



# Síntesis y reactividad de iminas y diiminas ciclopaladadas. Una aproximación a los metalaciclos hidrosolubles

Rosa E. Romero Alonso

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**Síntesis y reactividad  
de iminas y diiminas ciclopaladadas.  
Una aproximación a los metalaciclos  
hidrosolubles**



**Lucía D'Andrea Rodríguez-Vida**









UNIVERSITAT DE BARCELONA  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

PROGRAMA DE DOCTORADO: QUÍMICA INORGÁNICA MOLECULAR

BIENIO 2005–2007

**Síntesis y reactividad de iminas y diiminas  
ciclopaladadas. Una aproximación a los metalaciclos  
hidrosolubles**

Memoria presentada por Lucía D'Andrea Rodríguez-Vida para optar al grado de Doctora por la Universitat de Barcelona. Este trabajo ha sido realizado bajo la dirección del Dr. Jaume Granell Sanvicente, catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Barcelona, y del Dr. Joan Albert Mach, profesor titular del mismo departamento. Los estudios de doctorado han sido tutelados por la Dra. M. Concepción López Martínez, catedrática del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, abril de 2013

Lucía D'Andrea Rodríguez-Vida

Impreso por BARCINO SOLUCIONS GRÀFIQUES, S.L. Diputació, 387. 08013 (Barcelona)  
[www.barcinoweb.cat](http://www.barcinoweb.cat).

Impreso en España (2013) – Printed in Spain (2013)

Imagen superior de la contraportada: Símbolo astronómico del asteroide Palas —al que el paladio debe su nombre—, bautizado a su vez en honor a Palas Atenea, diosa griega de la sabiduría. © 2005 Metalprices.com LLC, por cortesía del diseñador gráfico Murray Robertson.

Imagen inferior de la contraportada: © 2009 Theodore Gray, por cortesía de Black Dog & Leventhal Publishers.

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca de investigación y docencia (BRD) otorgada por la Universitat de Barcelona.



# **Síntesis y reactividad de iminas y diiminas ciclopaladadas. Una aproximación a los metalacilos hidrosolubles**

*Synthesis and reactivity of cyclopalladated imines and diimines.*

*An approach to water-soluble metallacycles*

**Lucía D'Andrea Rodríguez-Vida**

**TESIS DOCTORAL**





JAUME R. GRANELL SANVICENTE, catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona, y

JOAN ALBERT MACH, profesor titular del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICAN: que el trabajo *Síntesis y reactividad de iminas y diiminas ciclopaladadas. Una aproximación a los metalaciclos hidrosolubles*, que presenta Lucía D'Andrea Rodríguez-Vida para optar al grado de Doctora, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, abril de 2013

Dr. Jaume R. Granell Sanvicente

Dr. Joan Albert Mach



M. CONCEPCIÓN LÓPEZ MARTÍNEZ, catedrática del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha sido tutora responsable de los estudios de doctorado de Lucía D'Andrea Rodríguez-Vida dentro del programa de doctorado Química Inorgánica Molecular impartido por el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, abril de 2013

Dra. M. Concepción López Martínez





*A mis padres,  
con profunda admiración*



## **Agradecimientos – Acknowledgements**

Resulta difícil escribir lo que cronológicamente serán las últimas líneas de esta memoria. Aun con pocas horas de sueño, ya casi sin aliento, si es que me queda, miro hacia atrás y ya ni siquiera veo el principio de esto. Los años me han regalado venturas y desventuras de laboratorio. Pero también de la vida misma. Ha sido un arduo camino, que durante mucho tiempo se antojó interminable, burlescamente utópico. Por eso quiero dedicar unas líneas a todos aquellos que, directa o indirectamente, incluso sin saberlo, han hecho de este recorrido un camino más llevadero.

Quisiera agradecer en primer lugar a mis directores de tesis. Al Dr. Joan Albert, por su activa participación en el desarrollo de esta tesis. Por iniciarme en la investigación. Por todo el tiempo que me dedicó. Por el día a día. Por las charlas de química a pie de vitrina. Por haber creído más en este proyecto que yo misma. Al Dr. Jaume Granell, por acogerme en su grupo de investigación. Por su calidad científica. Por aportar ese otro punto de vista. Por todos esos comentarios que han mejorado esta memoria.

A la Dra. Margarita Crespo, por su enorme apoyo dentro del laboratorio. Por su calidez humana y alma de docente. Gracias por tan buena disposición para atender mis curiosidades químicas, por muchísimas que fueran.

Al Dr. Ramón Bosque, por su amable ofrecimiento para realizar los cálculos computacionales de esta tesis, por su asesoramiento y por sus pacientes explicaciones.

*I would like to express my deep and sincere gratitude to Prof. Robin B. Bedford for giving me the opportunity to collaborate with his group at the School of Chemistry of the University of Bristol. His enthusiastic guidance and encouragement have been of great value. I also owe an immense debt of gratitude to Dr. Rosalind F. Sankey, whose patience, guidance, support, and excellent advice were invaluable throughout my research work in catalytic direct arylation. Thank you, Ros, for your kindness and for all the fruitful discussions. I would also like to extend my appreciation to all the members of the Bedford group for making the lab such a nice place to work. Special thanks to: Dr. Nicholas Gower for willingly answering all my grammar questions; to Dr. Phil Long for sharing his fume hood; to Dr. Mark Hall for being so cheerful; to Rukeme Okopie for*

*her uniqueness; to Dr. Euclides Velazco; to Dr. Yu-Ning Chang (thank you for those Swiss chocolates!); to Dr. Ruth Webster; to Dr. Michael Huwe; to Dr. Amanda Weeks; and to Emily Neeve. I simply have no words to thank you all enough!*

Gracias mil a los Drs. Teresa González y Francisco Cárdenas por las innumerables charlas sobre los entresijos de la RMN.

A la Dra. Mercè Font-Bardia por su inestimable ayuda con las estructuras cristalinas.

A la Dra. Irene Fernández, por atender amablemente mis dudas sobre espectrometría de masas. Gracias especiales a Laura Ortiz por tanta eficiencia.

A la Dra. Carolina Sañudo, por tener siempre su puerta abierta para resolver mis dudas de cristalografía.

Al grupo de Ciclometalación, a todos, que han ido dejando su huella compartiendo risas y anécdotas de lo más diversas. A Javi, Albert Vizcarro, Raquel, Judit y Laura. Gracias especiales a Jesús, por darle ese plus de diversión a los hidrosolubles. A Magali, por hacer de los dimetalados un camino más sencillo en el que iniciarme. A Albert y Anna, por la compañía, por aguantar mi ensimismamiento durante la escritura de esta memoria. Gracias, Anna, por los ánimos constantes. Por las charlas y el buen humor.

Al Dr. Arnald Grabulosa, modelo profesional a seguir. Por su contagioso entusiasmo por la química. Por encontrar siempre un hueco para satisfacer mis consultas sobre nomenclatura. Y por compartir ese interés por el rigor lingüístico.

A los compañeros del departamento con los que he compartido tanto. Por los buenos ratos, cafés, comidas, prácticas y congresos. Gracias especiales a Saskia por su ayuda con la difracción, por sacarme de un apuro más de una vez... y de dos. A Marta Serrano, por tantas conversaciones agradables. A Alberto, Fernando,... al grupo entero de catálisis homogénea. Por la complicidad que siempre nos ha unido.

A mis alumnos de problemas de Farmacia y de prácticas, por recordarme cada segundo que esto ha valido la pena.

A Alicia, M<sup>a</sup> Carmen y Noe. Por los buenos recuerdos. ¡Y por los que vendrán!

A Eva, por tan agradables encuentros en Gracia.

A Laura y a Favio, por esos té a las dos de la madrugada y la dulce compañía. Por la calidez de su recibimiento.

A mi madre, por las innumerables consultas lingüísticas. Por el lujo de recibir tan excelentes explicaciones. A mi padre, mi mago de la informática, mi salvador de figuras endemoniadas. Gracias a los dos por llenar de luz los días oscuros. Por todo el cariño infinito.

A mis hermanos, por entender el tiempo que esta tesis les robó. Por su apoyo en momentos difíciles. Por sentir que están ahí.

A Carlos. Por sentirte cerca aun en la distancia. Por todo tu apoyo y comprensión. Por los ánimos en los momentos bajos. Por darme el impulso que necesitaba para hacer esto posible. Gracias.

A Maggie, mi fiel compañera de vigiliias.



*Se cayeron mis alas y yo no me rendí.  
Así que ven aquí, brindemos,  
que hoy es siempre todavía.*

(I. Serrano, *Ahora*)





## Abreviaturas – *List of abbreviations*

A continuación se detalla una lista de abreviaturas, acrónimos, siglas, símbolos y otros términos empleados a lo largo de la memoria. Su definición se facilita en castellano (en letra redonda), en inglés (en cursiva), o en ambos idiomas, según hayan aparecido en el texto.

|                  |  |
|------------------|--|
| $\beta$          | ángulo de deslizamiento  |
| $\beta$ -elim.   | $\beta$ -eliminación   |
| $\gamma$         | ángulo de deslizamiento  |
| $\delta$         | <i>bending vibrations</i>  |
| $\delta$         | desplazamiento químico, <i>chemical shift</i>  |
| $\bar{\nu}$      | vibración de tensión o frecuencias de absorción,<br><i>stretching or absorption frequencies</i>  |
| $\bar{\nu}_{as}$ | vibración de tensión asimétrica  |
| $\bar{\nu}_s$    | vibración de tensión simétrica   |
| $\Phi$           | <i>column dimensions (column internal diameter <math>\times</math> column length)</i>  |
| ABDB             | teoría de ácidos y bases duros y blandos   |
| acac             | acetilacetato o pentano-2,4-dionato, $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$  |
| AcO              | acetato, <i>acetate</i> , $\text{CH}_3\text{COO}^-$  |
| ad. oxid.        | adición oxidante   |
| Anal.            | analysis   |
| Ar               | arilo, <i>aryl</i>   |
| AR               | <i>analytical reagent</i>  |
| as st            | <i>asymmetric stretching</i>   |
| BINAP            | 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo,*<br><i>2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl</i> , $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{P}_2$ |
| bpy              | bipiridina, <i>bipyridine</i> , $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$   |
| <i>br</i>        | <i>broad</i>   |
| Bu               | butilo, <i>butyl</i> , $\text{C}_4\text{H}_9$  |
| <i>ca.</i>       | <i>circa</i>   |
| calcd.           | <i>calculated</i>  |
| $\text{C}_{ar}$  | carbono aromático, <i>aromatic carbon</i>  |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| cat                      | catalizador  |
| CI                       | ionización química, <i>chemical ionisation</i>   |
| $C(n) \rightarrow C(m)$  | anillo compuesto por los átomos de carbono $C(n)$ , $C(n+1)$ , $C(n+2)$ , ..., $C(m)$  |
| cod                      | cicloocta-1,5-dieno,* $C_8H_{12}$  |
| cont.                    | continuación, <i>continued</i>   |
| COSY                     | espectroscopia de correlación, <i>correlation spectroscopy</i>   |
| Cy                       | ciclohexilo, <i>cyclohexyl</i>   |
| <i>d</i>                 | doblete, <i>doublet</i>  |
| $d_{A-B}$                | distancia de enlace entre los átomos A y B   |
| $d_{A \cdots B}$         | distancia entre los átomos A y B   |
| dba                      | <i>trans,trans</i> -dibencilidenacetona,*<br><i>trans,trans-dibenzylideneacetone</i> , $C_{17}H_{14}O$   |
| DCTB                     | <i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-2-metil-2-propeniliden]-malononitrilo,*<br><i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile, $C_{17}H_{18}N_2$ |
| <i>dd</i>                | doblete de dobletes, <i>doublet of doublets</i>  |
| <i>ddd</i>               | <i>doublet of doublet of doublets</i>  |
| $d_{\text{dplz. vert.}}$ | desplazamiento vertical  |
| <i>d.e.</i>              | <i>diastereomeric excess</i>   |
| dfmpf                    | 1,1'-bis[bis(trifluorometil)fosfino]ferroceno,*<br><i>1,1'-bis[bis(trifluoromethyl)phosphino]ferrocene</i> ,<br>[Fe{ $\eta^5$ - $C_5H_4P(CF_3)_2$ }] <sub>2</sub>                                      |
| DFT                      | teoría del funcional de la densidad, <i>density functional theory</i>  |
| DHB                      | ácido 2,5-dihidroxibenzoico,* <i>2,5-dihydroxybenzoic acid</i> , $C_7H_6O_4$   |
| DISOLV.                  | disolvente   |
| DMA                      | <i>N,N</i> -dimetilacetamida,* <i>N,N-dimethylacetamide</i> ,<br>$CH_3C(O)N(CH_3)_2$   |
| DMF                      | <i>N,N</i> -dimetilformamida,* <i>N,N-dimethylformamide</i> ,<br>$N(CH_3)_2CHO$  |
| DMSO                     | dimetilsulfóxido, <i>dimethylsulfoxide</i> , $CH_3SOCH_3$  |
| $D_{\text{pln}}$         | véase la <b>Figura 3.16</b> (página 100)   |

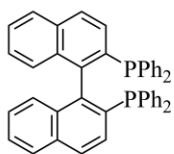
|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| dppe                              | 1,2-bis(difenilfosfino)etano, <i>1,2-bis(diphenylphosphino)ethane</i> ,<br>$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$  |
| dppene                            | 1,2-bis(difenilfosfino)etileno,<br><i>1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene</i> , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH})\text{PPh}_2$  |
| $D_{\text{proy. } \perp}$         | véase la <b>Figura 3.16</b> (página 100)   |
| DRX                               | difracción de rayos X  |
| <i>dt</i>                         | <i>doublet of triplets</i>   |
| DTH                               | ditranol o 1,8,9-trihidroxiantraceno,*<br><i>dithranol or 1,8,9-trihydroxyanthracen</i> , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$   |
| <i>e. d.</i>                      | exceso diastereomérico   |
| EI                                | <i>electronic impact</i>   |
| elim. red.                        | eliminación reductora  |
| en                                | etilendiamina o etano-1,2-diamina,<br><i>ethylenediamine or ethane-1,2-diamine</i> , $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$   |
| equiv.                            | equivalentes, <i>equivalents</i>   |
| ESI                               | ionización por electropulverización, <i>electrospray ionisation</i>  |
| Et                                | etilo, <i>ethyl</i> , $\text{C}_2\text{H}_5$   |
| FIR                               | <i>far-infrared</i>  |
| FT                                | <i>Fourier transform</i>   |
| GC/MS                             | cromatografía de gases–espectrometría de masas,<br><i>gas chromatography–mass spectrometry</i>   |
| $H_{ar}$                          | <i>aromatic proton</i>   |
| HMBC                              | coherencia heteronuclear a larga distancia,<br><i>heteronuclear multiple bond coherence</i>  |
| HP-0921                           | hexakis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxi)fosfaceno,*<br><i>hexakis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy)phosphazene</i> ,<br>$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_{24}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_3$ |
| HRMS                              | <i>high resolution mass spectrometry</i>   |
| HSAB                              | <i>hard and soft acids and bases</i>   |
| HSQC                              | coherencia cuántica simple heteronuclear,<br><i>heteronuclear single quantum coherence</i>   |
| Hz                                | hercio, <i>hertz</i>   |
| <i>i</i> - $\text{C}_6\text{H}_5$ | átomo de carbono <i>ipso</i> del fenilo, <i>ipso phenyl carbon atom</i>  |
| Int.                              | intensidad   |

|                          |   |
|--------------------------|---|
| IR                       | infrarrojo, <i>infrared</i>   |
| IUPAC                    | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada,<br><i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>   |
| ${}^nJ_{AB}$             | constante de acoplamiento a $n$ enlaces entre los núcleos A y B,<br><i>n-bond coupling constant between nuclei A and B</i>  |
| LDI                      | ionización por desorción con láser, <i>laser desorption ionisation</i>  |
| $m$                      | multiplete, <i>multiplet</i>  |
| M                        | metal o fragmento de masa M (véase la <b>Figura 8.1a</b> , página 322),<br><i>metal or mass fragment (see Figure 8.1a, page 322)</i>  |
| $M_1$                    | fragmento de masa correspondiente a una unidad diciclotmetalada<br>(véase la <b>Figura 8.1f</b> , página 323), <i>mass fragment of one<br/>dimetallated moiety (see Figure 8.1f, page 323)</i>      |
| $M_2$                    | fragmento de masa correspondiente a dos unidades<br>diciclotmetaladas (véase la <b>Figura 8.1f</b> , página 323), <i>mass<br/>fragment of two dimetallated moieties (see Figure 8.1f, page 323)</i> |
| $m a$                    | multiplete ancho  |
| $m\text{-C}_6\text{H}_5$ | protones (o átomos de carbono) <i>meta</i> del fenilo,<br><i>meta phenyl protons (or carbon atoms)</i>  |
| $m\text{-C}_{\text{py}}$ | átomos de carbono <i>meta</i> de la piridina,<br><i>meta carbon atoms of the pyridine ring</i>  |
| $m\text{-H}_{\text{py}}$ | protones <i>meta</i> de la piridina,<br><i>meta protons of the pyridine ring</i>  |
| $m/z$                    | relación masa/carga, <i>mass/charge ratio</i>   |
| MALDI                    | ionización por desorción con láser asistida por matriz,<br><i>matrix-assisted laser desorption ionisation</i>   |
| Me                       | metilo, <i>methyl</i> , $\text{CH}_3$   |
| mesitileno               | 1,3,5-trimetilbenceno, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  |
| mesitylene               | 1,3,5-trimethylbenzene, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$   |
| MIR                      | <i>mid-infrared</i>   |
| $M_r$                    | <i>relative molecular mass</i>  |
| MS                       | <i>mass spectrometry</i>  |
| NMR                      | <i>nuclear magnetic resonance</i>   |
| NOE                      | efecto nuclear Overhauser, <i>nuclear Overhauser effect</i>   |

