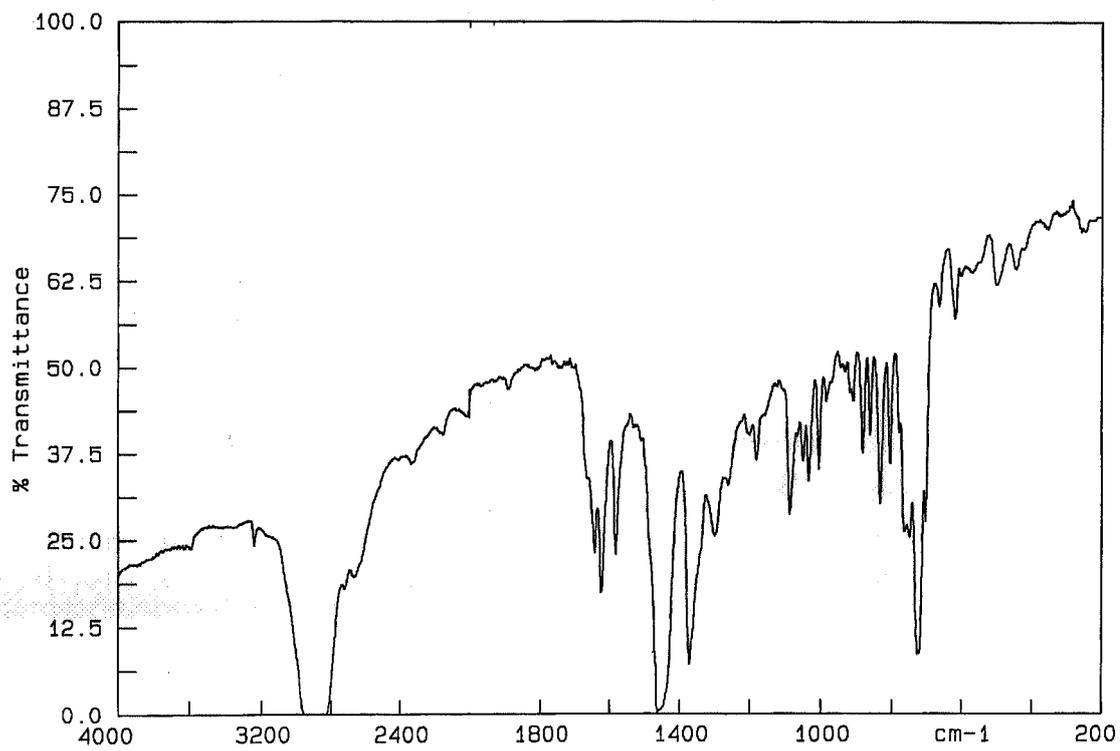
**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	61.85% C	6.10% H	4.10% N
$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{BrN}_2\text{Pd}$ requiere:	61.99% C	6.39% H	4.13% N

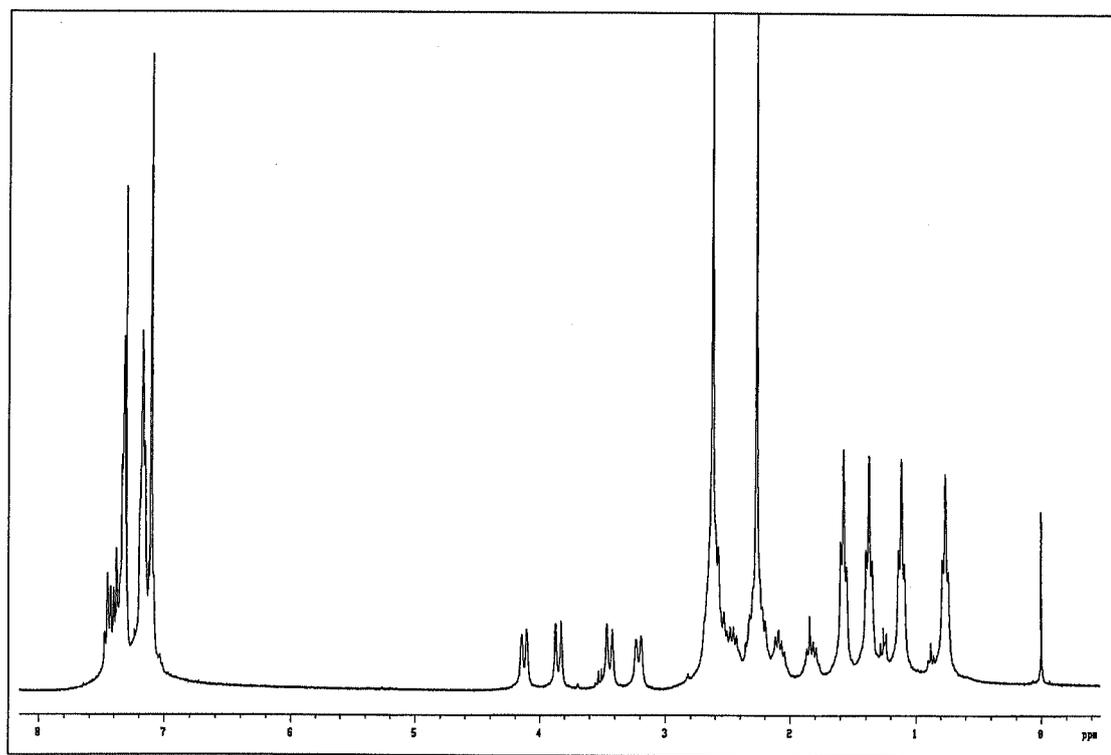
**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3240$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ ):** 0.76 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.11 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.37 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 1.57 (t, 3H, Me,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.81 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.08 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 5H,  $\text{MeC}_6\text{H}_3$  y  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.62 (s, 6H,  $\text{MeC}_6\text{H}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  y 1H de  $\text{CH}_2$ ), 3.21 (m, 1H, NH), 3.46 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz), 3.85 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz), 4.13 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz), 7.08-7.47 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$  y Ph) ppm.

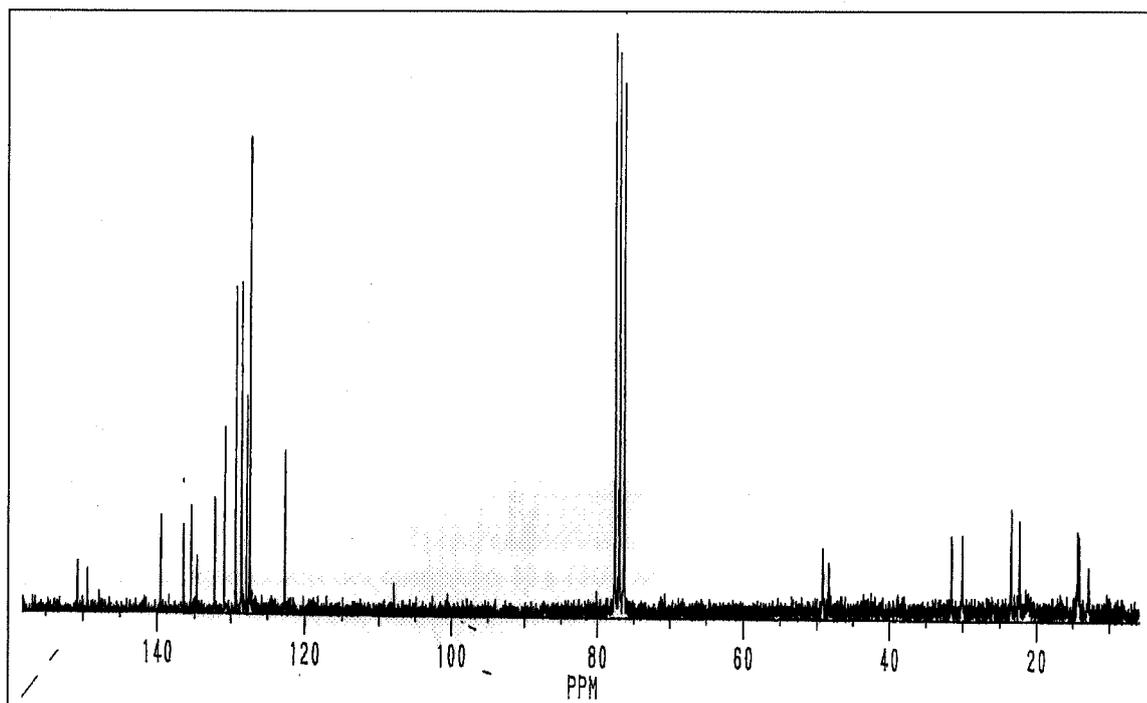
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 12.8, 14.1, 14.2, 14.3 (s, Me), 22.3, 23.4, 30.0, 31.5, 48.3, 49.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 107.8 (s, C cuaternario), 122.6, 127.3, 127.4, 127.8, 128.5, 128.6, 129.3, 130.8, 132.2 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , Ph y  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 134.6, 135.4, 136.5, 139.5, 149.4, 150.7 (s, C cuaternarios) ppm.