|   |  |
|---|--|
| NOESY                                   | espectroscopia de efecto nuclear Overhauser,<br><i>nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>                                      |
| Nu                                      | nucleófilo   |
| <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | protones (o átomos de carbono) <i>orto</i> del fenilo,<br><i>ortho phenyl protons (or carbon atoms)</i>                            |
| <i>o</i> -C <sub>py</sub>               | átomos de carbono <i>orto</i> de la piridina,<br><i>ortho carbon atoms of the pyridine ring</i>                                    |
| <i>o</i> -H <sub>py</sub>               | protones <i>orto</i> de la piridina,<br><i>ortho protons of the pyridine ring</i>  |
| OPiv                                    | pivalato o 2,2-dimetilpropanoato,<br><i>pivalate or 2,2-dimethylpropanoate</i> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup> |
| ORTEP                                   | gráfico de elipsoides térmicos de Oak Ridge,<br><i>Oak Ridge thermal-ellipsoid plot</i>  |
| OTf                                     | triflato o trifluorometanosulfonato, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |
| OTs                                     | tosilato o <i>p</i> -toluensulfonato, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>         |
| P/A                                     | previamente aislada  |
| <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | protones (o átomos de carbono) <i>para</i> del fenilo,<br><i>para phenyl protons (or carbon atoms)</i>                             |
| <i>p</i> -C <sub>py</sub>               | átomos de carbono <i>para</i> de la piridina,<br><i>para carbon atoms of the pyridine ring</i>                                     |
| <i>p</i> -H <sub>py</sub>               | protones <i>para</i> de la piridina,<br><i>para protons of the pyridine ring</i>   |
| PE                                      | <i>polyethylene</i> , H-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> -H  |
| Ph                                      | fenilo, <i>phenyl</i> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  |
| PivOH                                   | ácido piválico o 2,2-dimetilpropanoico,<br><i>pivalic acid or 2,2-dimethylpropanoic</i> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH    |
| ppm                                     | partes por millón, <i>parts per million</i>  |
| Pr                                      | propilo, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   |
| purine                                  | 9 <i>H</i> -purine,* C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>  |
| py                                      | piridina, <i>pyridine</i> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N  |
| Refs.                                   | referencias  |
| R <sub>f</sub>                          | <i>retention factor</i>  |
| RG                                      | <i>reagent grade</i>   |

|          |   |
|----------|---|
| RMN      | resonancia magnética nuclear  |
| $R_t$    | tiempo de retención, <i>retention time</i>  |
| $s$      | singulete, <i>singlet</i>   |
| $s_a$    | singulete ancho   |
| $S_E3$   | sustitución electrófila trimolecular  |
| $S_EAr$  | sustitución electrófila aromática,<br><i>electrophilic aromatic substitution</i>  |
| sens. X  | vibraciones sensibles a X   |
| st       | vibración de tensión, <i>stretching</i>   |
| st as    | vibración de tensión asimétrica   |
| st sim   | vibración de tensión simétrica  |
| sym st   | <i>symmetric stretching</i>   |
| $t$      | tripleto, <i>triplet</i>  |
| T. amb.  | temperatura ambiente  |
| $t_{ap}$ | tripleto aparente   |
| $td$     | <i>triplet of doublets</i>  |
| THF      | tetrahidrofurano, <i>tetrahydrofuran</i> , $C_4H_8O$  |
| TLC      | <i>thin layer chromatography</i>  |
| TMP      | trimetilfosfito, $P(OMe)_3$   |
| TMS      | tetrametilsilano, <i>tetramethylsilane</i> , $SiMe_4$   |
| TOF      | tiempo de vuelo, <i>time-of-flight</i>  |
| Tol      | tolilo, $(CH_3)C_6H_4$  |
| TSP      | 2,2,3,3- $d_4$ -3-(trimetilsilil)propanoato de sodio,<br><i>sodium 2,2,3,3-<math>d_4</math>-3-(trimethylsilyl)propanoate</i> ,<br>$(CH_3)_3Si(CD_2)_2COONa$ |
| $tt$     | tripleto de tripletes, <i>triplet of triplets</i>   |
| UV       | <i>ultraviolet</i>  |
| UV-Vis   | ultravioleta-visible  |
| v/v      | volumen/volumen, <i>volume/volume</i>   |
| XRD      | <i>X-ray diffraction</i>  |
| X-sens.  | <i>X-sensitive mode</i>   |

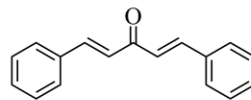
\* Estructuras correspondientes a los compuestos citados:



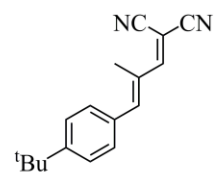
**BINAP**



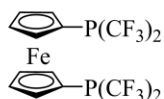
**cod**



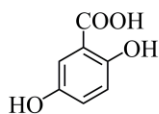
**dba**



**DCTB**



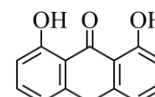
**dfmpf**



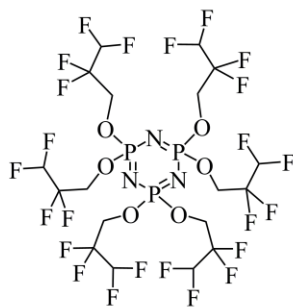
**DHB**



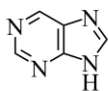
R = Me (**DMA**), H (**DMF**)



**DTH**



**HP-0921**



**purine**





## Nomenclatura de los compuestos preparados

Cada compuesto sintetizado en esta memoria consta de una etiqueta identificativa, compuesta por uno o dos caracteres. Los ligandos empleados en los Capítulos 3, 4 y 5 se han representado con un número en negrita (**1–16**), mientras que sus derivados *orto*-ciclopaladados se identifican con dos caracteres (uno numérico y otro alfabético). El carácter numérico indica el ligando del cual procede, de manera que los productos que comparten el mismo dígito definen una familia de compuestos. El carácter alfabético proporciona información sobre el tipo de derivado formado, cuya codificación se detalla a continuación:

- a:** compuesto ciclopaladado [C,N] o bis-[C,N] con ligandos puente acetato
- b:** complejo ciclopaladado [C,N] o bis-[C,N] con ligandos puente cloruro
- c:** compuesto ciclopaladado [C,N] o bis-[C,N] con piridina y acetato terminal
- d:** compuesto ciclopaladado [C,N] o bis-[C,N] con piridina y cloruro terminal
- e:** complejo ciclopaladado [C,N] con trifenilfosfano\* y acetato terminal
- f:** compuesto ciclopaladado [C,N] o bis-[C,N] con trifenilfosfano y cloruro terminal
- g:** compuesto ciclopaladado [C,N] con 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) puente
- h:** complejo ciclopaladado [C,N] con 1,3-diaminopropan-2-ol puente
- i:** complejo ciclopaladado [C,N] con 4,4'-bipiridina puente
- j:** compuesto ciclopaladado [C,N] con 1,2-bis(difenilfosfino)etano puente
- k:** complejo ciclopaladado [C,N] con *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno puente
- l:** compuesto ciclopaladado [C,N] iónico con etilendiamina quelato
- m:** compuesto ciclopaladado [C,N] iónico con 1,2-bis(difenilfosfino)etano quelato
- n:** complejo ciclopaladado quelato puente [C,N,O] con piridina
- o:** compuesto ciclopaladado [C,N] zwitteriónico con dos piridinas
- p:** complejo ciclopaladado quelato puente [C,N,O] con trifenilfosfano
- q:** compuesto ciclopaladado [C,N] iónico con dos piridinas y contraión acetato
- r:** compuesto ciclopaladado [C,N] iónico con dos piridinas y contraión cloruro

---

\* A pesar de que el término «fosfina» está profundamente arraigado en el vocabulario científico, en esta memoria se usará el término «fosfano». La última normativa de la IUPAC (2005) declara taxativamente el uso incorrecto del vocablo «fosfina», exponiendo la necesidad de especificar el grado de insaturación con los sufijos *-ano*, *-eno* e *-ino*, de la misma manera que se hace con *hexano*, *hexeno* y *hexino*.

Los productos sintetizados en el Capítulo 6 se han enumerado consecutivamente con las etiquetas **17–20** y los ligandos empleados en las catálisis se han nombrado con letras mayúsculas (**A–I**).

## **ÍNDICE DE CONTENIDO**

---

**TABLE OF CONTENTS**



|   |    |
|---|----|
| <b>GENERAL ABSTRACT</b> .....   | 1  |
| <br>  |    |
| <b>CAPÍTULO 1. Introducción a la reacción de ciclopaladación. Objetivos</b> .....   | 3  |
| 1.1. Breve perspectiva histórica.....   | 5  |
| 1.2. Reacción de ciclopaladación .....  | 7  |
| 1.2.1. Tipos de paladaciclos.....   | 8  |
| 1.2.2. Métodos de síntesis de los complejos ciclopaladados .....  | 9  |
| 1.2.2.1. Activación directa de un enlace C–H.....   | 9  |
| 1.2.2.2. Adición oxidante .....   | 9  |
| 1.2.2.3. Transmetalación .....  | 12 |
| 1.2.2.4. Adición nucleófila a un enlace insaturado .....  | 13 |
| 1.2.3. Principios generales de la reacción de ciclopaladación<br>por activación directa de un enlace C–H                              |    |
| 1.2.3.1. Aspectos mecanísticos.....   | 14 |
| 1.2.3.2. Efecto de los factores estructurales en la reacción<br>de ciclopaladación.....   | 16 |
| 1.2.3.3. Condiciones experimentales.....  | 19 |
| 1.3. Aplicaciones de los complejos ciclopaladados.....  | 22 |
| 1.4. Objetivos de la memoria.....   | 23 |
| Bibliografía.....   | 24 |
| <i>Summary. Introduction to the cyclopalladation reaction. Aims and objectives</i> .....  | 37 |
| <br>  |    |
| <b>CAPÍTULO 2. Consideraciones generales sobre las iminas</b> .....   | 43 |
| Bibliografía.....   | 60 |
| <i>Summary. General considerations on imines</i> .....  | 66 |
| <br>  |    |
| <b>CAPÍTULO 3. Compuestos monometalados derivados de la (<i>E</i>)-<i>N</i>-benciliden-<br/>2-(2',6'-diclorofenil)etanamina</b> ..... | 69 |
| 3.1. Introducción.....  | 71 |
| 3.2. Síntesis y caracterización del ligando ( <i>E</i> )- <i>N</i> -benciliden-2-(2',6'-<br>diclorofenil)etanamina ( <b>1</b> )       |    |
| 3.2.1. Preparación de la ( <i>E</i> )- <i>N</i> -benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina ( <b>1</b> ).....                         | 71 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2.2. Caracterización de la ( <i>E</i> )- <i>N</i> -benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina ( <b>1</b> )  |     |
| 3.2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....  | 72  |
| 3.2.2.2. Espectrometría de masas .....  | 73  |
| 3.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....  | 73  |
| 3.2.2.4. Análisis elemental .....   | 74  |
| 3.3. Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados de la ( <i>E</i> )- <i>N</i> -benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina ( <b>1a–1f</b> ) ..... | 74  |
| 3.3.1. Preparación de los compuestos monometalados <b>1a–1f</b> .....   | 74  |
| 3.3.2. Caracterización de los compuestos monometalados <b>1a–1f</b>   |     |
| 3.3.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....  | 79  |
| 3.3.2.2. Espectrometría de masas .....  | 88  |
| 3.3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....  | 90  |
| 3.3.2.4. Análisis elemental .....   | 96  |
| 3.3.2.5. Difracción de rayos X .....  | 96  |
| 3.4. Reactividad del compuesto ciclopaladado puente cloruro <b>1b</b> frente a ligandos quelantes y ligandos potencialmente bis(monodentados)                         |     |
| 3.4.1. Preparación de los complejos <b>1g–1m</b> .....  | 103 |
| 3.4.2. Caracterización de los complejos <b>1g–1m</b>  |     |
| 3.4.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....  | 106 |
| 3.4.2.2. Espectrometría de masas .....  | 110 |
| 3.4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....  | 111 |
| 3.4.2.4. Conductividad molar .....  | 113 |
| 3.4.2.5. Análisis elemental .....   | 114 |
| 3.4.2.6. Difracción de rayos X .....  | 114 |
| Bibliografía.....   | 121 |
| <b>Summary.</b> Monometallated compounds derived from ( <i>E</i> )- <i>N</i> -benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine .....                                    | 132 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>CAPÍTULO 4. Compuestos dimetalados derivados de diiminas simétricas de fórmula general <math>(\text{ArCH}=\text{NZ})_2</math> {donde <math>\text{Z} = \text{CH}_2</math> o <math>(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2</math>}</b> .....                                    | 137 |
| 4.1. Introducción.....   | 139 |
| 4.2. Síntesis y caracterización de diiminas simétricas de fórmula general $(\text{ArCH}=\text{NZ})_2$ {donde $\text{Z} = \text{CH}_2$ o $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ }  |     |
| 4.2.1. Preparación de las diiminas simétricas <b>2-9</b> .....   | 142 |
| 4.2.2. Caracterización de las diiminas simétricas <b>2-9</b> .....   | 143 |
| 4.2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....   | 143 |
| 4.2.2.2. Espectrometría de masas .....   | 145 |
| 4.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....   | 147 |
| 4.2.2.4. Análisis elemental .....  | 148 |
| 4.3. Síntesis y caracterización de compuestos dimetalados derivados de las diiminas simétricas <b>2-9</b> .....  | 148 |
| 4.3.1. Preparación de los compuestos dimetalados derivados de las diiminas simétricas <b>2-9</b> .....   | 148 |
| 4.3.2. Caracterización de los compuestos dimetalados derivados de las diiminas simétricas <b>2, 3 y 6-9</b>  |     |
| 4.3.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....   | 154 |
| 4.3.2.2. Espectrometría de masas .....   | 164 |
| 4.3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....   | 167 |
| 4.3.2.4. Análisis elemental .....  | 168 |
| 4.3.2.5. Difracción de rayos X.....  | 168 |
| 4.3.2.6. Nuclearidad de los complejos dimetalados de fórmula general $[(\{\text{Pd}(\text{ArCH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\mu\text{-X})\}_2)_n]$ { $\text{X} = \text{OAc}$ o $\text{Cl}$ ; $\text{Z} = \text{CH}_2$ o $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ } | 180 |
| 4.4. Reactividad de los compuestos dicitopalados frente a ligandos potencialmente bis(monodentados)  |     |
| 4.4.1. Preparación de los complejos <b>6g</b> y <b>6k</b> . Otros ensayos.....   | 185 |
| 4.4.2. Caracterización de los complejos <b>6g</b> y <b>6k</b>  |     |
| 4.4.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....   | 187 |
| 4.4.2.2. Espectrometría de masas .....   | 190 |
| 4.4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....   | 191 |
| 4.4.2.4. Análisis elemental .....  | 191 |



|   |     |
|---|-----|
| 4.4.3. Estudio teórico de la estabilidad relativa del compuesto <b>6g</b><br>con estructura dinuclear y tetranuclear.....   | 192 |
| Bibliografía.....   | 196 |
| <i>Summary. Dimetallated compounds derived from symmetric diimines<br/>with the general formula (ArCH=NZ)<sub>2</sub> (where Z = CH<sub>2</sub> or (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>).....</i>  | 203 |
| <br><b>CAPÍTULO 5. Compuestos monometalados derivados de N-bencilidenanilinas<br/>de fórmula general ArCH=NAr' (donde Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH<br/>o C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe). Síntesis de metalaciclos hidrosolubles .....</b> |     |
| 5.1. Introducción.....  | 211 |
| 5.2. Síntesis y caracterización de iminas de fórmula general ArCH=NAr'<br>(donde Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-COOH o C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-COOMe)  |     |
| 5.2.1. Preparación de las iminas <b>10–16</b> .....   | 212 |
| 5.2.2. Caracterización de las iminas <b>10–16</b> .....   | 214 |
| 5.2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....  | 214 |
| 5.2.2.2. Espectrometría de masas .....  | 215 |
| 5.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....  | 216 |
| 5.2.2.4. Análisis elemental .....   | 216 |
| 5.3. Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados<br>de las N-bencilidenanilinas <b>10–16</b>   |     |
| 5.3.1. Preparación de los compuestos monometalados derivados<br>de las N-bencilidenanilinas <b>10–16</b> . Pruebas de solubilidad en medio acuoso .....   | 217 |
| 5.3.2. Caracterización de los compuestos monometalados derivados<br>de las N-bencilidenanilinas <b>10–14</b> y <b>16</b>  |     |
| 5.3.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....  | 228 |
| 5.3.2.2. Espectrometría de masas .....  | 239 |
| 5.3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....  | 241 |
| 5.3.2.4. Análisis elemental .....   | 243 |
| 5.3.2.5. Difracción de rayos X .....  | 243 |
| 5.4. Estudio de la estereoquímica de la reacción de escisión de los complejos<br>dinucleares ciclopaladados puente.....   | 255 |
| 5.4.1. Cálculos teóricos.....   | 259 |
| Bibliografía.....   | 262 |