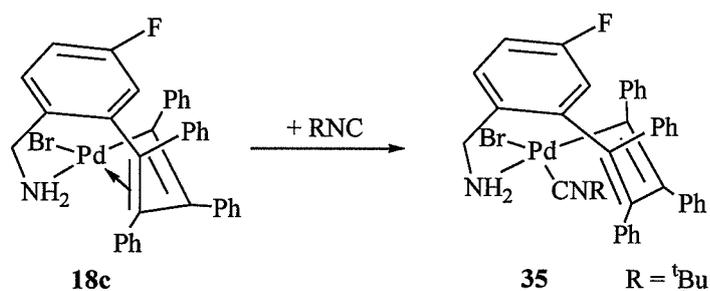
Espectro infrarrojo de 34



Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 34

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 34

### 3.4.52 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{-2,F-5}\}\text{Br}(\text{CN}^t\text{Bu})]$ [R = Ph] (35)



A una suspensión del complejo **18c** (150 mg, 0.225 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 ml) se le añade  $^t\text{BuNC}$  (25  $\mu\text{l}$ , 0.22 mmol) y la suspensión resultante se agita a reflujo durante 23 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **35** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (58 mg, 0.08 mmol).

**Rendimiento:** 35%

**Punto de fusión:** 215 °C

**Conductividad:**  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $5.30 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

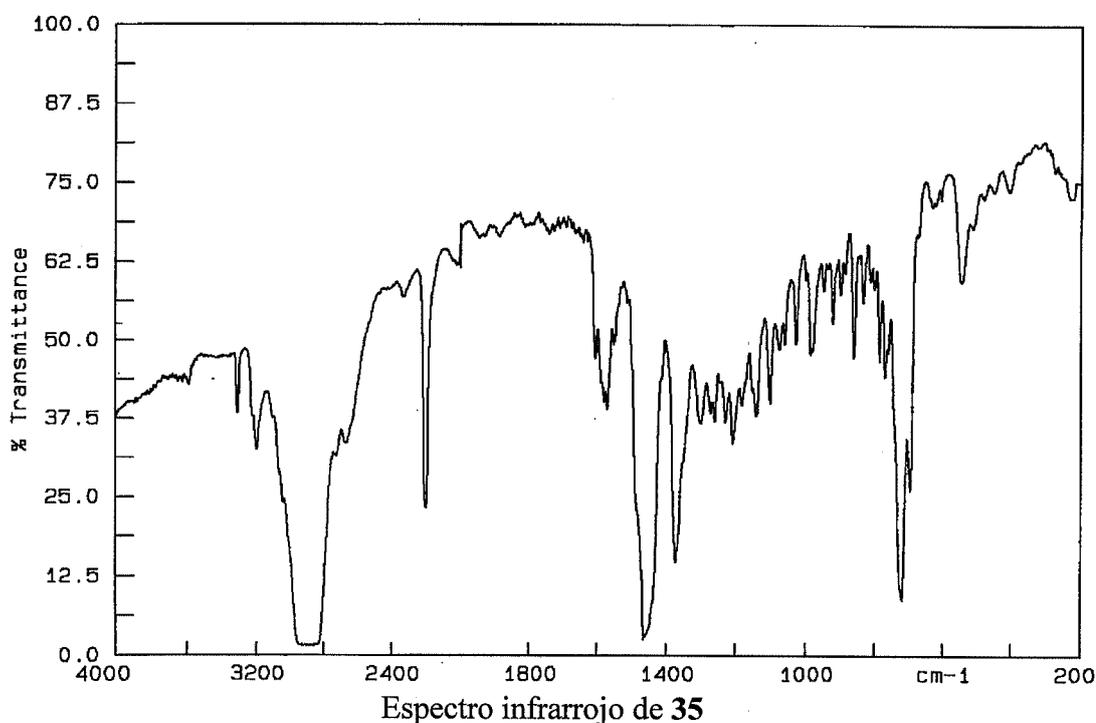
**Análisis elemental:**

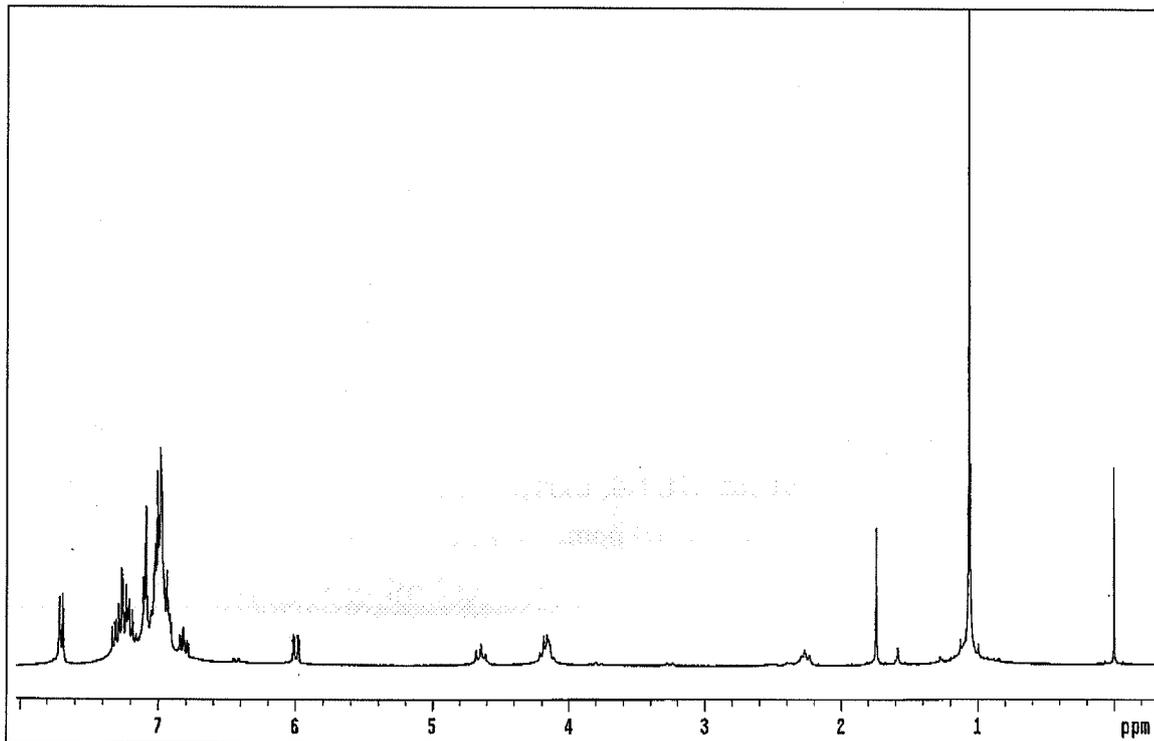
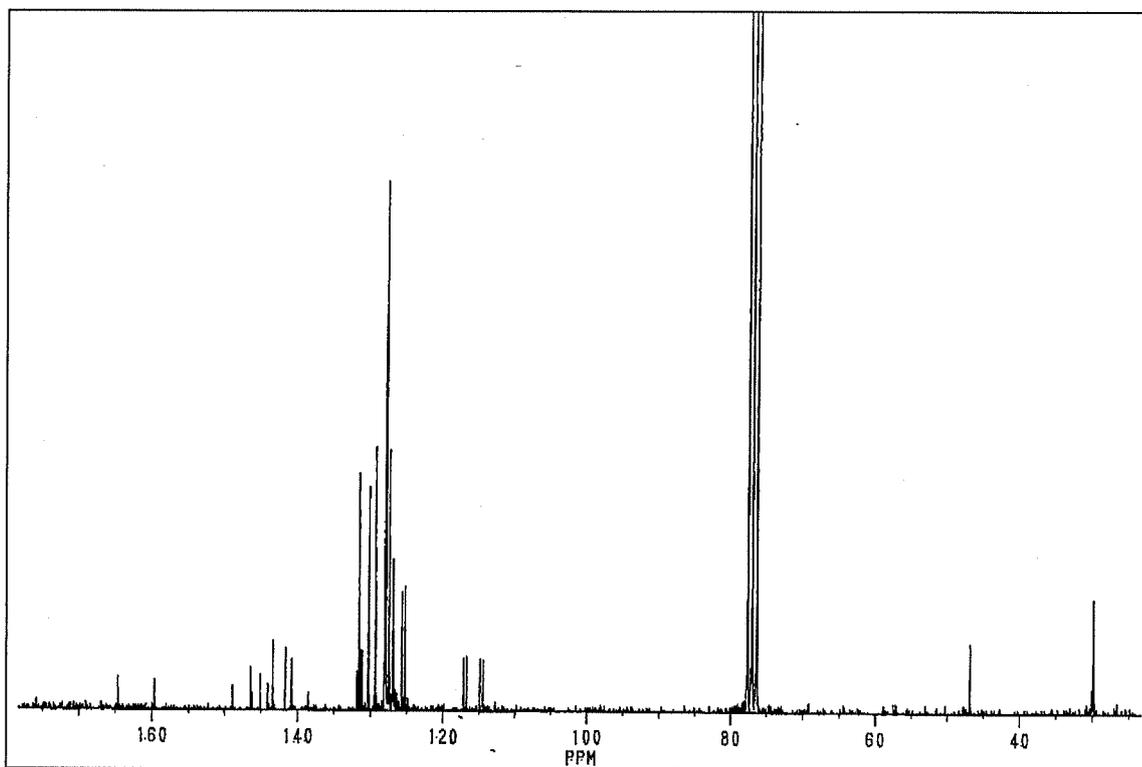
Análisis encontrados:	63.94% C	3.82% H	4.85% N
$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{BrFN}_2\text{Pd}$ requiere:	64.05% C	3.73% H	4.84% N

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  (NH) = 3193, 3305;  $\nu$  (CN) = 2201

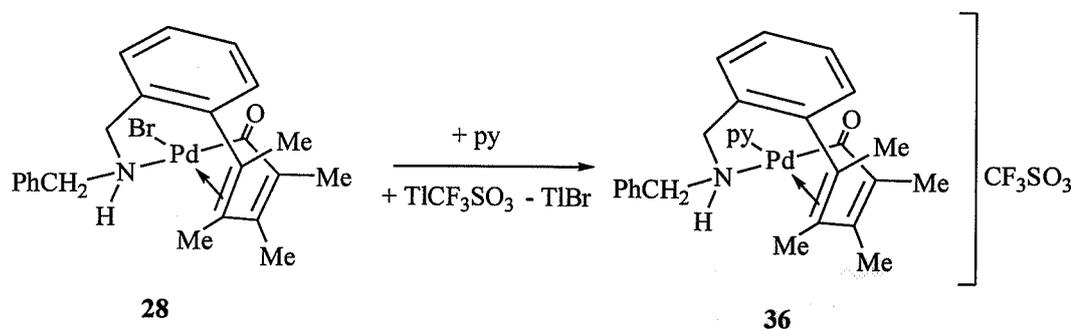
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.06 (s, 9H, Me,  $^t\text{BuNC}$ ), 2.27 (m, 1H,  $\text{CH}_2$  o  $\text{NH}_2$ ), 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  y  $\text{NH}_2$ ), 4.64 (m, 1H,  $\text{NH}_2$  o  $\text{CH}_2$ ), 6.00 (dd, 1H, H6,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 10 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ ), 6.81 (dt, 1H, H4,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz} = ^3J_{\text{HF}}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ ), 7.12 (m, 20H, Ph), 7.70 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 29.8 (s, Me,  $^t\text{BuNC}$ ), 46.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 114.4 (d, CH,  $^2J_{\text{CF}} = 21.7 \text{ Hz}$ ), 116.8 (d, CH,  $^2J_{\text{CF}} = 21.4 \text{ Hz}$ ), 125.3, 125.7 (s, CH, Ph), 126.9 (d, C cuaternario,  $^4J_{\text{CF}} = 2.1 \text{ Hz}$ ), 127.0 (s, C cuaternario), 127.4 (s, CH, Ph), 127.6 (s, C cuaternario), 128.0 (d, CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{CF}} = 5.7 \text{ Hz}$ ), 129.3, 130.3 (s, CH, Ph), 131.2, 131.4 (s, C cuaternario), 131.6 (s, CH, Ph), 131.8 (d, C cuaternario,  $^3J_{\text{CF}} = 3 \text{ Hz}$ ), 138.5, 140.7, 141.6, 143.4, 144.0, 145.0, 146.1, 146.3, 146.4, 148.9 (s, CH, Ph y C cuaternarios), 162.0 (d, *i*-C,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 248.6 \text{ Hz}$ ) ppm.



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 35Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 35

### 3.4.53 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})-2\}(\text{py})](\text{TfO})$ [ $\text{R} = \text{Me}$ ] (**36**)



A una disolución del complejo **28** (315 mg, 0.607 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml), se le añade TlOTf (215 mg, 0.607 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 20 min. Se añade piridina (0.1 ml, 1.0 mmol) y la suspensión resultante se agita durante otras 5 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **36** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (236 mg, 0.354 mmol).

**Rendimiento:** 58%

**Punto de fusión:** 202 °C

**Conductividad:**  $91 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.5 \times 10^{-4}$  M)

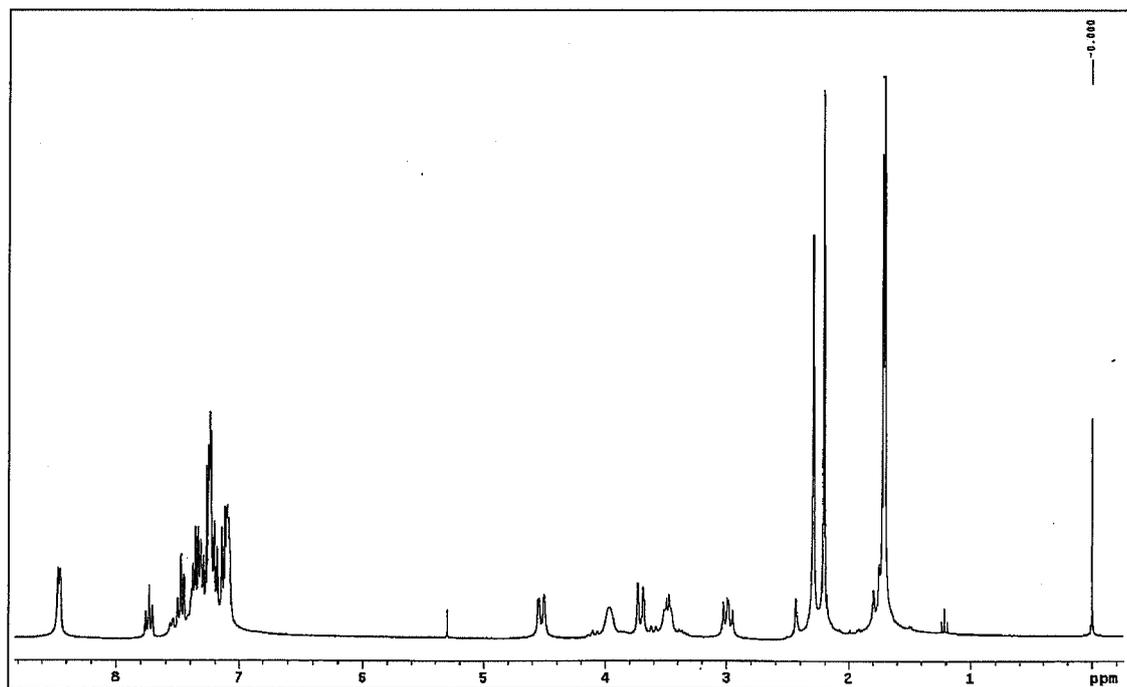
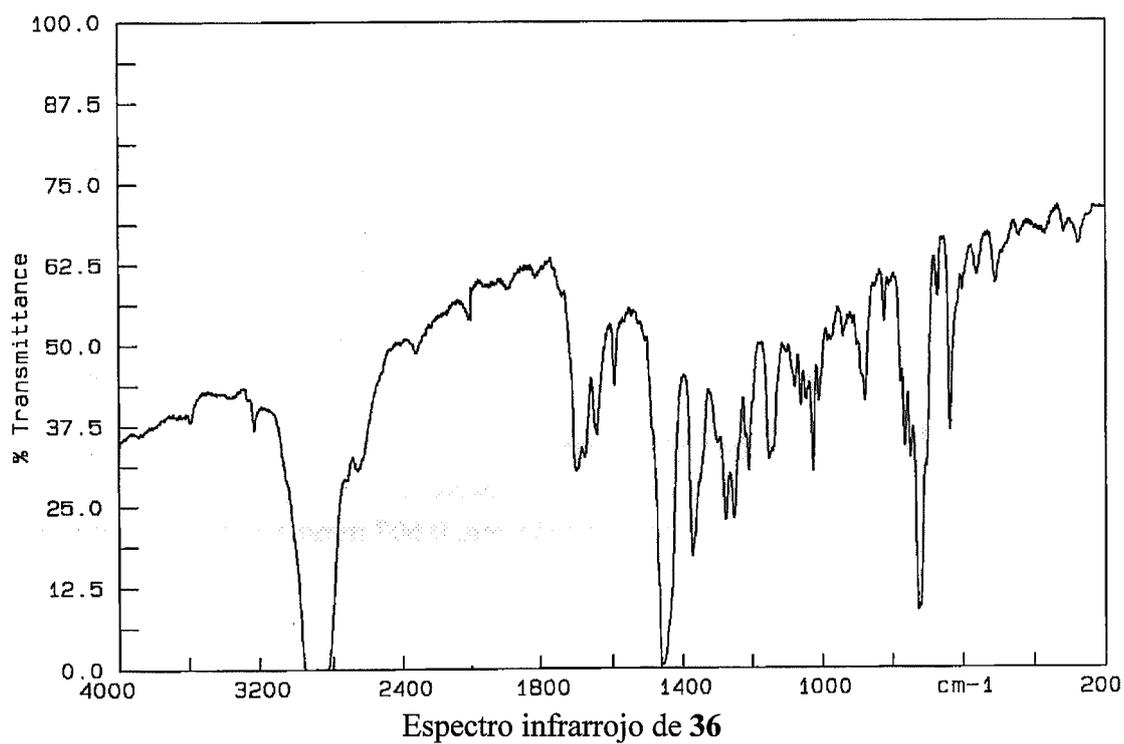
**Análisis elemental:**