---

|   |     |
|---|-----|
| <i>Summary. Monometallated compounds derived from N-benzylideneanilines with the general formula ArCH=NAr' (where Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH or C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe). Synthesis of water-soluble metallacycles.....</i> | 270 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>CAPÍTULO 6. Síntesis de carbazoles vía activación C–H intramolecular catalizada por complejos de paladio .....</b> | 277 |
|---|-----|

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 6.1. Introducción..... | 279 |
|------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 6.2. Síntesis de carbazoles mediante activación C–H intramolecular catalizada por complejos de paladio ..... | 282 |
|--|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 6.2.1. Aminación Buchwald-Hartwig..... | 284 |
|--|-----|

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| 6.2.2. Activación C–H catalítica |  |
|----------------------------------|--|

|  |     |
|--|-----|
| 6.2.2.1. Consideraciones previas acerca de los posibles mecanismos ..... | 288 |
|--|-----|

|   |     |
|---|-----|
| 6.2.2.2. Discusión de los ensayos catalíticos de la reacción de ciclación ..... | 292 |
|---|-----|

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Bibliografía..... | 299 |
|-------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| <i>Summary. Synthesis of carbazoles via palladium-catalysed intramolecular C–H bond activation .....</i> | 302 |
|--|-----|

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| <b>CHAPTER 7. Conclusions .....</b> | 307 |
|-------------------------------------|-----|

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| <b>CHAPTER 8. Experimental.....</b> | 315 |
|-------------------------------------|-----|

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 8.1. General information..... | 317 |
|-------------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 8.1.1. Special indication of hazards ..... | 318 |
|--|-----|

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 8.2. Instrumentation..... | 318 |
|---------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 8.2.1. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) ..... | 318 |
|--|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 8.2.2. Infrared spectroscopy (IR)..... | 320 |
|--|-----|

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 8.2.3. Mass spectrometry (MS)..... | 320 |
|------------------------------------|-----|

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 8.2.4. Elemental analysis (EA)..... | 321 |
|-------------------------------------|-----|

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 8.2.5. X-ray diffraction (XRD)..... | 321 |
|-------------------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 8.2.6. Gas chromatography–mass spectrometry analysis (GC/MS) ..... | 324 |
|--|-----|

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 8.2.7. Column chromatography ..... | 324 |
|------------------------------------|-----|

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 8.2.8. Conductivity ..... | 325 |
|---------------------------|-----|

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 8.2.9. Computational details ..... | 325 |
|------------------------------------|-----|

|   |     |
|---|-----|
| 8.3. Synthesis and characterisation   |     |
| 8.3.1. Experimental details for Chapter 3 .....   | 326 |
| 8.3.2. Experimental details for Chapter 4 .....   | 338 |
| 8.3.3. Experimental details for Chapter 5 .....   | 357 |
| 8.3.4. Experimental details for Chapter 6   |     |
| 8.3.4.1. Preparation of starting materials .....  | 380 |
| 8.3.4.2. General procedures for the C–H activation of 2-bromo- <i>N</i> -phenylanilines <b>17</b> and <b>18</b> ..... | 381 |
| References .....  | 383 |
| <br>  |     |
| <b>APÉNDICE A. Datos cristalográficos</b> .....   | 385 |
| <br>  |     |
| <b>APÉNDICE B. Tablas suplementarias</b> .....  | 403 |

**CD ADJUNTO** (*enclosed CD*)

**Índice de contenido** (*CD content index*)

|  |  |
|--|--|
| Memoria completa (en formato .pdf)   |  |
| ( <i>Complete Ph. D. dissertation in .pdf format</i> )   |  |
| Memoria por capítulos, resúmenes en inglés y apéndices (en formato .pdf)                       |  |
| ( <i>Ph. D. dissertation by chapters, summaries in English and appendices in .pdf format</i> ) |  |
| Archivos .cif de las estructuras cristalinas   |  |
| ( <i>Crystal structure data in .cif format</i> )   |  |
| Abreviaturas (en formato .pdf)   |  |
| ( <i>List of abbreviations in .pdf format</i> )  |  |
| Abreviaturas de las revistas científicas consultadas en la memoria                             |  |
| (en formato .pdf) ( <i>List of journal abbreviations in .pdf format</i> )                      |  |
| <i>Curriculum vitae</i> (en formato .pdf)  |  |
| ( <i>Curriculum vitae in .pdf format</i> )   |  |
| Publicaciones propias relacionadas (en formato .pdf)   |  |
| ( <i>Related publications in .pdf format</i> )   |  |

## GENERAL ABSTRACT

Intramolecular aromatic C–H bond activation is explored in the synthesis of novel *endo* five-membered *ortho*-cyclopalladated imine and diimine complexes. The *N*-donor ligands tested in this reaction were the *N*-alkyl imine  $\text{PhCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ , the symmetric diimines with the general formula  $(\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NZ})_2$  ( $\text{Z} = \text{CH}_2$  or  $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ ) in a range of substitution patterns, and the *N*-benzylideneanilines  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-4-COOR}'$  ( $\text{R}' = \text{H}$  or  $\text{Me}$ ).

Reactivity studies of the corresponding bridged-cyclopalladated complexes with monodentate Lewis bases, as well as rigid or flexible [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases, are also reported. All cyclometallated derivatives were characterised by conventional spectroscopic techniques, elemental analysis, and X-ray diffraction (when possible). In addition, the stereochemistry of a simplified *endo* five-membered mononuclear cyclopalladated imine model was computationally examined.

This report also deals with some aspects of the solution chemistry of doubly cyclopalladated complexes in terms of nuclearity and equilibrium processes. Furthermore, considerable efforts were made to synthesise metallomacrocycles containing one or more dimetallated moieties and bis(monodentate) Lewis bases. Two novel metallomacrocycles were isolated and spectroscopically characterised, although their nuclearity remains unclear. Theoretical calculations were therefore performed in order to gain insight into the nuclearity and conformation of the species present in solution, which showed temperature and solvent-polarity dependence.

In an attempt to synthesise new water-soluble cyclopalladated complexes, the strategy of incorporating polar substituents or ionisable functional groups into the *N*-donor ligand was examined. Hydrosoluble carboxylated palladacyclic species of a zwitterionic nature were obtained in solution in the presence of an excess of pyridine. By contrast, some related cyclometallated derivatives showed unanticipated coordination of the carboxylate group that resulted in the formation of a water-insoluble 16-membered metallomacrocyclic complex. In parallel, an additional route for the preparation of hydrosoluble palladacycles was unexpectedly found.

A study was also carried out on the two-pot synthesis of carbazoles from aryl bromides and the appropriate aniline *via* initial catalytic Buchwald-Hartwig amination followed by palladium-catalysed intramolecular C–H activation.



# CAPÍTULO 1

---

*Introducción a la reacción de ciclopaladación.*

*Objetivos*

# CHAPTER 1

*Introduction to the cyclopalladation reaction.*

*Aims and objectives*



## 1.1. Breve perspectiva histórica

Durante la segunda mitad del siglo XX, la química organometálica de los metales de transición ha experimentado un crecimiento vertiginoso,<sup>[1-6]</sup> que ha enriquecido y transformado de manera sustancial la química moderna. Dentro de esta disciplina, el estudio de los procesos de activación y funcionalización de enlaces C–H ha suscitado durante décadas un interés especial en la comunidad científica,<sup>[7-15]</sup> en parte por su repercusión directa en el tratamiento de hidrocarburos.<sup>[12,14,16]</sup> Tal como atestigua la amplísima bibliografía presente en la materia,<sup>[7-15]</sup> la activación directa, selectiva y eficaz de enlaces C–H asistida por compuestos de metales de transición representa en la actualidad una de las áreas de investigación más activas en el ámbito de la química.<sup>[17]</sup> Dentro de este contexto, la reacción de ciclopaladación se ha consagrado como una herramienta sumamente atractiva desde un punto de vista sintético.

Históricamente, existen tres hechos destacados que han marcado el desarrollo de la química de los paladaciclos. En primer lugar, cabe nombrar el descubrimiento en 1963 de la reacción de ciclometalación por parte de Kleiman y Dubeck, que obtuvieron un metalacido de cinco eslabones por activación intramolecular C–H al tratar azobenceno con níqueloceno (**Figura 1.1a**).<sup>[18]</sup> Tan solo dos años más tarde, Cope y Siekman aislaban el primer compuesto paladacíclico por acción de cloruro de paladio(II) sobre azobenceno (**Figura 1.1b**),<sup>[19]</sup> estudio al que poco después le sucederían reacciones análogas con *N,N*-dimetilbencilaminas.<sup>[20]</sup> Desde entonces se ha dedicado un vastísimo número de contribuciones científicas al estudio de los complejos ciclopaladados, tanto desde un punto de vista sintético, como estructural o de aplicabilidad.<sup>[21-48]</sup> Si bien gran parte del interés por estos derivados organopaladados se debe a la sencillez de su síntesis y a su fácil manipulación,<sup>[22,34]</sup> la reacción de ciclopaladación captaría la atención de los investigadores al identificarse intermedios paladacíclicos en numerosas reacciones orgánicas mediadas por paladio.<sup>[49,50]</sup> No obstante, estos compuestos alcanzarían su mayor auge de popularidad después de que Herrmann y colaboradores probaran exitosamente en 1995 el uso del complejo ciclopaladado con esqueleto tris(*o*-tolil)fosfano —llamado catalizador Herrmann-Beller— como precursor catalítico en reacciones de Heck y Suzuki (**Figura 1.1c**).<sup>[51]</sup> A partir de ese momento los paladaciclos han estado presentes en innumerables transformaciones catalíticas, desempeñando un papel fundamental en el desarrollo de la catálisis.<sup>[34]</sup> En la actualidad, el interés por los

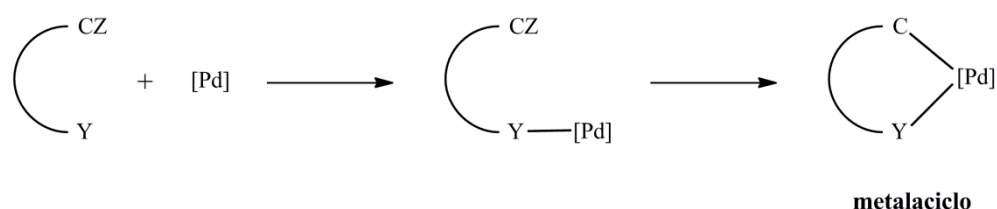




## 1.2. Reacción de ciclopaladación

Desde sus orígenes a mediados de los años sesenta, la reacción de ciclometalación\* se ha consagrado como una de las reacciones más populares en el campo de la química organometálica (por ser, probablemente, la ruta más suave para activar enlaces fuertes C–H y C–R).<sup>[36]</sup>

La reacción de ciclopaladación puede describirse como el proceso donde una molécula orgánica que contiene un heteroátomo (Y) con buenas características electrodonadoras (del grupo 15 o 16) reacciona con un centro de paladio, dando lugar a una agrupación cíclica —llamada metalacilo— que presenta la secuencia de enlaces  $\sigma(Y-Pd-C)$  en disposición *cis* (**Figura 1.2**). De acuerdo con la bibliografía, en una activación asistida por un heteroátomo (o activación intramolecular) la formación del enlace Pd–C va precedida de la coordinación del átomo dador.<sup>[24,25,34,36,54,57]</sup> El efecto director que ejerce el heteroátomo facilita la metalación al reducir el coste entrópico de la etapa de ciclación.<sup>[36]</sup> Aunque menos frecuentes, también se han descrito en la bibliografía activaciones intermoleculares.<sup>[24,58–61]</sup> La mayor facilidad con que se producen los procesos intramoleculares frente a los intermoleculares se refleja en el enorme avance que ha experimentado la activación intramolecular de enlaces C–H y C–R en las últimas décadas.<sup>[36]</sup>



Y = NR<sub>2</sub>, SR, PR<sub>2</sub>, etc.

CZ = CH, CX, CM, C=C, C≡C

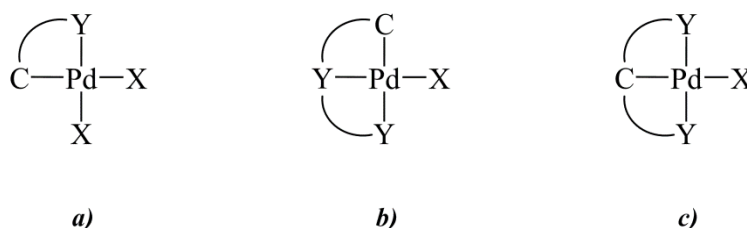
**Figura 1.2.** Esquema general de la reacción de ciclopaladación por activación intramolecular. La representación del centro metálico como «[Pd]» refleja el hecho de que no se especifica la naturaleza de la especie química implicada en el proceso.

\* La denominación «ciclometalación» se atribuye indirectamente a S. Trofimenko, al emplear por primera vez el término «ciclopaladación» en 1973.<sup>[56]</sup>

La fortaleza del enlace metal–carbono en los paladaciclos está íntimamente relacionada con la quelación.<sup>[23,34]</sup> Pese a las numerosas contribuciones que versan acerca de la estabilidad del enlace M–C frente a sustratos orgánicos insaturados,<sup>[21,62–85]</sup> se ha constatado que el efecto quelato otorga una estabilidad adicional a los complejos ciclopaladados en comparación con productos organopaladados similares acíclicos.<sup>[23,34]</sup>

### 1.2.1. Tipos de paladaciclos

En particular, el término paladaciclo se emplea para designar cualquier compuesto que contenga un enlace paladio–carbono intramolecularmente estabilizado por uno o dos átomos dadores (Y), donde la entidad orgánica actúa como ligando aniónico C-dador de cuatro o seis electrones.<sup>[22,34]</sup> En la **Figura 1.3** se representan esquemáticamente las estructuras más habituales de los complejos ciclopaladados descritos en la bibliografía: de tipo [C,Y], [C,Y,Y] e [Y,C,Y]. Dependiendo de la naturaleza de los ligandos X, los correspondientes complejos pueden clasificarse en neutros, catiónicos o aniónicos.<sup>[22,34]</sup>



Y = NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, AsR<sub>2</sub>, SR, SeR, etc.

X = Cl, Br, I, OTf, solvente, etc.

**Figura 1.3.** Representación esquemática de las estructuras más frecuentes de los complejos ciclopaladados: a) de tipo [C,Y], b) de tipo [C,Y,Y], y c) de tipo [Y,C,Y]. En los complejos paladacíclicos [C,Y,Y] e [Y,C,Y] los heteroátomos Y pueden ser de distinta naturaleza.