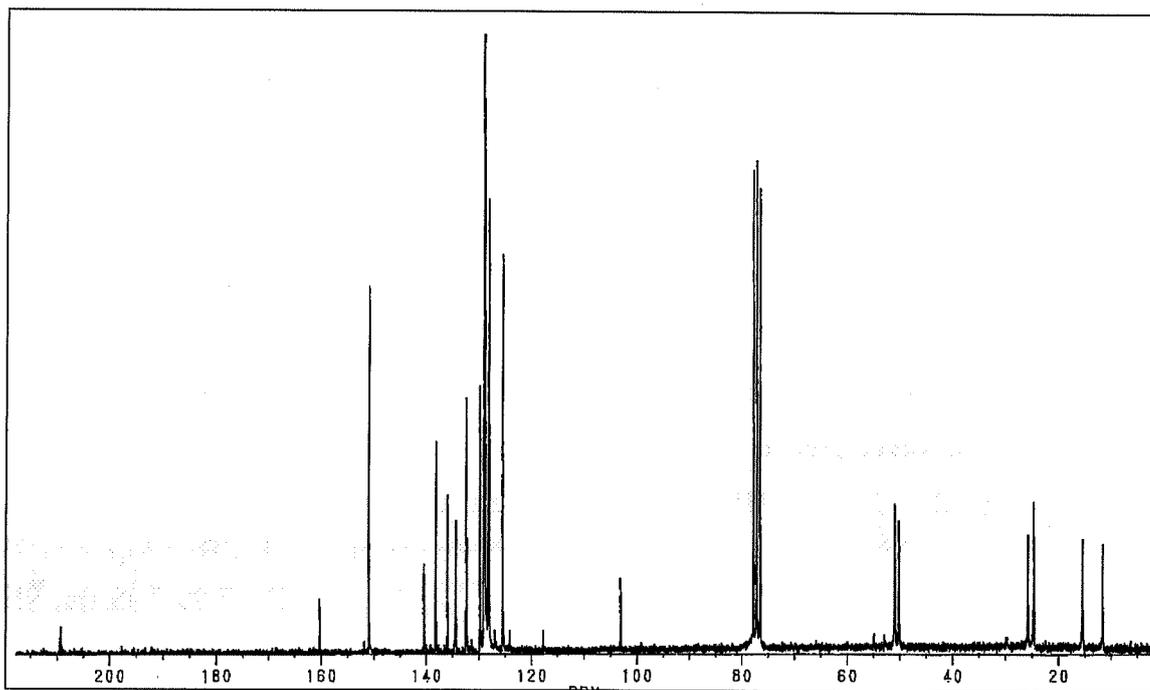
Análisis encontrados:	52.08% C	4.63% H	3.50% N	5.09% S
$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{PdS}$ requiere:	52.21% C	4.68% H	4.20% N	4.80% S

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}) = 3230$

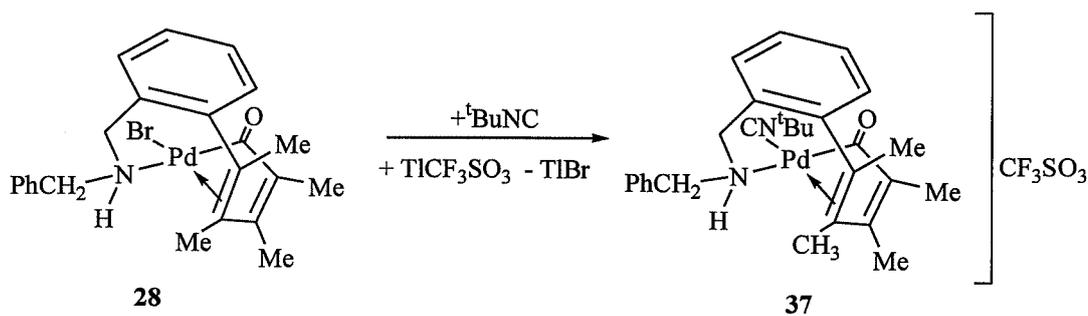
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 1.70 (s, 3H, Me), 1.71 (s, 3H, Me), 2.20 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me), 2.99 (dd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz), 3.49 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (m, 1H, NH), 4.52 (doblete aparente, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.07-7.50 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , Ph y py), 7.73 (m, 1H, py), 8.46 (d, 1H, *o*-py) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ):** 11.5, 15.4, 24.5, 25.6, (s, Me), 50.1, 50.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 102.9, 117.6 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.0 (s, C cuaternario), 125.4 (s, CH, *m*-py), 126.9 (s, C cuaternario), 128.0, (s, CH, *p*-py), 128.2 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.6, 129.0 (s, *o*-CH y *m*-CH, Ph), 129.7, 132.3 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph) 134.3, 135.9 (s, C cuaternarios), 138.1 (s, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  o Ph), 140.3, 140.4 (s, C cuaternarios), 150.7 (s, CH, *o*-py), 160.2 (s, C cuaternario), 209.2 (s, CO) ppm.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 36

#### 3.4.54 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{CN}^t\text{Bu})](\text{TfO})$ [ $\text{R} = \text{Me}$ ] (37)



A una disolución del complejo **28** (110 mg, 0.212 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) se le añade  $\text{TiOTf}$  (75 mg, 0.21 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 1 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se añade  $^t\text{BuNC}$  (25  $\mu\text{l}$ , 0.22 mmol) y se agita durante 23 h. Se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un volumen aproximado de 2 ml y se añade n-hexano (25 ml). El complejo **37** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (115 mg, 0.171 mmol).

**Rendimiento:** 81%

**Punto de fusión:** 135 °C

**Conductividad:** 145  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $4.80 \times 10^{-4}$  M)

**Análisis elemental:**

Análisis encontrados:	51.93% C	5.40% H	4.20% N	4.73% S
C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PdS requiere:	51.90% C	5.26% H	4.17% N	4.78% S

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3196,  $\nu$  (CO) = 1688,  $\nu$  (CNH) = 2195

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 1.39 (s, 9H, Me), 1.73 (s, 3H, Me), 1.79 (s, 3H, Me), 2.18 (s, 3H, Me), 2.32 (s, 3H, Me), 2.95 (tripleto aparente, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.38 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz), 4.03 (doblete aparente, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ ), 4.53 (doblete aparente, 1H, CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ ), 5.33 (m, 1H, NH), 7.06-7.49 (m, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y Ph) ppm.