Aunque se ha descrito en la bibliografía una gran variedad de compuestos ciclometalados de distintos metales de transición (tales como Co,<sup>[36,86]</sup> Mo,<sup>[87]</sup> Fe,<sup>[36,86,88]</sup> Ru,<sup>[36,89–92]</sup> Rh,<sup>[36,92,93]</sup> Ni,<sup>[36,94]</sup> Pd,<sup>[21,22,24,34,36]</sup> Pt,<sup>[36,38,76,95–97]</sup> Ir,<sup>[36,92,98]</sup> Mn,<sup>[36,99,100]</sup> etc.) y de ligandos orgánicos con distinto átomo dador (N,<sup>[30]</sup> P,<sup>[28]</sup> As,<sup>[27]</sup> O<sup>[26]</sup> o S,<sup>[26,29]</sup> entre otros), los sistemas más estudiados son con diferencia los que presentan ligandos N-dadores y paladio como centro metálico. Entre las numerosas familias de ligandos N-dadores estudiadas se encuentran las aminas (primarias,<sup>[68,69,83,101–107]</sup> secundarias<sup>[69,108–111]</sup> y

terciarias),<sup>[20,111–116]</sup> ésteres de aminoácidos,<sup>[117–123]</sup> bases de Schiff (aldiminas<sup>[84,124–141]</sup> y cetiminas),<sup>[142–145]</sup> oximas,<sup>[146–151]</sup> hidrazonas,<sup>[146,152–157]</sup> azobencenos,<sup>[19,158–160]</sup> azoxibencenos,<sup>[161]</sup> iminofosforanos,<sup>[162–164]</sup> piridinas,<sup>[165–167]</sup> quinolinas,<sup>[168–170]</sup> benzo(*h*)quinolinas,<sup>[169,171,172]</sup> piperidinonas,<sup>[153]</sup> pirazoles,<sup>[56,173–175]</sup> oxazolinas,<sup>[176–179]</sup> amidinas<sup>[180,181]</sup> y guanidinas,<sup>[182]</sup> entre otros muchos ligandos. En las **Figuras 1.4** y **1.5** puede observarse la gran diversidad de ligandos *N*-dadores ciclopaladados descritos en la bibliografía. En concreto, la **Figura 1.4** reúne algunos ejemplos de compuestos ciclopaladados [*C,N*], mientras que en la **Figura 1.5** se ha representado una selección de complejos pinza de diferente naturaleza<sup>[183–188]</sup> y algunos ejemplos de compuestos ciclopaladados bis-*[C,N]*.<sup>[184–190]</sup>

## 1.2.2. Métodos de síntesis de los complejos ciclopaladados

A continuación se expondrán brevemente los principales métodos de preparación de paladacilos: por activación directa de un enlace C–H, adición oxidante, transmetalación y adición nucleófila a un enlace insaturado.

### 1.2.2.1. Activación directa de un enlace C–H

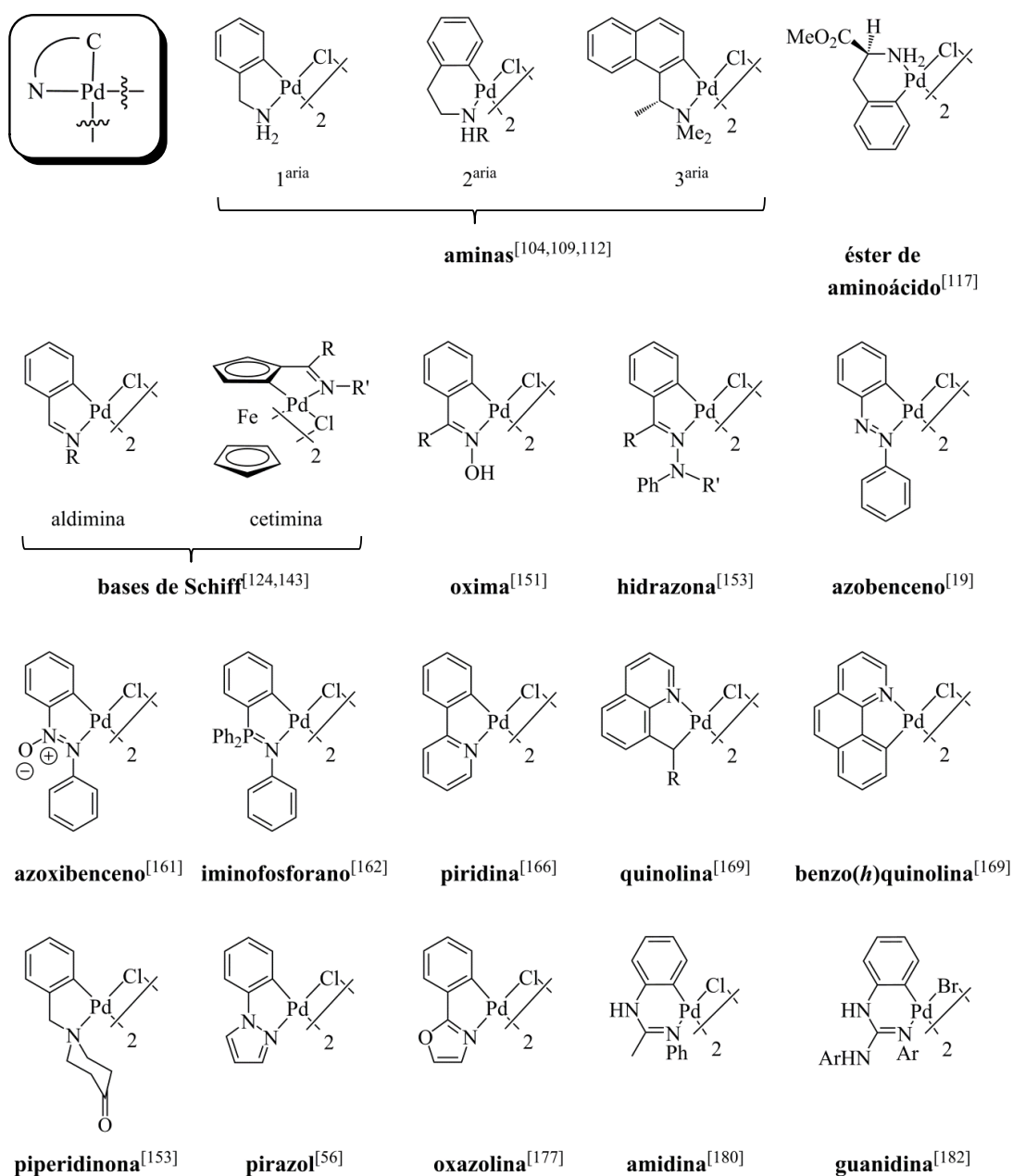
El método más simple y directo para la formación de paladacilos es la activación C–H asistida por un heteroátomo.<sup>[22]</sup> El éxito del proceso está íntimamente ligado a una serie de factores de índole electrónica y estérica, cuyo estudio se ha abordado ampliamente en la bibliografía.<sup>[34,36]</sup>

La **Figura 1.6a** ilustra un ejemplo clásico de paladación directa C–H.<sup>[20]</sup> Un caso particular de activación directa C–H es la reacción de transciclometalación.<sup>[22,36,126,191,192]</sup> Este proceso de intercambio de ligandos implica la rotura de un enlace C–Pd y la formación posterior de un nuevo enlace C–Pd con el ligando entrante.<sup>[191]</sup>

Los aspectos fundamentales de la reacción de ciclopaladación vía activación C–H intramolecular se tratarán seguidamente en el Apartado 1.2.3.

### 1.2.2.2. Adición oxidante

La adición oxidante de haloarilos y, en menor extensión, de haloalquilos es una alternativa sintética útil para la formación de paladacilos, especialmente para aquellos casos en donde la activación directa C–H resulta infructuosa (como, por ejemplo, en la síntesis de anillos ciclopaladados de tres o cuatro eslabones).<sup>[22]</sup> Este método también es

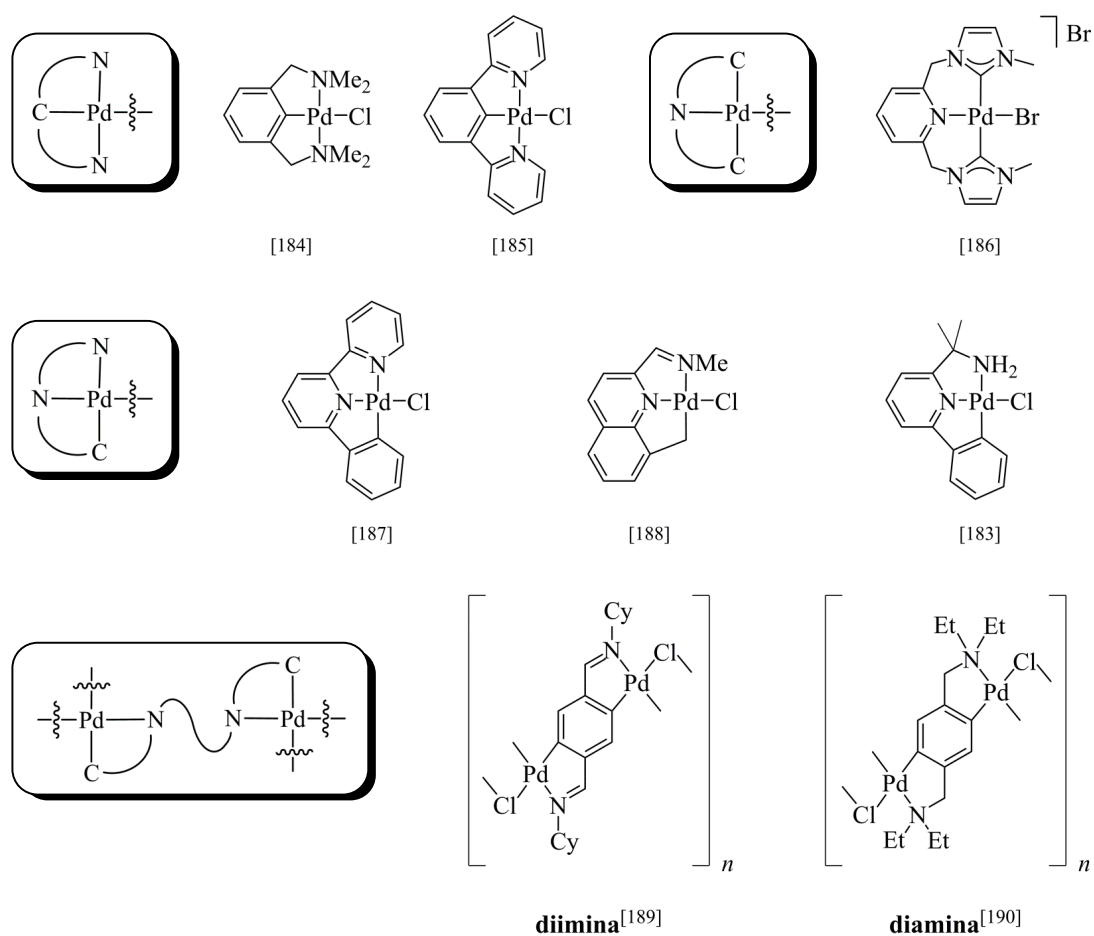


**Figura 1.4.** Ejemplos de compuestos paladacíclicos [C,N] descritos en la bibliografía.

importante para la generación de paladacilos que contienen otros grupos funcionales reactivos en su estructura (**Figura 1.6b**).<sup>[193]</sup>

El principal inconveniente de esta metodología es la accesibilidad del halocompuesto de partida, cuya síntesis requiere habitualmente varias etapas.<sup>[22,194]</sup>

Los precursores de Pd(0) más utilizados son [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] y [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (dba = *trans,trans*-dibencilidenaetona).<sup>[22,194]</sup> En cuanto a los sustratos orgánicos electrófilos susceptibles a experimentar adición oxidante, destacan principalmente los haloarilos, seguidos de los sulfonatos,

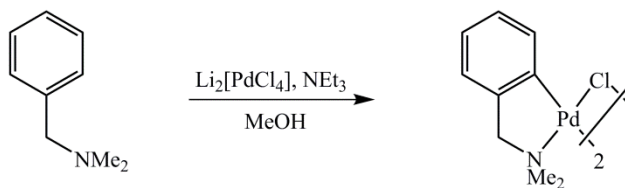


**Figura 1.5.** Ejemplos de compuestos ciclopaladados  $[N,C,M]$ ,  $[C,N,C]$ ,  $[C,N,N]$  y bis- $[C,N]$  descritos en la bibliografía.

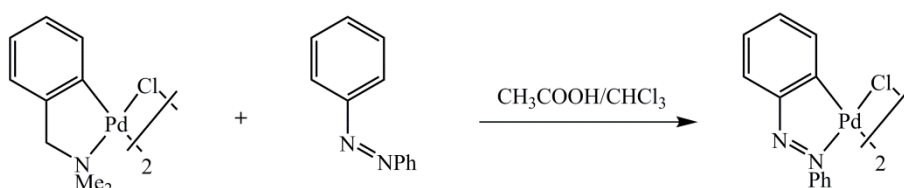
tosilatos, acetatos y carbonatos.<sup>[194]</sup> El orden de reactividad de los precursores electrófilos más empleados siguen la secuencia  $ArCl < ArOTs \ll ArOTf \approx ArBr < ArI$ .<sup>[194]</sup>

El estudio del mecanismo de la reacción de adición oxidante es de gran interés, ya que este proceso constituye la primera etapa de muchos ciclos catalíticos de formación de enlaces C–C, tales como en reacciones de Heck, Suzuki o Stille.<sup>[194]</sup> En la bibliografía pueden consultarse distintas propuestas mecanísticas para la adición oxidante de enlaces C–X a complejos de Pd(0) (a través de un mecanismo concertado, radicalario, o  $S_N2$ , entre otros).<sup>[194,195]</sup>

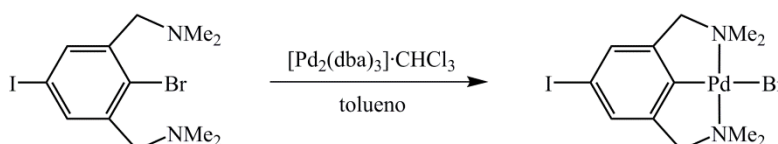
a) *Activación directa de un enlace C–H*<sup>[20]</sup>



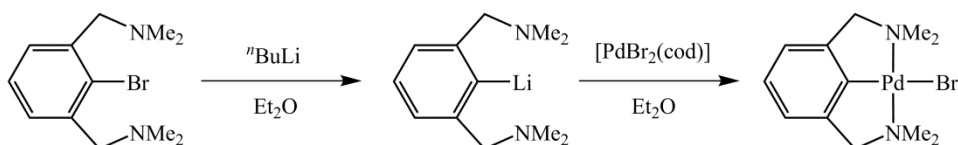
Caso particular: *transciclometalación*<sup>[191]</sup>



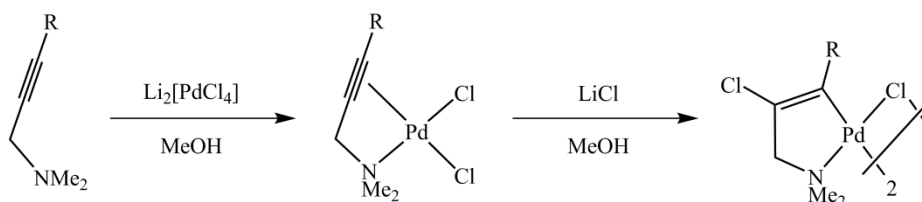
b) *Adición oxidante*<sup>[193]</sup>



c) *Transmetalación*<sup>[184]</sup>



d) *Adición nucleófila a un enlace insaturado*<sup>[202]</sup>

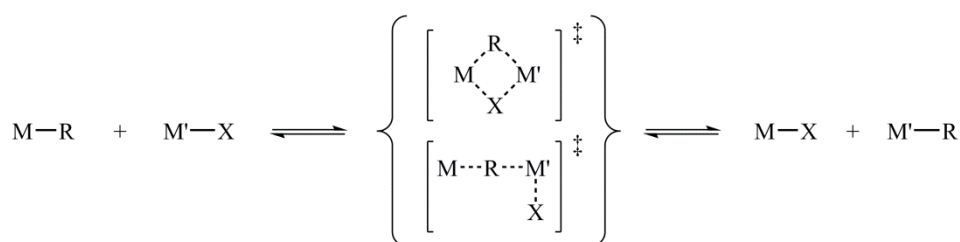


**Figura 1.6.** Principales métodos de preparación de complejos ciclopaladados: a) activación C–H intramolecular, b) adición oxidante, c) transmetalación, y d) adición nucleófila a un enlace insaturado.

### 1.2.2.3. Transmetalación

La reacción de transmetalación es una herramienta versátil para la creación de nuevos enlaces metal–carbono (**Figura 1.6c**). Esta estrategia se basa en el intercambio de un

grupo R (alquilo, arilo o acilo) de un metal M a otro metal de diferente naturaleza (M').<sup>[194]</sup> Al mismo tiempo, el metal M' transfiere su ligando X (generalmente un haluro) al centro metálico M (**Figura 1.7**).<sup>[194]</sup> En la mayoría de los casos el agente transmetalante es un compuesto organolítico u organomercurio.<sup>[22]</sup> Algunos buenos candidatos para la reacción de transpaladación son los halurocomplejos M<sub>2</sub>[PdX<sub>4</sub>] y [PdL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (M = Li, Na, K; X = Cl, Br, I; L = NCMe, NPh, py, SMe<sub>2</sub>; L<sub>2</sub> = cod).<sup>[194]</sup> La reacción de transmetalación es especialmente útil para la síntesis de complejos bis(ciclopaladados).<sup>[196-198]</sup>



M = Li, Na, Mg, B, Si, Sn, Zn, Hg, Cu, Au, etc.

M' = metal de transición (Pd)

R = alquilo, arilo o acilo

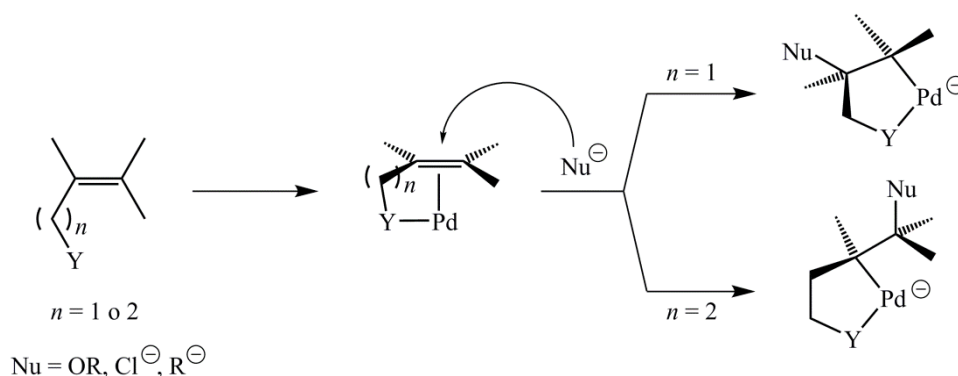
X = haluro o pseudo-haluro

**Figura 1.7.** Esquema general de la reacción de transmetalación. El equilibrio estará desplazado hacia la derecha cuanto más electropositivo sea M respecto a M'.<sup>[194]</sup>

#### 1.2.2.4. Adición nucleófila a un enlace insaturado

Si bien los métodos anteriores precisan de un ligando precursor con el mismo esqueleto molecular que el ligando quelatado del producto ciclopaladado final, existen otros métodos de síntesis de paladacilos donde el ligando se genera *in situ* durante la formación del metalacilo.<sup>[199]</sup> Esta estrategia consiste en la adición nucleófila a un alqueno (o alquino) que contiene un átomo dador, previa coordinación del centro de paladio(II) al heteroátomo y al sustrato orgánico insaturado.<sup>[22,199]</sup> El complejo  $\pi$  formado experimenta un ataque nucleófilo regioselectivo sobre uno de los carbonos insaturados, dando lugar al paladacilo (**Figuras 1.6d**<sup>[200]</sup> y **1.8**).<sup>[22,199]</sup> Por lo general, estas reacciones se nombran según la naturaleza del nucleófilo (de ahí los nombres de alcoxipaladación, cloropaladación o carbopaladación).<sup>[199]</sup>



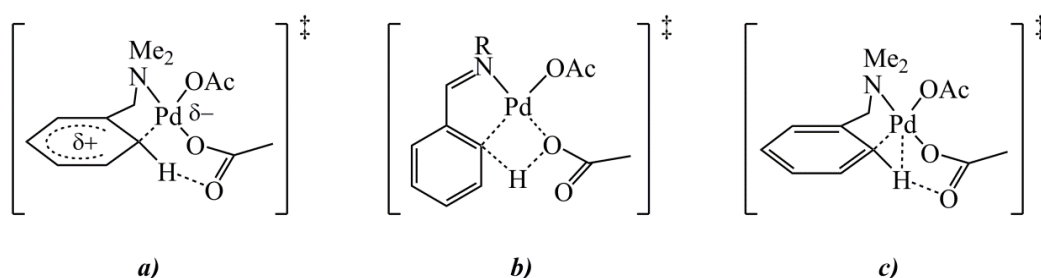


**Figura 1.8.** Esquema general de la formación de un complejo paladacíclico por adición de un nucleófilo a un alqueno que contiene un átomo dador Y, previa coordinación del centro de paladio(II).

### 1.2.3. Principios generales de la reacción de ciclopaladación por activación directa de un enlace C–H

#### 1.2.3.1. Aspectos mecanísticos

Desde los primeros estudios acerca de la regioselectividad de la reacción de ciclopaladación elaborados por Tsuji sobre azobencenos sustituidos asimétricamente,<sup>[201]</sup> se observó que la reacción de ciclopaladación se veía favorecida en los arenos enriquecidos electrónicamente.<sup>[201–204]</sup> Esta analogía con la sustitución electrófila aromática clásica llevó a formular una propuesta mecanística similar para la activación C–H mediada por paladio.<sup>[191]</sup> En la década de los ochenta, Ryabov postuló que la reacción de ciclopaladación de la *N,N*-dimetilbencilamina transcurría mediante un mecanismo de sustitución electrófila que operaba vía un intermedio de Wheland.<sup>[54,57]</sup> Este catión arenio experimentaba, a través de un estado de transición de seis miembros, una desprotonación intramolecular asistida por un ligando acetato (**Figura 1.9a**).<sup>[54,57]</sup> Aunque no se han aislado intermedios de Wheland con paladio, este mecanismo ha sido aceptado históricamente para las reacciones de ciclopaladación por activación directa de un enlace C–H.<sup>[34]</sup> De hecho, se han descrito y caracterizado estructuralmente complejos arenio de platino —menos electrófilo y cinéticamente más inerte que el paladio—.<sup>[205]</sup> Años más tarde, estudios realizados por Martínez y colaboradores sobre ciclopaladación de iminas condujeron a un mecanismo similar, aunque apuntaban a un estado de transición ordenado que implicaba únicamente 4 átomos (**Figura 1.9b**).<sup>[206]</sup>



**Figura 1.9.** a) Cation arenio propuesto por Ryabov para la reacción de ciclopaladación de la *N,N*-dimetilbencilamina con acetato de paladio(II).<sup>[54,57]</sup> Por razones históricas, también es conocido como intermedio de Wheland o complejo  $\sigma$ .<sup>[34]</sup> b) Estado de transición de 4 miembros propuesto por Martínez *et al.* para la activación C–H intramolecular de iminas en un disolvente aprótico.<sup>[206]</sup> c) Complejo agóstico propuesto computacionalmente por Davies y Macgregor para la reacción de ciclopaladación de la *N,N*-dimetilbencilamina con acetato de paladio(II) en disolventes de baja polaridad.<sup>[207]</sup>

Ante la imposibilidad de distinguir, a día de hoy, entre ambas propuestas mecanísticas desde un punto de vista experimental, Davies y Macgregor decidieron abordar el problema computacionalmente.<sup>[207]</sup> Los estudios DFT realizados para la *orto*-paladación de la *N,N*-dimetilbencilamina en disolventes apróticos mostraron que la activación C–H es más consistente con un complejo agóstico como el que se representa en la **Figura 1.9c**.<sup>[207]</sup> Aunque la interacción agóstica es débil, es suficiente como para promover la polarización y elongación del enlace C–H y facilitar así la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular con el ligando acetato, asistiendo la desprotonación.<sup>[17]</sup> El carácter dual que exhibe el acetato de paladio(II) en este mecanismo ha dado nombre a este proceso como activación ambifílica concertada, debido a la naturaleza electrófila del centro metálico y a las propiedades electrodonoras del ligando acetato, que actúa como base intramolecular.<sup>[17,207]</sup> Davies y Macgregor también valoraron otros caminos alternativos de activación C–H intramolecular a través de un estado de transición de cuatro miembros, así como un proceso de activación C–H por adición oxidante, lo que condujo respectivamente a barreras de activación dos y tres veces superior.<sup>[17,207]</sup>

La principal diferencia estructural existente entre el complejo agóstico y el intermedio de Wheland postulado en un mecanismo de sustitución electrófila es que el primero presenta una distancia corta Pd $\cdots$ H y Pd $\cdots$ C, además de una elongación del enlace C–H.<sup>[17,191,207]</sup> El cation arenio, sin embargo, muestra una distancia Pd $\cdots$ H y un ángulo de enlace Pd–C–H comparativamente mayores.<sup>[191]</sup>

Complejos agósticos similares han sido postulados para reacciones de ciclometalación con iridio<sup>[208]</sup> e incluso se ha caracterizado por DRX un complejo agóstico de rodio con estructura pinza.<sup>[209]</sup> A nivel computacional, también se han propuesto complejos paladados con interacciones agósticas en reacciones relacionadas de activación C–H intramolecular.<sup>[164,210–212]</sup>

Es de destacar que muchos de los factores que condicionan el éxito de la reacción de ciclopaladación tienen el mismo efecto si el proceso opera a través de un complejo agóstico o vía sustitución electrófila.<sup>[191]</sup> Entre estos factores se encuentran las propiedades coordinativas del heteroátomo, la deficiencia electrónica del centro metálico y la densidad electrónica del enlace C–H.<sup>[191]</sup> Éstos y otros factores que influyen en la reacción de ciclometalación se comentarán en los apartados siguientes.

### **1.2.3.2. Efecto de los factores estructurales en la reacción de ciclopaladación**

Desde sus orígenes a mediados de los años sesenta,<sup>[19]</sup> se han destinado considerables esfuerzos en el mejor entendimiento de los factores que influyen en la reacción de ciclopaladación. De estos estudios se desprende que el éxito de la reacción de ciclometalación por activación directa de un enlace C–H depende mayoritariamente de la estructura del ligando.

En primer lugar, la naturaleza del heteroátomo del sustrato orgánico juega un papel crucial en la reacción de ciclometalación. El reemplazo de un átomo dador por otro, aun manteniendo la estructura general del sustrato, puede alterar de manera significativa la tendencia a experimentar la ciclopaladación, hasta el punto de inhibirla completamente.<sup>[24]</sup> Por ejemplo, se han descrito casos en donde el fracaso de un ligando *S*-dador en la reacción de ciclopaladación —frente a su análogo *N*-dador— se atribuye a la fuerte coordinación entre el átomo de paladio y el azufre, dando lugar a un complejo de coordinación muy estable del tipo  $[\text{Pd}(\text{S}\widehat{\text{C}}\text{-H})_2\text{X}_2]$ .<sup>[24]</sup> La fortaleza de la interacción Pd–Y (Y = heteroátomo) es determinante, pues se asume que la reacción de ciclopaladación transcurre tras la disociación de uno de los centros dadores del compuesto de coordinación para dar lugar a una especie de  $14e^-$ , coordinativamente insaturada, de fórmula general  $[\text{PdX}_2(\text{Y}\widehat{\text{C}}\text{-H})]$ .<sup>[191]</sup> La afinidad de un átomo dador Y por un centro metálico puede modularse con su hibridación, con sus sustituyentes y con factores de índole estérica.<sup>[24,191]</sup> Cabe decir que, según el caso, la congestión estérica que generan

los sustituyentes del átomo dador u otro fragmento del ligando pueden favorecer o dificultar la activación del enlace C–H.<sup>[24]</sup> Existe una excelente reseña de Dunina y colaboradores con ejemplos muy ilustrativos sobre el efecto de los distintos factores estructurales en la reacción de ciclopaladación.<sup>[24]</sup>

Otro parámetro importante es la naturaleza del carbono metalado. En la bibliografía se han descrito reacciones de ciclopaladación de todo tipo de carbonos: con hibridación  $sp^2$  (aromáticos,<sup>[102,104,108,136]</sup> vinílicos<sup>[200,213]\*</sup> y acílicos)<sup>[214]</sup> y  $sp^3$  (carbonos alifáticos<sup>[155,215–219]</sup> —tanto primarios,<sup>[155,216–218]</sup> secundarios,<sup>[220–222]</sup> como terciarios—<sup>[223–226]</sup> y carbonos bencílicos).<sup>[127,129,227–229]</sup> Si bien los enlaces C–H alquílicos y bencílicos son más débiles que los aromáticos, la mayor fortaleza del enlace M–C<sub>aromático</sub> frente a los enlaces M–C<sub>alquílico</sub> y M–C<sub>bencílico</sub> facilita la activación de los enlaces C–H aromáticos.<sup>[129,230]</sup> Aunque en menor extensión, se conocen ejemplos de activaciones con formación de enlaces M–C<sub>alquílico</sub><sup>[155,215–219]</sup> y M–C<sub>bencílico</sub>.<sup>[127,129,227–229]</sup> En las metalaciones de fragmentos alifáticos suele ser especialmente importante la congestión estérica del átomo de carbono susceptible a la paladación.<sup>[24]</sup> De ahí que la facilidad para que se dé la activación C–H responde a la secuencia carbono primario > secundario > terciario.<sup>[24]</sup>

La regioselectividad de la reacción de ciclopaladación también se rige por el tamaño del metalacilo, pues se ha observado una fuerte tendencia hacia la formación de anillos de cinco eslabones.<sup>[36]</sup> Aunque algunos autores asocian este hecho a la necesidad de mantener el ángulo de mordedura cercano a 90°,<sup>[24]</sup> se han presentado estudios de difracción de rayos X en compuestos ciclopaladados de seis eslabones<sup>[224]</sup> que, al igual que sus análogos de cinco miembros,<sup>[223]</sup> se ajustan a los requerimientos del metal de adoptar una geometría plano-cuadrada. Cabe mencionar que también se han descrito algunos ejemplos de paladacilos de tres y cuatro eslabones (sintetizados por adición oxidante o transmetalación),<sup>[231–233]</sup> aunque debido a la fuerte tensión de anillo son muy poco frecuentes.

Es preciso añadir que también es conveniente que exista cierta rigidez conformacional en el ligando, tal que permita la proximidad del enlace C–H al centro metálico para su posterior activación.<sup>[42]</sup>

---

\* Los ejemplos de paladacilos donde se ha metalado un carbono  $sp^2$  vinílico corresponden a síntesis por adición de un nucleófilo a un enlace insaturado.

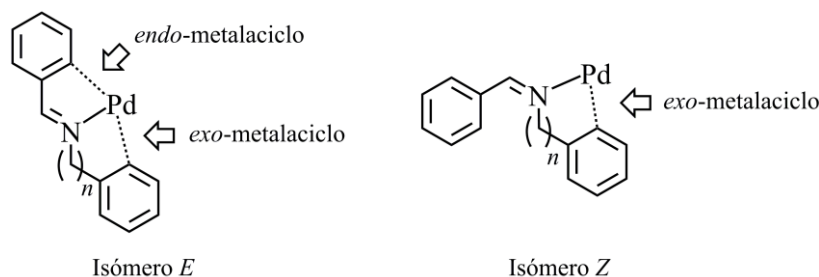
Otro punto destacable es la influencia de los efectos electrónicos en el sustrato orgánico. Para un gran número de sistemas (tales como bencilaminas, bases de Schiff, hidrazonas o azobencenos sustituidos asimétricamente) se ha documentado que la sustitución con grupos electrodonadores en el anillo aromático susceptible a la metalación facilita la *orto*-ciclopaladación,<sup>[24]</sup> lo que llevó a proponer históricamente un ataque electrófilo por parte del centro metálico.<sup>[22,31]\*</sup> Sin embargo, estudios cinéticos recientes sobre ciclopaladación de iminas han demostrado que este proceso es independiente de la naturaleza electrónica del ligando,<sup>[234]</sup> hecho que descarta la sustitución electrófila para este sistema en particular. Martínez y Granell proponen, entonces, una ruta mecanística a través de una especie agóstica,<sup>[234]</sup> apoyando los estudios computacionales de Davies y Macgregor anteriormente citados.<sup>[207]</sup> Así y todo, en lo concerniente al mecanismo de la reacción de ciclopaladación, en la mayoría de los casos es complicado establecer una ruta mecanística concreta, pues los datos experimentales ofrecen a menudo una visión ciertamente divergente al respecto.<sup>[36]</sup>

Por otro lado, cabe mencionar que en la formación de complejos ciclopaladados [C,M] derivados de iminas u otros ligandos que contienen un enlace C=N,<sup>†</sup> como las oxazolinas, la regioselectividad de la reacción depende íntimamente del efecto *endo*.<sup>[22,125,216,217,235]</sup> Estos ligandos muestran una marcada preferencia por la formación de complejos endocíclicos,<sup>[216,217]</sup> donde el enlace C=N está incluido en el metalaciclo.<sup>‡</sup>

\* Según M. Albrecht, el modelo agóstico también se ajusta a este hecho experimental.<sup>[191]</sup> La preferencia por activar arenos enriquecidos electrónicamente puede obedecer al incremento en la densidad electrónica del enlace C–H, que favorece la coordinación del centro de paladio (de naturaleza electrófila).<sup>[191]</sup>

† Siendo este mismo nitrógeno el átomo que se coordina al centro de paladio.