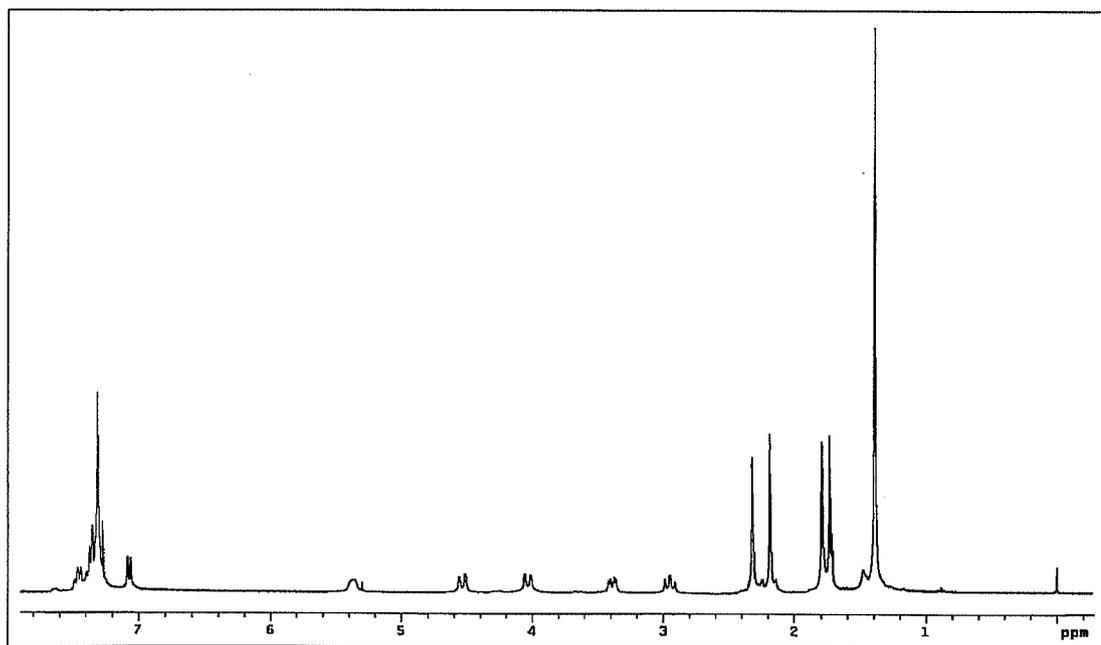
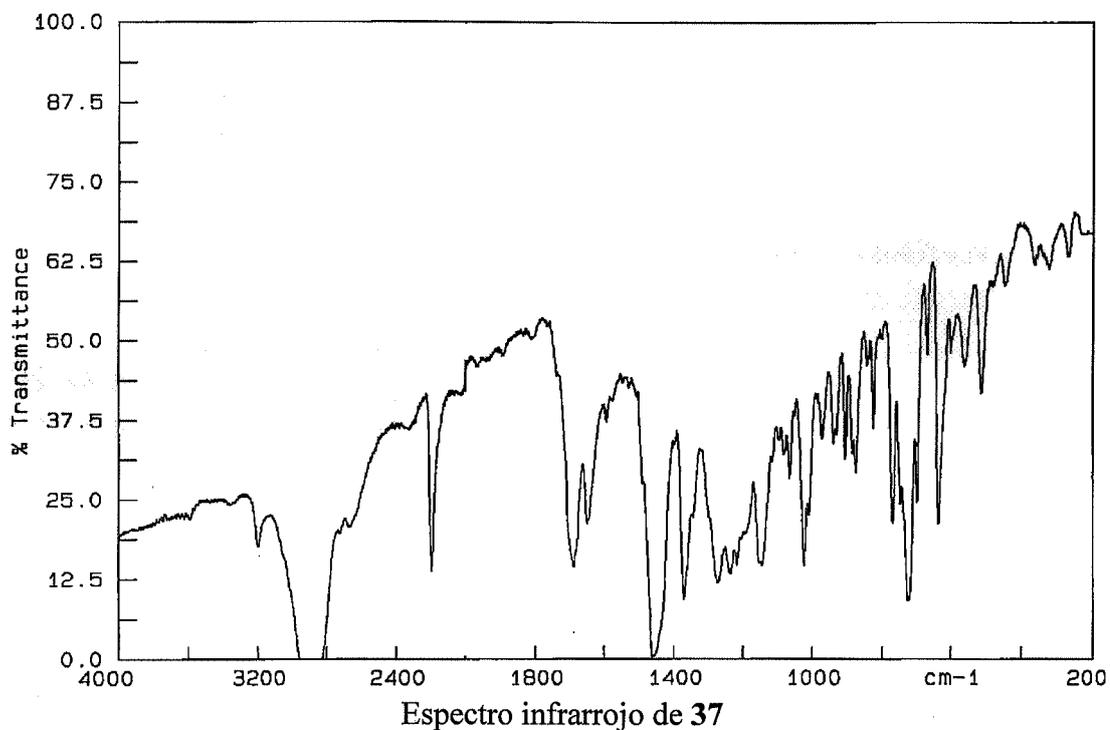
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ):** 11.8 (s, Me), 15.62 (s, Me), 24.6 (s, Me), 25.0 (s, Me), 29.4 (s, 3C, Me), 52.7 (s, CH<sub>2</sub>), 53.7 (s, CH<sub>2</sub>), 58.4 (s, C(Me)<sub>3</sub>), 11.7, 117.7, 124.1 (s, C cuaternario), 128.1 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.7, 128.9 (s, CH, *o*-Ph y *m*-Ph), 129.9, 130.2, 132.3 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o Ph), 134.4 (s, C cuaternario), 135.7 (s, CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o Ph), 138.6, 139.0, 141.9, 158.3 (s, C cuaternario) ppm.

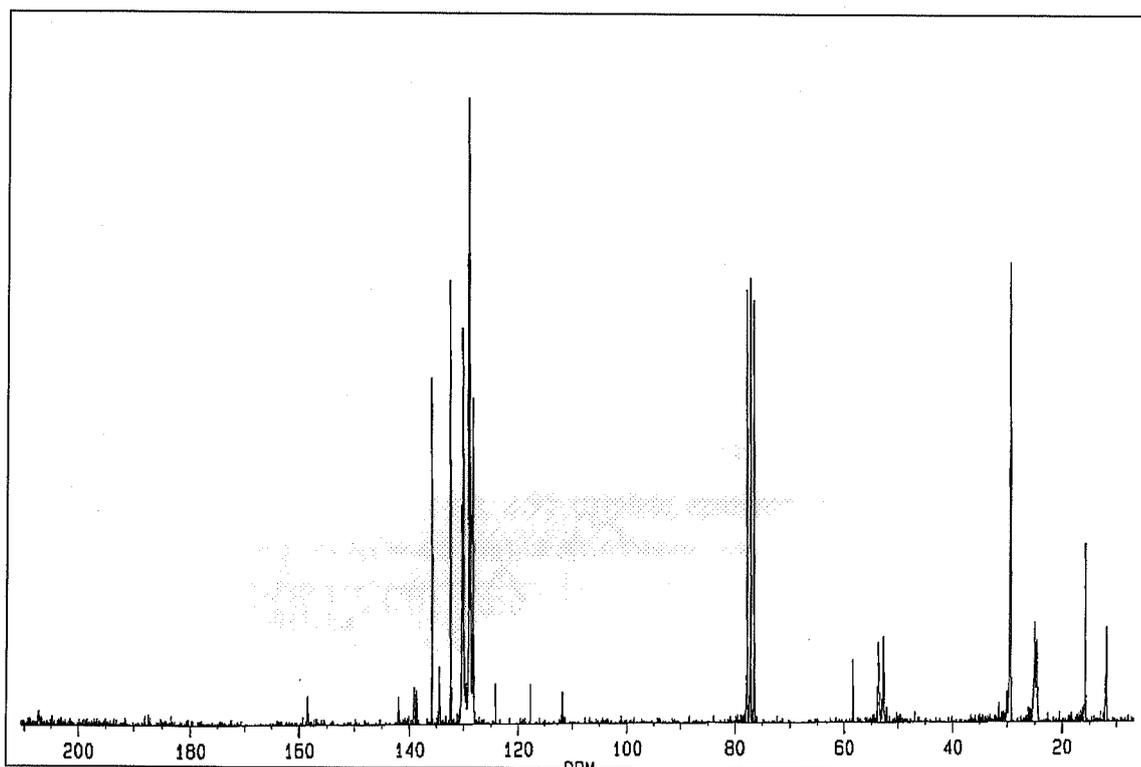
**Determinación de la estructura cristalina de 37**

Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión de *n*-hexano a través de una disolución saturada de **37** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Una lámina amarilla de dimensiones 0.50 x 0.35 x 0.06 mm fue montada sobre una fibra de vidrio y transferida a un difractómetro de monocristal Siemens P4. Los parámetros de la celdilla unidad se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados de 66 reflexiones centradas con precisión ( $10^\circ < 2\theta < 23^\circ$ ). Se recogieron un total de 9546 reflexiones en la región  $6.2^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$  utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  (monocromador de grafito  $\lambda = 0.71073$  Å), de las cuales 5173 eran independientes ( $R_{\text{int}} = 0.0322$ ), sobre las que se realizó una corrección de absorción mediante Psi-scans (coeficiente de transmisión 0.748 y 0.847). La estructura se resolvió por el método del átomo pesado y se refinó basándose en  $F^2$  (programa SHELXL-97). La posición de los átomos de hidrógeno fue determinada mediante el uso de un modelo riding.