‡ En la figura adjunta se representan las estructuras posibles que pueden darse en la metalación de *N*-bencilidenaminas: derivados con estructura endocíclica —donde el enlace C=N está incluido en el metalaciclo— o derivados exocíclicos —donde el enlace C=N no pertenece al metalaciclo.<sup>[125,236]</sup> Este tipo de descriptores también se aplican a otros complejos ciclopaladados análogos, como los iminofosforanos, que presentan un enlace C=P.<sup>[164,237]</sup>



Algunos autores lo atribuyen a la mayor estabilidad termodinámica asociada a los metalaciclos que contienen dos enlaces dobles conjugados endocíclicos (fenómeno conocido como metaloaromaticidad).<sup>[160,237,238]\*</sup> En las condiciones adecuadas, esta tendencia hacia la formación de complejos endocíclicos puede ser tan fuerte como para contrarrestar la activación preferente de un enlace C–H aromático sobre un carbono alifático,<sup>[129,229]</sup> o para conducir a la formación de un metalaciclo de seis eslabones en lugar de a uno de cinco miembros.<sup>[129,229]</sup>

### 1.2.3.3. Condiciones experimentales

Aparte de los factores estructurales anteriormente mencionados, la selección de las condiciones de trabajo también son determinantes en la reacción de ciclopaladación (la elección del agente metalante, del disolvente, la presencia o no de una base externa, la temperatura y la duración de la reacción).

#### a) Agentes paladantes

Existen diferentes clases de agentes paladantes de uso habitual: sales de paladio(II) {concretamente,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2^\dagger$  y  $\text{PdCl}_2^\ddagger$ } y compuestos de coordinación de paladio(II) {tales como  $\text{M}_2[\text{PdX}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  o  $\text{K}$ ;  $\text{X} = \text{haluro}$ , por lo general  $\text{Cl}$ ),  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  ( $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ ),  $[\text{Pd}(\text{NCR})_2\text{X}_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  o  $\text{Me}$ ) y  $[\text{Pd}(\text{NCR})_4]^{2+}$ }.<sup>[24,36,191]</sup> En menor extensión, se han empleado en la bibliografía precursores rígidos *cis*-quelato como el complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$ ) e incluso precursores muy estables como el compuesto  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>[191]</sup>

\* La metaloaromaticidad puede definirse como la manifestación de propiedades aromáticas en un metalaciclo quelatado.<sup>[160,239]</sup> Este concepto fue introducido por Calvin y Wilson en 1945 para explicar la estabilidad de complejos  $\beta$ -dicetonatos de cobre(II).<sup>[238]</sup>

† En estado sólido, el acetato de paladio(II) presenta realmente una estructura trinuclear con acetatos puente,<sup>[240]</sup> por lo que en ocasiones se lo representa con la fórmula  $[\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_3]$ . En presencia de otros ligandos, el complejo trinuclear se disocia fácilmente en especies mononucleares de tipo  $[\text{PdL}_2(\text{OAc})_2]$ .<sup>[191]</sup> Se ha comprobado que estas especies mononucleares están también presentes al disolver  $[\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_3]$  en determinados disolventes a altas temperaturas (como en benceno).<sup>[191]</sup> Si es necesario, el acetato de paladio(II) mononuclear — $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ — puede prepararse reaccionando la especie trinuclear con un exceso de  $\text{NaOAc}$  (aunque la reacción es lenta).<sup>[191]</sup>

‡ El cloruro de paladio(II) presenta una estructura polimérica compuesta por cadenas infinitas de  $\{\text{PdCl}_2\}_n$ , donde cada paladio está unido a cuatro átomos de cloro puente.<sup>[241]</sup>

Entre todos estos agentes paladantes destaca particularmente el acetato de paladio(II), cuya mayor eficiencia se ha atribuido a que el anión acetato —además de actuar como ligando del centro de paladio— puede asistir la desprotonación intramolecular del sustrato orgánico.<sup>[36,191,207]</sup> Otra ventaja es que su ácido conjugado —que resulta como subproducto de la activación C–H— es débil, por lo que no interfiere en la formación del enlace C–M.<sup>[36,191]</sup>

La elección del agente paladante puede condicionar los productos de la reacción, tal como atestiguan diversos ejemplos bibliográficos.<sup>[24,242,243]</sup>

#### b) *Disolvente*

Se han utilizado diversos disolventes en la formación de complejos ciclopaladados por activación intramolecular C–H, como alcoholes (metanol,<sup>[76,95,244,245]</sup> etanol,<sup>[157,246]</sup> *i*-butanol,<sup>[247]</sup> 2-metoxietanol),<sup>[162]</sup> dioxano,<sup>[21]</sup> acetonitrilo,<sup>[102]</sup> acetona,<sup>[21]</sup> cloroformo,<sup>[248]</sup> diclorometano,<sup>[162,237,249,250]</sup> ácido acético glacial,<sup>[107,251–253]</sup> tolueno,<sup>[105,107,131]</sup> benceno<sup>[254]</sup> y mezclas alcohol-agua,<sup>[255]</sup> entre otros.<sup>[24]</sup> En los últimos años incluso se han descrito preparativas en ausencia de disolvente, empleando sílica-gel como soporte sólido.<sup>[179,256,257]</sup>

Según la bibliografía, el disolvente más empleado en los procesos de ciclopaladación es el metanol.<sup>[24]</sup> Además de ser una opción interesante porque aumenta la solubilidad de ciertos agentes paladantes {tales como  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH}_2)_2]$ }, el uso de disolventes próticos y muy polares favorecen la formación de vacantes de coordinación.<sup>[24]</sup>

Si bien la naturaleza del disolvente puede influir en el rendimiento de la reacción de ciclopaladación,<sup>[24]</sup> también tiene efecto sobre el mecanismo de este proceso.<sup>[24,54,234]</sup> Incluso pueden encontrarse casos en donde la elección del disolvente dirige la activación C–H hacia una u otra posición.<sup>[24]</sup>

#### c) *Presencia de una base externa*

En la bibliografía se han publicado múltiples casos en los que se incorpora una base a la mezcla de reacción con objeto de favorecer la ciclometalación. Se trata de situaciones en donde se forma un ácido fuerte durante el proceso de ciclopaladación (como sucede al utilizar  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$  como precursor metálico, pues se libera HCl).<sup>[24]</sup> Habitualmente se emplea NaOAc,<sup>[258–261]</sup> aunque también puede optarse por una amina terciaria alifática (por ejemplo,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,<sup>[262,263]</sup> o  $\text{Bu}_3\text{N}$ )<sup>[20]</sup> o también  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .<sup>[226,264]</sup> Si el ligando presenta

propiedades marcadamente básicas, otra alternativa es añadir un exceso del sustrato orgánico para neutralizar el HCl generado en el transcurso de la reacción.<sup>[20,24]</sup>

Cabe decir que se han descrito diversos sistemas —como en la ciclopaladación de algunas ferrocenilaminas con  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ — en donde la activación C–H sólo ha tenido lugar en presencia de una base externa.<sup>[24]</sup> Ciertamente, algunos autores mantienen que el papel del acetato de sodio en los sistemas  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]/\text{NaOAc}$  no es únicamente neutralizar el ácido liberado en la reacción, sino que además participa en el estado de transición asistiendo la desprotonación del sustrato orgánico.<sup>[24,265]</sup> Esta idea estaría de acuerdo con los trabajos de Davies y Martínez previamente citados,<sup>[17,207,234]</sup> de donde se desprende que la eficiencia del  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  como agente paladante viene precisamente de la asistencia intramolecular del ligando acetato en la etapa de desprotonación.

#### *d) Temperatura y tiempo de reacción*

En la bibliografía pueden encontrarse condiciones muy variadas para las reacciones de ciclopaladación vía activación directa de enlaces C–H. La temperatura y tiempo de reacción requeridos variarán en función de diversos factores, como el tipo de ligando, la naturaleza del agente paladante y el disolvente.<sup>[24]</sup> Por ejemplo, se ha constatado que, comparativamente, la formación de complejos ciclopaladados  $[C,P]$  requiere temperaturas y tiempos de reacción más elevados que sus homólogos  $[C,M]$ , debido a que la mayor fuerza de enlace Pd–P estabiliza el complejo de coordinación.<sup>[191]</sup>

La alta estabilidad térmica característica de los complejos paladacíclicos permite trabajar, si es necesario, a temperaturas por encima de los 100 °C<sup>[266]</sup> (como, por ejemplo, a reflujo de ácido acético).<sup>[252]</sup> No obstante, la mayoría de las ciclopaladaciones se realizan a temperaturas moderadas<sup>[84,129,267]</sup> o a temperatura ambiente.<sup>[95,245,268]\*</sup> Por otra parte, los tiempos de reacción oscilan desde las pocas horas hasta varios días.<sup>[84,127,246,267,269]</sup> Cabe precisar, sin embargo, que a veces la necesidad de emplear calefacción o tiempos largos de reacción se debe a que la mezcla resultante es con frecuencia heterogénea.<sup>[270]</sup> Aun así, es importante destacar que incrementar la temperatura y tiempo de reacción puede conducir, en ocasiones, a la formación progresiva de paladio metálico u otros productos indeseados.<sup>[24]</sup>

---

\* En la bibliografía se ha descrito incluso algún caso puntual a –78 °C.<sup>[24]</sup>



### 1.3. Aplicaciones de los complejos ciclopaladados

Gran parte del interés por los paladaciclos se centra en la sencillez de su síntesis y en su fácil manipulación.<sup>[22]</sup> Desde un punto de vista sintético, la posibilidad de modular sus propiedades estéricas y electrónicas según el tamaño del metalaciclo, la naturaleza del carbono metalado, el tipo de átomo dador y de sus sustituyentes, y la naturaleza de los ligandos que completan la esfera de coordinación del metal los convierte en una extensa familia de compuestos organometálicos con aplicaciones en una amplia variedad de áreas científicas.<sup>[22]</sup>

La reacción de ciclopaladación constituye una herramienta sumamente versátil para la síntesis de entidades organometálicas de interés diverso.<sup>[36]</sup> Los compuestos paladacíclicos están implicados, por ejemplo, en un elevado número de transformaciones orgánicas, tanto en procesos estequiométricos como catalíticos.<sup>[21,22,34]</sup> Un campo extensamente estudiado en la bibliografía es la funcionalización del enlace Pd–C, tanto en reacciones estequiométricas de acilación, cianación y halogenación, como en reacciones de carbonilación e inserción de isocianuros, alquenos, alenos y alquinos.<sup>[21–23,63,271]</sup> En síntesis enantioselectiva, los compuestos ciclopaladados destacan en reacciones de Diels-Alder, en inserciones de CO y de alquinos, y en procesos catalíticos como transposiciones alílicas y reacciones de formación de enlaces carbono–carbono (por ejemplo, en adiciones de Michael y en reacciones aldólicas).<sup>[22]</sup>

Los complejos ciclopaladados también han encontrado aplicabilidad como agentes de resolución<sup>[236,272–279]</sup> y cristales líquidos.<sup>[22,280–285]</sup> Asimismo, se han explorado ampliamente las propiedades fotofísicas de los compuestos ciclopaladados.<sup>[286–292]</sup> Por otra parte, cabe añadir que algunos compuestos ciclopaladados presentan potencial interés desde un punto de vista biológico (por ejemplo, como agentes anti-tumorales).<sup>[22,293–306]</sup>

Entre los distintos campos de aplicación, la química de los compuestos ciclopaladados ha suscitado especial interés en catálisis.<sup>[34]</sup> Desde los pioneros estudios realizados en 1995 centrados en reacciones de *cross-coupling* con el catalizador Herrmann-Beller,<sup>[51]</sup> los complejos ciclopaladados han destacado como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento C–C (principalmente, Heck<sup>[22,23,33,39,44,47,307–310]</sup> y Suzuki,<sup>[22,23,33,39,47,309–311]</sup> así como en la reacción de Ullmann, Stille, Kumada, Negishi y Sonogashira, entre

otras)<sup>[22,23,33,47,310,311]</sup> y en reacciones de acoplamiento C–heteroátomo (aminación Buchwald-Hartwig).<sup>[22,33,47,311]</sup> Si bien los complejos paladacíclicos han estado presentes en un vastísimo número de transformaciones catalíticas de esta índole, la química de estos compuestos ha cobrado un nuevo impulso en los últimos años desde la participación de los paladaciclos en un gran número de procesos catalíticos basados en la funcionalización directa de enlaces C–H.<sup>[13,312–314]</sup>

#### 1.4. Objetivos de la memoria

La presente tesis doctoral tiene como objetivos los siguientes puntos que se detallan a continuación:

- i)* Síntesis de iminas y diiminas *orto*-ciclopaladadas *endo* de cinco eslabones mediante activación intramolecular de enlaces  $\sigma(\text{C}_{sp^2}\text{--H})$ . Los ligandos nitrogenados ensayados son la *N*-alquil-*C*-arilimina  $\text{PhCH=N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  y las diiminas simétricas de fórmula general  $(\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH=NZ})_2$  { $Z = \text{CH}_2$  o  $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ }.
- ii)* Estudios de reactividad de los complejos mono- y dicitlopaladados puente cloruro frente a ligandos monodentados y ligandos [*N,N*] y [*P,P*] de esqueleto rígido o flexible.
- iii)* Preparación de complejos *orto*-ciclopaladados *endo* hidrosolubles a partir de la activación directa intramolecular de enlaces  $\sigma(\text{C}_{sp^2}\text{--H})$  de *N*-bencilidenanilinas con sustituyentes polares o grupos ionizables {de fórmula general  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{-4-COOR'}$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ )}.
- iv)* Síntesis de heterociclos dibenzo[*b,d*]-fusionados mediante arilación directa intramolecular catalizada por complejos de paladio.

**Bibliografía**

- [1] *Comprehensive Organometallic Chemistry III: From Fundamentals to Applications*, R. H. Crabtree and M. Mingos (Eds.), Elsevier Science: Oxford (UK), **2006**.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH: Weinheim (Germany), **2006**.
- [3] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: USA, **2011**.
- [4] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books: USA, **2009**.
- [5] G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press: USA, **2009**.
- [6] R. C. Mehrotra and A. Singh, *Organometallic Chemistry: A Unified Approach*, 2<sup>nd</sup> ed., New Age International: New Delhi (India), **2007**.
- [7] *Activation and Functionalization of C–H bonds*, K. I. Goldberg and A. S. Goldman (Eds.), ACS Symposium Series 885, American Chemical Society: Washington (USA), **2004**.
- [8] R. G. Bergman, *Nature*, **2007**, 446 (7134), 391–393.
- [9] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **1985**, 85 (4), 245–269.
- [10] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, (17), 2437–2450.
- [11] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (24), 4083–4091.
- [12] J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417 (6888), 507–514.
- [13] T. W. Lyons and M. S. Sanford, *Chem. Rev.*, **2010**, 110 (2), 1147–1169.
- [14] A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97 (8), 2879–2932.
- [15] A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht (The Netherlands), **2000**.
- [16] S. Stahl, J. A. Labinger, and J. E. Bercaw, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37 (16), 2180–2192.
- [17] Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, and A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalton Trans.*, **2009**, (30), 5820–5831.
- [18] J. P. Kleiman and M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (10), 1544–1545.
- [19] A. C. Cope and R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87 (14), 3272–3273.
- [20] A. C. Cope and E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90 (4), 909–913.
- [21] A. D. Ryabov, *Synthesis*, **1985**, (3), 233–252.
- [22] J. Dupont, C. S. Consorti, and J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105 (6), 2527–2571.
- [23] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248 (11–12), 995–1023.
- [24] V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya, and V. M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, 57 (3), 250–269.
- [25] J. Dehand and M. Pfeiffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18 (3), 327–352.
- [26] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 83, 137–167.
- [27] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 42 (2), 245–257.
- [28] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 32 (3), 235–271.
- [29] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, 28 (2–3), 97–115.
- [30] I. Omae, *Chem. Rev.*, **1979**, 79 (4), 287–321.