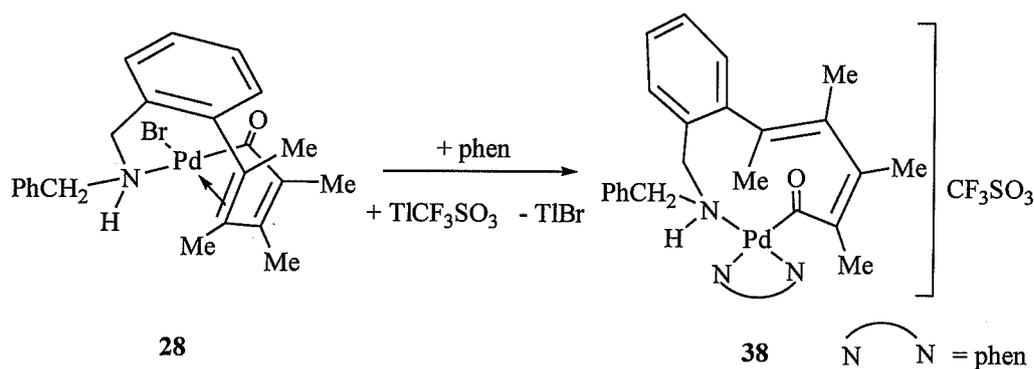
El R1 final es de 0.0348 para 3776 reflexiones observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ] y 372 parámetros, siendo WR2 0.0561 para el total de las reflexiones.

El esquema de peso utilizado fue  $W^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $3P = (2F_c^2 + F_o^2)$  y  $a$  y  $b$  son constantes ajustadas por el programa Máximo  $\Delta/\sigma = 0.383$ , máximo  $\Delta\rho = -0.564 \text{ e\AA}^{-3}$ .



Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de 37

### 3.4.55 Preparación de $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph})\text{-2}\}(\text{phen})](\text{TfO})$ [R = Me] (38)



A una disolución del complejo **28** (128 mg, 0.247 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) se le añade TlOTf (87 mg, 0.65 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 1 h. Transcurrido este tiempo se filtra sobre celita, se añade 1,10-fenantrolina monohidratada (52 mg, 0.26 mmol) y se agita durante 5 h. Se filtra sobre  $\text{MgSO}_4$ , se concentra hasta un

volumen aproximado de 2 ml y se añade éter etílico (25 ml). El complejo **38** precipita como un sólido amarillo que se filtra y se seca por succión (148 mg, 0.193 mmol).

**Rendimiento:** 78%

**Punto de fusión:** 174 °C

**Conductividad:** 81  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $3.6 \times 10^{-4}$  M)

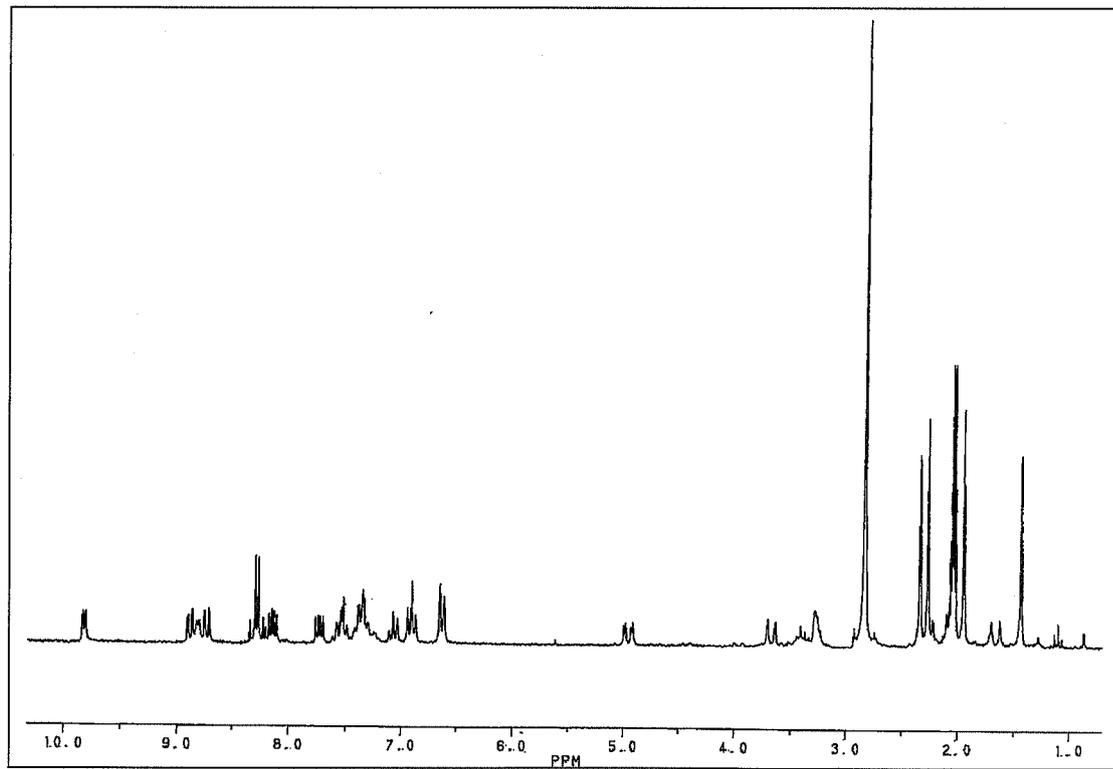
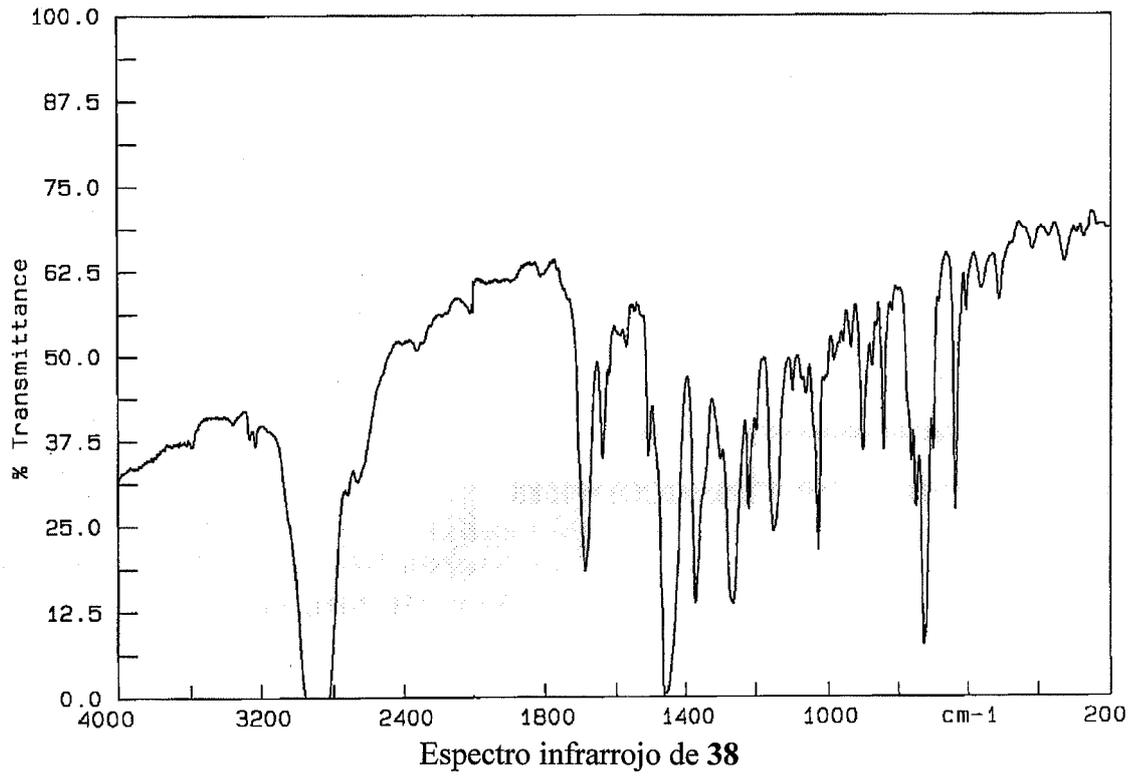
**Análisis elemental:**