- [31] M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16 (2), 73–86.
- [32] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, and C. P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576 (1–2), 23–41.
- [33] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, and D. Holder, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248 (21–24), 2283–2321.
- [34] *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [35] P. Sehnal, R. J. K. Taylor, and I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.*, **2010**, 110 (2), 824–889.
- [36] M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2010**, 110 (2), 576–623.
- [37] E. C. Constable, *Polyhedron*, **1984**, 3 (9–10), 1037–1057.
- [38] G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, and G. E. Kiefer, *Chem. Rev.*, **1986**, 86 (2), 451–489.
- [39] M. E. van der Boom and D. Milstein, *Chem. Rev.*, **2003**, 103 (5), 1759–1792.
- [40] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3 (4), 139–144.
- [41] F. Mohr, S. H. Privér, S. K. Bhargava, and M. A. Bennett, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250 (15–16), 1851–1888.
- [42] V. V. Dunina and O. N. Gorunova, *Russ. Chem. Rev.*, **2004**, 73 (4), 309–350.
- [43] F. Bellina, A. Carpita, and R. Rossi, *Synthesis*, **2004**, (15), 2419–2440.
- [44] I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (24), 4055–4082.
- [45] J. T. Singleton, *Tetrahedron*, **2003**, 59 (11), 1837–1857.
- [46] M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, 64 (3), 335–342.
- [47] R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, **2003**, (15), 1787–1796.
- [48] J. Dupont, M. Pfeffer, and J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, (8), 1917–1927.
- [49] G. Dyker, J. Körning, F. Nerenz, P. Siemsen, S. Sostmann, A. Wiegand, P. G. Jones, and P. Bubenitschek, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68 (2), 323–326.
- [50] G. Dyker, *Chem. Ber.*, **1997**, 130 (11), 1567–1578.
- [51] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C. P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, and H. Fisher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34 (17), 1844–1848.
- [52] G. K. Anderson, R. J. Cross, K. W. Muir, and L. Manojlović-Muir, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 362 (1–2), 225–235.
- [53] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255 (1–2), 139–160.
- [54] A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, and A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, (12), 2629–2638.
- [55] A. D. Ryabov, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26 (8), 1252–1260.
- [56] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (6), 1215–1221.
- [57] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, 90 (2), 403–424.
- [58] Y. Fuchita, M. Taga, M. Kawakami, and F. Kawachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66 (4), 1294–1296.
- [59] A. N. Vedernikov, A. I. Kuramshin, and B. N. Solomonov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, (1), 121–122.
- [60] Y. Fuchita, M. Kawakami, and K. Shimoke, *Polyhedron*, **1991**, 10 (17), 2037–2044.
- [61] Y. Fuchita, K. Takahashi, N. Kanehisa, K. Shinkimoto, Y. Kai, and N. Kasai, *Polyhedron*, **1996**, 15 (16), 2777–2779.

- [62] G. Wu, A. L. Rheingold, and R. F. Heck, *Organometallics*, **1986**, 5 (9), 1922–1924.
- [63] J. M. Vila and M. T. Pereira, «The Pd–C Building Block of Palladacycles: A Cornerstone for Stoichiometric C–C and C–X Bond Assemblage» (chap. 5). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [64] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano, and P. G. Jones, *Organometallics*, **1999**, 18 (14), 2683–2693.
- [65] J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland, and M. C. Ramírez de Arellano, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 (10), 3066–3075.
- [66] J. Vicente, J. A. Abad, E. Martínez-Viviente, and P. G. Jones, *Organometallics*, **2002**, 21 (21), 4454–4467.
- [67] J. Vicente, J. A. Abad, W. Förtsch, and M. J. López-Sáez, *Organometallics*, **2004**, 23 (19), 4414–4429.
- [68] J. Vicente and I. Saura-Llamas, *Comments Inorg. Chem.*, **2007**, 28 (1–2), 39–72.
- [69] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, D. Bautista, C. Ramírez de Arellano, and P. G. Jones, *Organometallics*, **2009**, 28 (14), 4175–4195.
- [70] A. D. Ryabov, R. van Eldik, G. Le Borgne, and M. Pfeffer, *Organometallics*, **1993**, 12 (4), 1386–1393.
- [71] S. Pérez, C. López, A. Caubet, A. Pawelczyk, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Organometallics*, **2003**, 22 (12), 2396–2408.
- [72] S. Pérez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardia, A. Roig, and E. Molins, *Organometallics*, **2006**, 25 (3), 596–601.
- [73] S. Nieto, P. Arnau, E. Serrano, R. Navarro, T. Soler, C. Cativiela, and E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48 (24), 11963–11975.
- [74] C. López, X. Solans, and D. Tramuns, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471 (1–2), 265–272.
- [75] C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Silver, and G. Fern, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, (11), 1839–1849.
- [76] C. López, A. Caubet, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 87–102.
- [77] C. López, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 (1), 228–243.
- [78] J. Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran, and J. Gouteron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, (9), 2421–2429.
- [79] L. Cuesta, D. Prat, T. Soler, R. Navarro, and E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50 (17), 8598–8607.
- [80] R. Bosque, M. Benito, and C. López, *New J. Chem.*, **2001**, 25 (6), 827–833.
- [81] J. Albert, J. Granell, J. Sales, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 379 (1–2), 177–185.
- [82] J. Albert, J. Granell, A. Luque, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Polyhedron*, **2006**, 25 (3), 793–800.
- [83] J. Albert, L. D'Andrea, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (22), 4895–4902.
- [84] J. Albert, L. D'Andrea, J. Granell, R. Tavera, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (14), 3070–3080.
- [85] D. Aguilar, L. Cuesta, S. Nieto, E. Serrano, and E. P. Urriolabeitia, *Curr. Org. Chem.*, **2011**, 15 (18), 3441–3464.

- [86] H. F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, and U. Flörke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44* (6), 975–977.
- [87] M. Pfeffer, E. P. Urriolabeitia, A. De Cian, and J. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *494* (1–2), 187–193.
- [88] H. F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, and U. Flörke, *Chem. Commun.*, **2005**, (3), 381–382.
- [89] J. B. Sortais, N. Pannetier, N. Clement, L. Barloy, C. Sirlin, M. Pfeffer, and N. Kyritsakas, *Organometallics*, **2007**, *26* (8), 1868–1874.
- [90] A. D. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estévez, R. A. Toscano, S. Hernández, L. Alexandrova, V. S. Kurova, A. Fischer, C. Sirlin, and M. Pfeffer, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (5), 1626–1634.
- [91] J. P. Djukic, J. B. Sortais, L. Barloy, and M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, (7), 817–853.
- [92] D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S. T. Hilton, and D. R. Russell, *Dalton Trans.*, **2003**, (21), 4132–4138.
- [93] G. Mansouri, A. R. Rezvani, H. Hadadzadeh, H. R. Khavasi, and H. Saravani, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692* (17), 3810–3815.
- [94] H. P. Abicht and K. Issleib, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *149* (2), 209–217.
- [95] A. Caubet, C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *577* (2), 292–304.
- [96] M. Crespo, *Organometallics*, **2012**, *31* (4), 1216–1234.
- [97] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, A. Álvarez-Valdés, J. H. Rodríguez-Ramos, J. R. Masaguer, J. L. García-Ruano, and X. Solans, *Organometallics*, **1993**, *12* (10), 4104–4111.
- [98] K. A. McGee and K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46* (19), 7800–7809.
- [99] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689* (26), 4889–4896.
- [100] A. Fernández and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690* (16), 3638–3640.
- [101] J. Vicente, I. Saura-Llamas, and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, (23), 3619–3624.
- [102] J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, P. G. Jones, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1997**, *16* (5), 826–833.
- [103] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Cuadrado, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **2003**, *22* (26), 5513–5517.
- [104] Y. Fuchita and H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, *12* (16), 2079–2080.
- [105] J. Albert, J. Granell, A. Luque, J. Mínguez, R. Moragas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *522* (1), 87–95.
- [106] J. Albert, J. Granell, and R. Tavera, *Polyhedron*, **2003**, *22* (2), 287–291.
- [107] J. Albert, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690* (2), 422–429.
- [108] Y. Fuchita, H. Tsuchiya, and A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *233* (1–2), 91–96.
- [109] J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. J. Oliva-Madrid, J. A. García-López, and D. Bautista, *Organometallics*, **2011**, *30* (17), 4624–4631.
- [110] K. Selvakumar and S. Vancheesan, *Polyhedron*, **1997**, *16* (14), 2405–2411.
- [111] Y. Fuchita, K. Yoshinaga, T. Hanaki, and H. Kawano, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *580* (2), 273–281.

- [112] D. G. Allen, G. M. McLaughlin, G. B. Robertson, W. L. Steffen, G. Salem, and S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21* (3), 1007–1014.
- [113] V. A. de Lucca Neto, A. E. Mauro, A. C. F. Caires, S. R. Ananias, and E. T. De Almeida, *Polyhedron*, **1999**, *18* (3–4), 413–417.
- [114] A. D. Ryabov, I. M. Panyashkina, G. M. Kazankov, V. A. Polyakov, and L. G. Kuz'mina, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *601* (1), 51–56.
- [115] K. Selvakumar and S. Vancheesan, *Polyhedron*, **1996**, *15* (15), 2535–2544.
- [116] V. I. Sokolov, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55* (11), 1837–1844.
- [117] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. A. García-López, B. Calmuschi-Cula, and D. Bautista, *Organometallics*, **2007**, *26* (10), 2768–2776.
- [118] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. A. García-López, and D. Bautista, *Organometallics*, **2009**, *28* (2), 448–464.
- [119] M. J. Oliva-Madrid, J. A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, and J. Vicente, *Organometallics*, **2012**, *31* (9), 3647–3660.
- [120] A. R. Hajipour, K. Karami, A. Pirisedigh, and A. E. Ruoho, *Amino Acids*, **2009**, *37* (3), 537–541.
- [121] B. López, A. Rodríguez, D. Santos, J. Albert, X. Ariza, J. Garcia, and J. Granell, *Chem. Commun.*, **2011**, *47* (3), 1054–1056.
- [122] S. Nieto, P. Amau, E. Serrano, R. Navarro, T. Soler, C. Cativiela, and E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48* (24), 11963–11975.
- [123] S. Nieto, F. J. Sayago, P. Laborda, T. Soler, C. Cativiela, and E. P. Urriolabeitia, *Tetrahedron*, **2011**, *67* (23), 4185–4191.
- [124] H. Onoue and I. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *43* (2), 431–436.
- [125] J. Albert, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1990**, *9* (5), 1405–1413.
- [126] J. Granell, D. Sainz, J. Sales, X. Solans, and M. Font-Altava, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, (9), 1785–1790.
- [127] J. Albert, J. Granell, J. Sales, X. Solans, and M. Font-Altava, *Organometallics*, **1986**, *5* (12), 2567–2568.
- [128] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, *21* (1), 39–48.
- [129] J. Albert, R. M. Ceder, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1992**, *11* (4), 1536–1541.
- [130] J. Albert, L. D'Andrea, J. Bautista, A. González, J. Granell, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Organometallics*, **2008**, *27* (19), 5108–5117.
- [131] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, (9), 2389–2401.
- [132] B. Teijido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598* (1), 71–79.
- [133] S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, *20* (24–25), 2925–2933.
- [134] J. Albert, J. Granell, and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *273* (3), 393–399.

- [135] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 494 (1–2), 95–103.
- [136] J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, and R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22 (2), 241–246.
- [137] J. Albert, J. Granell, and J. Sales, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1989**, 19 (10), 1009–1021.
- [138] R. Ares, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (24), 3655–3667.
- [139] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (22), 2309–2315.
- [140] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, A. Suárez, R. Mosteiro, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665 (1–2), 87–94.
- [141] C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Silver, and G. Fern, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, (24), 4053–4058.
- [142] C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *New J. Chem.*, **1998**, 22 (9), 977–982.
- [143] R. Bosque, C. López, J. Sales, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, (5), 735–745.
- [144] R. Bosque, C. López, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Organometallics*, **1999**, 18 (7), 1267–1274.
- [145] C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Polyhedron*, **2001**, 20 (9–10), 987–994.
- [146] A. G. Constable, W. S. McDonald, L. C. Sawkins, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, (23), 1061–1062.
- [147] S. Iyer and A. Jayanthi, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42 (44), 7877–7878.
- [148] C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 539 (1–2), 99–107.
- [149] K. Selvakumar, S. Vancheesan, and B. Varghese, *Polyhedron*, **1997**, 16 (13), 2257–2262.
- [150] E. Alacid, D. A. Alonso, L. Botella, C. Nájera, and M. C. Pacheco, *Chem. Rec.*, **2006**, 6 (3), 117–132.
- [151] H. Onoue, K. Minami, and K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43 (11), 3480–3485.
- [152] J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 431 (3), 359–369.
- [153] B. N. Cockburn, D. V. Howe, T. Keating, B. F. G. Johnson, and J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, (4), 404–410.
- [154] J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, (8), 1237–1244.
- [155] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, and Á. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13 (3), 882–889.
- [156] C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 547 (2), 309–317.
- [157] C. López and J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 555 (2), 211–225.
- [158] M. Ghedini and A. Crispini, *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, 21 (1–3), 53–68.
- [159] M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, I. Aiello, F. Barigelletti, A. Gessi, and O. Francescangeli, *Appl. Organomet. Chem.*, **1999**, 13 (8), 565–581.
- [160] M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, and D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250 (11–12), 1373–1390.
- [161] A. L. Balch and D. Petridis, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8 (11), 2247–2252.



- [162] R. Bielsa, Á. Larrea, R. Navarro, T. Soler, and E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, (9), 1724–1736.
- [163] D. Aguilar, R. Navarro, T. Soler, and E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2010**, 39 (43), 10422–10431.
- [164] R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, and A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46 (24), 10133–10142.
- [165] K. Hiraki, Y. Fuchita, and K. Takechi, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20 (12), 4316–4320.
- [166] A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41 (5), 1272.
- [167] G. Minghetti, M. A. Cinellu, G. Chelucci, S. Gladiali, F. Demartin, and M. Manassero, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 307 (1), 107–114.
- [168] J. Spencer and M. Pfeffer, *Tetrahedron: Asymm.*, **1995**, 6 (2), 419–426.
- [169] G. E. Hartwell, R. V. Lawrence, and M. J. Smas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, (15), 912.
- [170] A. J. Deeming and I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, (8), 344–345.
- [171] A. R. Dick, K. L. Hull, and M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (8), 2300–2301.
- [172] M. Ghedini, T. Pugliese, M. La Deda, N. Godbert, I. Aiello, M. Amati, S. Belviso, F. Leij, G. Accorsi, and F. Barigelletti, *Dalton Trans.*, **2008**, (32), 4303–4318.
- [173] C. López, A. González, R. Bosque, P. K. Basu, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *RSC Adv.*, **2012**, 2 (5), 1986–2002.
- [174] P. K. Basu, A. González, C. López, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (22), 3633–3642.
- [175] A. González, C. López, X. Solans, M. Font-Bardia, and E. Molins, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (12), 2119–2131.
- [176] O. N. Gorunova, K. J. Keuseman, B. M. Goebel, N. A. Kataeva, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, V. V. Dunina, and I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (14), 2382–2394.
- [177] I. P. Smoliakova, K. J. Keuseman, D. C. Haagenon, D. M. Wellmann, P. B. Colligan, N. A. Kataeva, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, and V. V. Dunina, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 603 (1), 86–97.
- [178] D. L. Peterson, K. J. Keuseman, N. A. Kataeva, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, V. V. Dunina, and I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654 (1–2), 66–73.
- [179] V. A. Stepanova, J. E. Kukowski, and I. P. Smoliakova, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13 (5), 653–655.
- [180] N. D. Cameron and M. Kilner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, (16), 687–688.
- [181] J. Barker, N. D. Cameron, M. Kilner, M. M. Mahmoud, and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, (12), 3435–3445.
- [182] K. Gopi, N. Thirupathi, and M. Nethaji, *Organometallics*, **2011**, 30 (3), 572–583.
- [183] D. Song and R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, 23 (19), 4406–4413.
- [184] D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, and H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104 (24), 6609–6616.
- [185] B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, and M. Sansoni, *Organometallics*, **2005**, 24 (1), 53–61.

- [186] S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2001**, 20 (25), 5485–5488.
- [187] E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, and D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, (2), 443–449.
- [188] A. J. Deeming and I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205 (1), 117–131.
- [189] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, and J. M. Ortiueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623 (5), 844–848.
- [190] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93 (7), 1808–1809.
- [191] M. Albrecht, «C–H Bond Activation» (chap. 2). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [192] A. D. Ryabov and A. K. Yatsimirsky, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23 (6), 789–790.
- [193] G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (18), 5127–5138.
- [194] E. P. Urriolabeitia, «Oxidative Addition and Transmetalation» (chap. 3). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [195] J. A. M. van Beek, G. van Koten, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, and A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, (S), 883–893.
- [196] J. Dehand, A. Mauro, H. Osson, M. Pfeffer, R. H. A. Santos, and J. R. Lechat, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250 (1), 537–550.
- [197] F. Maassarani, M. Pfeffer, G. Le Borgne, J. T. B. H. Jastrzebski, and G. van Koten, *Organometallics*, **1987**, 6 (5), 1111–1118.
- [198] M. Gianini, A. von Zelewsky, and H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36 (26), 6094–6098.
- [199] M. R. Meneghetti, «Synthesis via Other Synthetic Solutions» (chap. 4). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [200] J. Dupont, N. R. Basso, M. R. Meneghetti, R. A. Konrath, R. Burrow, and M. Horner, *Organometallics*, **1997**, 16 (11), 2386–2391.
- [201] H. Takahashi and J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 10 (3), 511–517.
- [202] M. I. Bruce, B. L. Goodall, and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, (15), 558–559.
- [203] M. I. Bruce, B. L. Goodall, and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, (7), 687–694.
- [204] K. Hiraki, Y. Fuchita, and Y. Kage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, (1), 99–101.
- [205] M. Albrecht, A. L. Spek, and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (30), 7233–7246.
- [206] M. Gómez, J. Granell, and M. Martínez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, (1), 37–43.
- [207] D. L. Davies, S. M. A. Donald, and S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (40), 13754–13755.
- [208] R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, and S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24 (13), 1986–1992.
- [209] A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120 (48), 12539–12544.