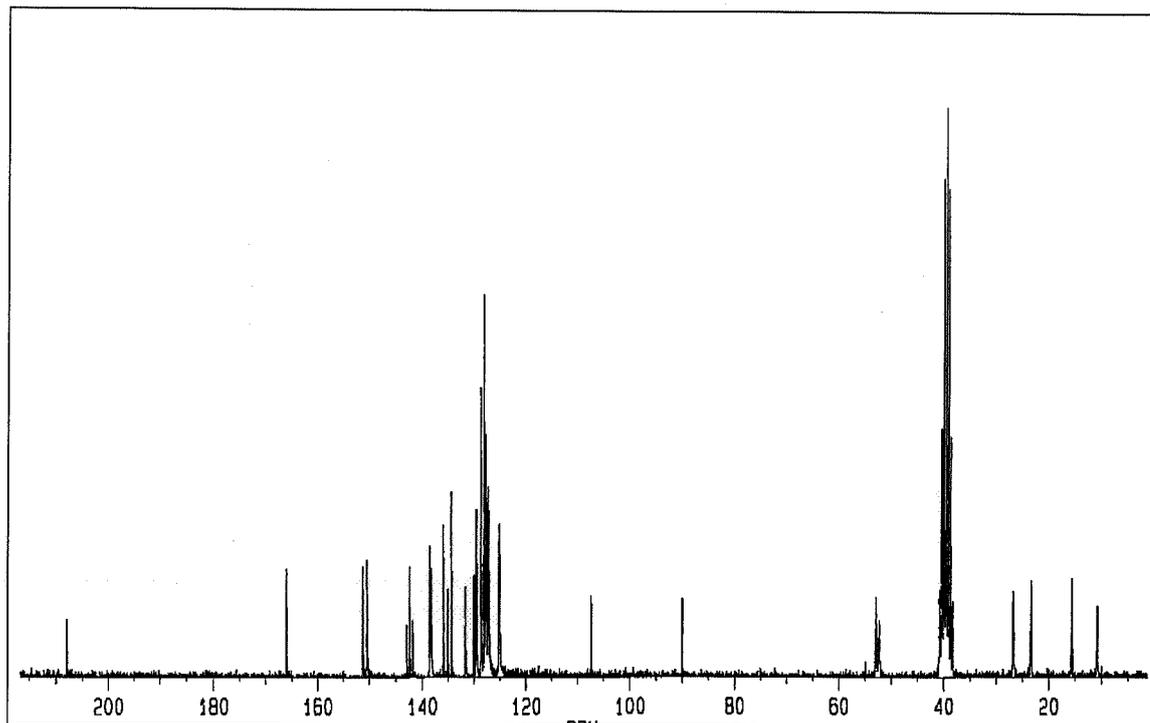
Análisis encontrados:	55.63% C	4.73% H	5.06% N	3.43% S
C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PdS requiere:	56.29% C	4.46% H	5.47% N	4.17% S

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  (NH) = 3269, 3230;  $\nu$  (CO) = 1688

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, acetona-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ):** 1.43 (s, 3H, Me), 1.95 (s, 3H, Me), 2.26 (s, 3H, Me), 2.34 (s, 3H, Me), 3.28 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.43 (m, 1H, NH), 3.67 (doblete aparente, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.96 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz), 6.63 (d, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 6.91 (t, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 7.07 (t, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 7.34-7.58 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y Ph), 7.73 (dd, 1H, H3, phen, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz), 8.14 (dd, 1H, H3, phen, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz), 8.25 (d, 1H, H5, phen, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz), 8.31 (d, 1H, H5, phen, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz), 8.73 (d, 1H, H4, phen, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz), 8.81 (s, ancho, 1H, H2), 8.88 (dd, 1H, H4, phen, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 46 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz), 9.82 (d, 1H, H2, phen, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ):** 10.8, 15.6, 23.3, 26.7 (s, Me), 52.3, 52.8 (s, CH<sub>2</sub>), 90.0, 107.2, (s, C cuaternario), 125.0, 125.1, 127.0, 127.1, 127.5, 128.0, 128.5, 129.3, 129.5 (s, CH, Ph o C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> o phen), 129.8, 130.0 (s C cuaternarios), 131.5 (s, CH, phen), 134.2, 135.0, 135.7 (s, C cuaternarios), 138.1, 138.3 (s, CH, phen), 141.7, 142.2, 142.7 (s, C cuaternarios), 150.4, 151.2 (s, CH, phen), 166.0, (s, C cuaternario), 207.9 (s, CO) ppm.





Espectro de <sup>13</sup>C RMN de 38

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

- 1.- La dibencilamina se ortopaladia cuando se refluje en acetona con acetato de paladio. A partir del acetatocomplejo ortometalado se han obtenido una serie de derivados neutros y catiónicos que contienen esta amina ciclopaladiada.
- 2.- La ortometalación de la N-metil-fenetilamina conduce a la formación de un paladaciclo de seis miembros. La reacción se lleva a cabo a partir del ligando libre y acetato de paladio en relación molar 1:1 en acetonitrilo a reflujo. Se prueba, con esta conclusión y la anterior, que el método general descrito por miembros de nuestro equipo de investigación para la ortometalación de aminas primarias es extensible a aminas secundarias.
- 3.- Los compuestos ortopaladiados de dibencilamina sufren reacciones de monoinserción con alquinos asimétricos, dando lugar a nuevos complejos organometálicos. Estas reacciones presentan una alta regioselectividad. El átomo de carbono que soporta el sustituyente con mayor capacidad de retirar densidad electrónica se une al átomo de carbono inicialmente paladiado.
- 4.- La dibencilamina y varias bencilaminas ortometaladas sufren reacciones de diinserción con acetilenos internos que contienen sustituyentes arilo o alquilo. La velocidad de reacción es mayor para los derivados de dibencilamina. Para los compuestos derivados de aminas primarias, la velocidad es mayor cuando el sustituyente sobre el anillo aromático es electrodonador.
- 5.- Las estructuras cristalinas de dos complejos resultantes de sendos procesos de diinserción han sido determinadas por difracción de rayos X y muestran paladaciclos de nueve miembros que contienen una cadena butadieno C<sub>4</sub> unida a paladio. El grupo vinilo unido al átomo de carbono inicialmente paladiado muestra una disposición *trans*, mientras que el grupo vinilo unido a paladio presenta una geometría *cis*.
- 6.- Los compuestos derivados de aminas primarias o secundarias sufren reacciones de triinserción con alquinos pobres en electrones como dimetilacetilenodicarboxilato. En estas reacciones se forma una unidad cíclica C<sub>5</sub> que queda coordinada al centro metálico, como se observa en la estructura cristalina de uno de los complejos.

7.- Cuando el alquino utilizado es 2-butino, la triple inserción sobre el complejo de dibencilamina ortometalada progresa para dar una desproporción, obteniéndose Pd metálico y un complejo de coordinación cuya estructura cristalina ha sido determinada por difracción de rayos X. Se postula para su formación un proceso de descomposición que implica la abstracción de un hidrógeno sobre un átomo de carbono en posición *beta* respecto al átomo de paladio.

8.- Los complejos diinsertados reaccionan con CO para dar acil complejos de paladio muy estables, resultado de la inserción de este ligando en el enlace Pd-C. La estructura cristalina de uno de estos complejos ha sido determinada por difracción de rayos X.

9.- La reacción de isocianuros con los complejos diinsertados derivados de la dibencilamina conduce, en general, a productos de inserción en el enlace Pd-C (análogos a los obtenidos con monóxido de carbono). Cuando se utiliza el derivado de la *p*-fluorobencilamina se obtiene un producto de coordinación en el que el isocianuro desplaza al doble enlace coordinado a paladio.

10.- Todos los intentos de depaladiación de los diversos productos organometálicos obtenidos han sido infructuosos: las reacciones de descomposición no tienen lugar o se obtienen mezclas complejas imposibles de separar. Este dato permite afirmar que los compuestos obtenidos son más estables que sus análogos conteniendo aminas terciarias.

11.- Parte de los resultados de esta Tesis han sido recogidos en la siguiente publicación: "Palladium Assisted Formation of Carbon-Carbon Bonds. 8. Synthesis and Reactivity Towards Internal Alkynes, Carbon Monoxide and Isocyanides of Orthopalladated Dibencilamine Complexes", *Organometallics*, 1999, 18, 2683.

1. Introducción  
2. Objetivos  
3. Metodología

## **BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFIA

- 1 A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403 y referencias incluidas.
- 2 Ver Por ejemplo: a) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *100*, 41; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 245.
- 3 a) C. Narayana y M. Periasamy, *Synthesis*, **1985**, 253; b) L. S. Liebeskind, J. R. Gasdaska, J. S. McCallum y S. J. Tremont, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 669; c) M. Pfeffer, J. P. Sutter, A. De Cian y J. Fischer, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1167; d) C. A. James, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8149.
- 4 A. D. Ryabov, *Synthesis*, **1985**, 233.
- 5 V. I. Sokolov, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 1837.
- 6 L. L. Troitskaya y V. I. Sokolov, *J. Organometal. Chem.*, **1985**, *285*, 389.
- 7 a) N. W. Alcock, J. M. Brown, M. Pearson y S. Woodward, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1992**, *3*, 17; b) T. K. Hollis, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8837.
- 8 a) L. S. Hegedus, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 2415; b) M. A. Andrews y Chi-Wen Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4268; c) P. K. Santra, C. H. Saha, *J. Mol. Catal.*, **1987**, *39*, 279; d) A. Bose, C. H. Saha, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *49*, 271; e) M. Paluki, S. L. Buchwal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11108.
- 9 G. Dyker, *Chem. Ber. Rec.*, **1997**, *130*, 1567.
- 10 K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7876.
- 11 S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano y K. Tani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6254.
- 12 D. G. Allen, G. M. McLaughlin, G. B. Robertson *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1007.
- 13 C. López, R. Bosque, D. Sainz, X. Solans, M. Font-Bardia, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3261;
- 14 S. B. Wild, *Coor. Chem. Rev.*, **1997**, *166*, 291.
- 15 a) A. M. M. Lanfredi, F. Ugozzoli, M. Ghedidi y S. Licoccia, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *86*, 165; b) P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón y J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1065; c) D. P. Lydon, J. P. Rourke, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1997**, 1741.
- 16 a) G. R. Newkome, T. Kawato, D. K. Kohli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3423; b) G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 811.
- 17 J. P. Kleiman y M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1544.
- 18 S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1215.

- 19 J. Dehand y M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 327.
- 20 I. Omae, *Chem. Rev.*, **1979**, *79*, 287.
- 21 M. Brookhart y M. Green, *J. Organometal. Chem.*, **1983**, *250*, 395.
- 22 I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, *51*, 1.
- 23 E. C. Constable, *Polyhedron*, **1984**, *3*, 1037.
- 24 F. R. Hartley, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *67*, 1.
- 25 G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta y G. E. Kiefer, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 451.
- 26 Ver, por ejemplo: J. M. Thompson y R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 2667.
- 27 Ver, por ejemplo: A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, S. N. Dvoryantsev, A. V. Eliseev y A. K. Yatsimirsky, *Tetrahedron Lett*, **1986**, *27*, 2169; B. J. Brisdon, P. Nair y S. F. Dyke, *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 173; A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya y A. K. Yatsimirsky, *J. Organometal. Chem.*, **1991**, *406*, 303
- 28 M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bass*, **1990**, *109*, 567 y referencias incluidas.
- 29 R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, Nueva York, **1987**.
- 30 F. Maassarani, M. Pfeffer, J. Spencer y E. Wehman, *J. Organometal. Chem.*, **1994**, *446*, 265 y referencias incluidas.
- 31 A. C. Cope y E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 909.
- 32 V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya y V. M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, *57*, 434.
- 33 H. Takahashi y J. Tsuji, *J. Organometal. Chem.*, **1967**, *10*, 511.
- 34 B. N. Cockburn, D. V. Howe, T. Keating, B. F. G. Johnson y J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 404.
- 35 V. V. Dunina *et al.*, *Zur. Obshch. Khim.*, **1984**, *54*, 389.
- 36 S. Baba y S. Kawaguchi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1975**, *11*, 415.
- 37 Y. Fuchita, H. Tsuchiya y A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *233*, 91.
- 38 A. Avshu, R. D. O'Sullivan, A. W. Parkins, N. W. Alcock y R. M. Countryman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1619.
- 39 J. Vicente, I. Saura-Llamas y P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3619.
- 40 A. D. Ryabov, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1252.
- 41 P. W. Clarck y S. F. Dyke, *J. Organometal. Chem.*, **1985**, *281*, 389.
- 42 a) A. D. Ryabov y A. K. Yatsimirski, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 789; b) J. Granell, D. Sainz, J. Sales, X. Solans y M. Font-Altaba, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 1785.

- 43 J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1997**, *16*, 826.
- 44 V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya y V. M. Potapov, *Russian Chem. Rev.*, **1988**, *57*, 250.
- 45 H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker Publ., Nueva York, **1969**.
- 46 E. I. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, **1987**, *20*, 65.
- 47 F. Maassarani, M. Pfeffer y Guy Le Borgne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 488.
- 48 J. Spencer, M. Pfeffer, A. De Cian y J. Fischer, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1005.
- 49 a) R. C. Larock, E. K. Yum, M. J. Doty y K. K. C. Sham, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 3270; b) R. C. Larock, M. J. Doty y S. Cacchi, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4579; c) R. C. Larock y E. K. Yum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6689.
- 50 A. Bahsoun, J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, S. E. Bouaoud y G. Le Borgne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 547.
- 51 F. Maassarani, M. Pfeffer y G. Le Borgne, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2043.
- 52 J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2214.
- 53 F. Maassarani, M. Pfeffer y G. Le Borgne, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2029.
- 54 A. C. Jarwis, R. D. W. Kemmit. P. Y. Kimura, D. R. Russel y P. A. Tucker, *J. Organometal. Chem.*, **1974**, *66*, C53.
- 55 C. Arlen, M. Pfeffer, O. Bars y D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1535.
- 56 N. Beydoun y M. Pfeffer, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3693.
- 57 M. T. Pereira, M. Pfeffer y M. A. Rotteveel, *J. Organometal. Chem.*, **1989**, *375*, 139.
- 58 H. Osson, M. Pfeffer, J. T. B. H. Jastrzebski y C. H. Stam, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1169.
- 59 J. Dehand, C. Mutet y M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, **1981**, *209*, 255.
- 60 F. Maassarani, M. Pfeffer y G. Van Koten, *Organometallics*, **1989**, *8*, 871.
- 61 G. Wu, S. J. Geibb, A. L. Reingold y R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 3238.
- 62 G. Wu, A. L. Reingold y R. F. Heck, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2386.
- 63 G. Wu, A. L. Rheingold y R. F. Heck, *Organometallics*, **1986**, *5*, 1922.
- 64 J Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran y J. Gouteron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 2421.
- 65 J. Dupont, M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, A. De Cian y J. Fischer, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1116.

- 66 a) E. G. Samsell y J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5505. b) A. D. Ryabov, R. Van Eldik, G. Le Borgne y M. Pfeffer, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1386
- 67 Sólo se ha aislado un complejo con un alquino coordinado cediendo densidad electrónica  $\pi$  a paladio(II),  $[(\eta^2\text{-}^t\text{BuC}_2^t\text{Bu})\text{PdCl}_2]$ , del cual no se ha determinado su estructura cristalina por difracción de rayos X. T. Hosokawa, Y. Moritani y S. Nishioka, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3833.
- 68 W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Reingold y R. F. Heck, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2550.
- 69 J. Albert, J. Granell y J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, **1989**, *379*, 177.
- 70 M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, J. P. Sutter, A. De Cian y J. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **1989**, *371*, C21.
- 71 J. S. Ricci y J. A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, *27*, 261.
- 72 S. H. Taylor y P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4700.
- 73 A. L. Reingold, G. Wu y R. F. Heck, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *131*, 147.
- 74 J. M. Brown y N. A. Cooley, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1031.
- 75 J. Vicente, I. Saura-Illamas, M. J. Palin y P.G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2535.
- 76 G. Aullon, G. Ujaque, A. Lledos, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804.
- 77 a) J. Barro, J. Granell, D. Sainz, M. Fontbardia, X. Solans, *J. Organometal. Chem.*, **1993**, *456*, 147. b) J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Fernandez, N. A. Bailey, H. Adams, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 171. c) A. Crispini, M. Ghedini, F. Neve, *J. Organometal. Chem.* **1993**, *448*, 241. d) J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, J. A. Romar, J. J. Fernandez, M. Tharnton-Pett, *J. Organometal. Chem.*, **1991**, *401*, 385.
- 78 R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 712.
- 79 a) J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland, M. C. Ramirez de Arellano, *Chem. Commun.*, **1997**, 959. b) Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 433. c) J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, P. G. Jones, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2127.
- 80 J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernandez de Bobadilla, P. Jones, M. C. Ramirez de Arellano, *Organometallics*, **1996**, *15*, 24.
- 81 J. Vicente, I. Saura Llamas y M. C. Ramirez de Arellano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2529.
- 82 W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.
- 83 J. Vicente, M. T. Chicote, *Inorg. Synth.*, **1998**, *32*, 172-177.