- [210] D. Aguilar, R. Bielsa, M. Contel, A. Lledós, R. Navarro, T. Soler, and E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2008**, 27 (13), 2929–2936.
- [211] M. Chaumontet, R. Piccardi, N. Audic, J. Hitce, J. L. Peglion, E. Clot, and O. Baudoin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (45), 15157–15166.
- [212] M. Lafrance, S. I. Gorelsky, and K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (47), 14570–14571.
- [213] P. R. Likhari, S. M. Salián, S. Roy, M. L. Kantam, B. Sridhar, K. V. Mohan, and B. Jagadeesh, *Organometallics*, **2009**, 28 (14), 3966–3969.
- [214] C. G. Anklin and P. S. Pregosin, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243 (1), 101–109.
- [215] D. J. Cárdenas and A. M. Echavarren, *Organometallics*, **1995**, 14 (9), 4427–4430.
- [216] K. J. Keuseman and I. P. Smoliakova, *Organometallics*, **2005**, 24 (17), 4159–4169.
- [217] R. Y. Mawo, S. Mustakim, V. G. Young, M. R. Hoffmann, and I. P. Smoliakova, *Organometallics*, **2007**, 26 (7), 1801–1810.
- [218] R. Y. Mawo and I. P. Smoliakova, *Polyhedron*, **2009**, 28 (1), 77–84.
- [219] J. M. Vila, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, and J. J. Fernández, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 185–192.
- [220] N. A. Al-Salem, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, (1), 59–63.
- [221] N. A. Al-Salem, H. D. Empsall, R. Markham, B. L. Shaw, and B. Weeks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, (12), 1972–1982.
- [222] R. J. Errington, W. S. McDonald, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, (9), 1829–1835.
- [223] G. R. Newkome, V. K. Gupta, and F. R. Fronczek, *Organometallics*, **1982**, 1 (7), 907–910.
- [224] G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, and F. R. Fronczek, *Organometallics*, **1983**, 2 (9), 1247–1249.
- [225] G. R. Newkome, T. Kawato, D. K. Kohli, W. E. Puckett, B. D. Olivier, G. Chiari, F. R. Fronczek, and W. A. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103 (12), 3423–3429.
- [226] G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, D. C. Pantaleo, G. L. McClure, J. B. Simpson, and W. A. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24 (6), 811–826.
- [227] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2010**, 29 (15), 3303–3307.
- [228] J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, (34), 5408–5418.
- [229] J. Albert, J. M. Cadena, A. González, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12 (3), 887–894.
- [230] M. Lavin, E. M. Holt, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **1989**, 8 (1), 99–104.
- [231] H. M. McPherson and J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 75, 37–43.
- [232] H. C. Clark, A. B. Goel, and S. Goel, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18 (10), 2803–2808.
- [233] X. Yan and C. Xi, *Organometallics*, **2008**, 27 (1), 152–154.
- [234] J. Granell and M. Martínez, *Dalton Trans.*, **2012**, 41 (37), 11243–11258.
- [235] G. De Munno, M. Ghedini, and F. Neve, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 239 (1–2), 155–158.

- [236] J. Albert and J. Granell, «Synthesis of five- and six-membered palladacycles with anionic C–N bidentate ligands and some applications of optically active metallacycles» (chap. 3). In *Trends in Organometallic Chemistry*, J. L. Atwood, R. Corriu, A. H. Cowley, M. F. Lappert, A. Nakamura, and M. Pereyre (Eds.), Research Trends: Trivandrum (India), **1999**.
- [237] R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, and E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, (13), 1787–1794.
- [238] M. Calvin and K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67 (11), 2003–2007.
- [239] H. Masui, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219–221, 957–992.
- [240] A. C. Skapski and M. L. Smart, *J. Chem. Soc. D*, **1970**, (11), 658–659.
- [241] A. F. Wells, *Z. Kristallogr.*, **1938**, 100, 189–194.
- [242] R. M. Ceder and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276 (1), C31–C32.
- [243] K. Hiraki, Y. Fuchita, and T. Maruta, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 45, L205–L206.
- [244] R. Bosque, C. López, and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498 (2), 147–154.
- [245] C. López, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650 (1–2), 258–267.
- [246] J. Albert, A. González, J. Granell, R. Moragas, C. Puerta, and P. Valerga, *Organometallics*, **1997**, 16 (17), 3775–3778.
- [247] V. V. Dunina, O. N. Gorunova, L. G. Kuzmina, M. V. Livantsov, and Y. K. Grishin, *Tetrahedron: Asymm.*, **1999**, 10 (20), 3951–3961.
- [248] A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30 (3), 386–395.
- [249] R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, and E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, (9), 1203–1214.
- [250] D. Aguilar, M. Á. Aragüés, R. Bielsa, E. Serrano, R. Navarro, and E. P. Urriolabeitia, *Organometallics*, **2007**, 26 (14), 3541–3551.
- [251] J. Albert, R. Bosque, J. Granell, and R. Tavera, *Polyhedron*, **2001**, 20 (26–27), 3225–3229.
- [252] C. López, A. González, C. Moya, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (17), 2877–2886.
- [253] M. Benito, C. López, and X. Morvan, *Polyhedron*, **1999**, 18 (20), 2583–2595.
- [254] R. G. Goel and R. G. Montemayor, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16 (9), 2183–2186.
- [255] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, and H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (23), 4193–4201.
- [256] J. E. Kukowski, J. R. Lamb, V. A. Stepanova, and I. P. Smoliakova, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 26, 64–65.
- [257] I. P. Smoliakova, J. L. Wood, V. A. Stepanova, and R. Y. Mawo, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695 (3), 360–364.
- [258] X. Riera, C. López, A. Caubet, V. Moreno, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, (8), 2135–2141.
- [259] J. C. Gaunt and B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 102 (4), 511–516.
- [260] B. L. Shaw and M. M. Truelock, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 102 (4), 517–525.
- [261] M. Nonoyama and C. Sugiura, *Polyhedron*, **1982**, 1 (2), 179–181.
- [262] K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, and S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99 (24), 7876–7886.

- [263] R. A. Holton and R. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99* (12), 4175–4177.
- [264] L. L. Troitskaya, S. T. Ovseenko, Y. L. Slovokhotov, I. S. Neretin, and V. I. Solokov, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *642* (1–2), 191–194.
- [265] V. I. Solokov, L. L. Troitskaya, and O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *182* (4), 537–546.
- [266] I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, N. B. Karlstedt, A. V. Mitin, A. V. Cheprakov, and G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *622* (1–2), 89–96.
- [267] J. Albert, L. D'Andrea, G. García, J. Granell, A. Rahmouni, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Polyhedron*, **2009**, *28* (13), 2559–2564.
- [268] C. López and R. Bosque, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *524* (1–2), 247–252.
- [269] J. Albert, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Organometallics*, **1995**, *14* (3), 1393–1404.
- [270] *Comprehensive Organometallic Chemistry II: A Review of the Literature 1982–1994* (vol. 9), E. W. Abel, F. G. A. Stone, and G. Wilkinson (Eds.), Pergamon: Oxford (England), **1995**.
- [271] M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1990**, *109* (12), 567–576.
- [272] S. B. Wild, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *166*, 291–311.
- [273] J. P. Djukic, «Cyclopalladated Compounds as Resolving Agents for Racemic Mixtures» (chap. 7). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [274] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, G. Muller, J. I. Ordinas, D. Panyella, C. Puerta, C. Sañudo, and P. Valerga, *Organometallics*, **1999**, *18* (17), 3511–3518.
- [275] J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, J. R. Granell, G. Muller, and J. I. Ordinas, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, *11* (16), 3335–3343.
- [276] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, G. Muller, D. Panyella, and C. Sañudo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, (6), 1283–1286.
- [277] J. Albert, J. M. Cadena, J. R. Granell, and X. Solans, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, *11* (9), 1943–1955.
- [278] J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, S. Delgado, J. Granell, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8* (10), 2279–2287.
- [279] J. Albert, J. Granell, and G. Muller, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691* (10), 2101–2106.
- [280] *Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications*, J. L. Serrano (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim (Germany), **1996**.
- [281] P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, and E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *117*, 215–274.
- [282] M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, and C. E. García-Prieto, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690* (4), 998–1010.
- [283] J. Buey and P. Espinet, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *507* (1–2), 137–145.
- [284] B. Donnio and D. W. Bruce, «Liquid Crystalline *Ortho*-Palladated Complexes» (chap. 11). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [285] S. A. Hudson and P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **1993**, *93* (3), 861–885.
- [286] F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, and A. Tuzi, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357* (2), 548–556.
- [287] U. Caruso, A. Di Matola, B. Panunzi, A. Roviello, and A. Sirigu, *Polymer*, **2001**, *42* (9), 3973–3980.

- [288] P. Espinet, J. A. Miguel, J. M. Martín-Álvarez, and B. Villacampa, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695 (3), 437–440.
- [289] T. Pugliese, N. Godbert, I. Aiello, M. La Deda, M. Ghedini, M. Amati, S. Belviso, and F. Lelj, *Dalton Trans.*, **2008**, (46), 6563–6572.
- [290] I. Aiello, M. Ghedini, and M. La Deda, *J. Lumin.*, **2002**, 96 (2–4), 249–259.
- [291] J. Buey, S. Coco, L. Díez, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, J. A. Miguel, S. García-Granda, A. Tesouro, I. Ledoux, and J. Zyss, *Organometallics*, **1998**, 17 (9), 1750–1755.
- [292] F. Neve, «Photophysical Properties of Cyclopalladated Compounds» (chap. 12). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [293] J. Quirante, D. Ruiz, A. González, C. López, M. Cascante, R. Cortés, R. Messeguer, C. Calvis, L. Baldomà, A. Pascual, Y. Guérardel, B. Pradines, M. Font-Bardia, T. Calvet, and C. Biot, *J. Inorg. Biochem.*, **2011**, 105 (12), 1720–1728.
- [294] J. Spencer, A. Casini, O. Zava, R. P. Rathnam, S. K. Velhanda, M. Pfeffer, S. K. Callear, M. B. Hursthouse, and P. J. Dyson, *Dalton Trans.*, **2009**, (48), 10731–10735.
- [295] A. D. Ryabov, «Cyclopalladated Compounds as Enzyme Prototypes and Anticancer Drugs» (chap. 13). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [296] A. C. F. Caires, *Anticancer Agents Med. Chem.*, **2007**, 7 (5), 484–491.
- [297] M. Á. Peláez, T. Ramírez, M. Martínez, P. Sharma, C. Álvarez, and R. Gutiérrez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630 (10), 1489–1494.
- [298] F. Zamora, V. M. González, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, C. Alonso, and C. Navarro-Ranninger, *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, 11 (8), 659–666.
- [299] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (18), 5181–5187.
- [300] A. Gómez-Quiroga and C. Navarro-Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248 (1–2), 119–133.
- [301] X. Riera, A. Caubet, C. López, and V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18 (19), 2549–2555.
- [302] J. Spencer, R. P. Rathnam, M. Motukuri, A. K. Kotha, S. C. W. Richardson, A. Hazrati, J. A. Hartley, L. Male, and M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, **2009**, (22), 4299–4303.
- [303] K. Severin, R. Bergs, and W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37 (12), 1635–1654.
- [304] O. Cantín, C. Cativiela, M. D. Díaz-de-Villegas, R. Navarro, and E. P. Urriolabeitia, *Tetrahedron: Asymm.*, **1996**, 7 (9), 2695–2702.
- [305] R. Navarro, J. García, E. P. Urriolabeitia, C. Cativiela, and M. D. Díaz-de-Villegas, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 490 (1–2), 35–43.
- [306] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Appl. Organomet. Chem.*, **1993**, 7 (1), 57–61.
- [307] I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (8), 3009–3066.
- [308] C. Nájera and D. A. Alonso, «Application of Cyclopalladated Compounds as Catalysts for Heck and Sonogashira Reactions» (chap. 8). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.

- [309] A. Zapf and M. Beller, *Chem. Commun.*, **2005**, (4), 431–440.
- [310] N. Selander and K. J. Szabó, *Chem. Rev.*, **2011**, *111* (3), 2048–2076.
- [311] R. B. Bedford, «Palladacyclic Pre-Catalysts for Suzuki Coupling, Buchwald-Hartwig Amination and Related Reactions» (chap. 9). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [312] D. Alberico, M. E. Scott, and M. Lautens, *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (1), 174–238.
- [313] L. C. Campeau and K. Fagnou, *Chem. Commun.*, **2006**, (12), 1253–1264.
- [314] G. P. Chiusoli, M. Catellani, M. Costa, E. Motti, N. Della Ca', and G. Maestri, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254* (5–6), 456–469.

**SUMMARY (Chapter 1):** *Introduction to the cyclopalladation reaction. Aims and objectives*

The last half century has witnessed enormous growth in transition-metal organometallic chemistry. Particularly, much research effort has been devoted to the development of methods for transforming C–H bonds.

Since their discovery in the mid 1960s, palladacyclic compounds have constituted an active and fascinating research topic. Many reviews have been dedicated to their synthesis, structural aspects, and applications. First identified as important intermediates in palladium mediated organic synthesis, these compounds have experienced a renaissance that has been fundamental in the recent development of catalysis.

Cyclopalladation refers to the palladium-mediated activation of a C–R bond\* to form a metallacycle comprising a new metal–carbon  $\sigma$  bond. Typically, the reaction consists of two consecutive steps: initial ligand coordination to the metal centre and subsequent intramolecular activation of the C–R bond. In such palladacycles, chelation enhances the stability of the complex.

The most common palladacycles possess anionic four-electron donor or six-electron donor moieties. Both types of compounds can be found that contain a wide number of functional groups, especially *N*-donors, such as amines, imines, oximes, azobenzenes, hydrazones, iminophosphoranes, pyridines, oxazolines, pyrazoles, amino acid esters, and so forth.

There are several methods available for the generation of palladacycles: C–H bond activation, oxidative addition, transmetalation, and nucleophilic addition onto an unsaturated bond.

Heteroatom-assisted C–H bond activation is the most elegant and direct method for the construction of palladacycles. A particular case of C–H bond activation, called transcyclometallation, is also considered. Some mechanistic and experimental aspects of direct C–H bond activation are discussed in what follows.

---

\* C–R can designate either C–H, C–X (X = halogen or pseudohalogen), C–M (M = metal), C=C, or C $\equiv$ C.



The oxidative addition pathway represents a good synthetic alternative when direct C–H bond activation cannot be achieved. This procedure has successfully been applied to generate palladacycles that contain reactive functionalities. However, the major drawback of the oxidative addition method is the accessibility of the halides, which in many cases are prepared by a multistep procedure. The palladium starting materials used in most cases are  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  and  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ . Concerning the organic electrophilic substrates, aryl halides, sulfonates, tosylates, acetates or carbonates are very efficient precursors, although the halides are probably the most popular, due to their higher stability, good synthetic accessibility and better reactivity.

A transmetallation reaction is another versatile method for creating new metal–carbon bonds. It involves the transfer of a given organic ligand from one metal, M, to another different metal, M'. At the same time, a ligand X (usually a halide) is transferred from M' to M. In most cases the transmetallating agents are organolithium or organomercurial reagents. Simple halido complexes such as  $\text{M}_2[\text{PdX}_4]$  and  $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$  (L = labile ligand) are very good candidates for undergoing a transmetallation reaction in a clean, efficient manner. Bis(cyclopalladated) compounds are easily prepared using this method.

Another way to synthesise palladacyclic complexes is based on nucleophilic addition onto an unsaturated organic substrate that bears an electron-donor heteroatom. The reaction proceeds through coordination of both the donor group and the unsaturated moiety (C=C or C≡C) to the electrophilic Pd(II) centre, followed by a regioselective nucleophilic attack at one of the unsaturated carbons. These reactions are normally named in accordance with the nature of the nucleophilic species employed (*i.e.*, alkoxy-, carbo-, and chloropalladation reactions).

The details of the cyclopalladation reaction involving aromatic C–H bond activation have been studied over the years. Very early research showed that the reaction rates correlate well with the electron-donating ability of the substituents on the arene, thus leading researchers to postulate an electrophilic substitution *via* a metal arenium complex (Wheland intermediate) with subsequent intramolecular deprotonation by the coordinated acetate *via* a highly-ordered six-membered transition state. Kinetic-mechanistic studies on imine cyclopalladations reached similar conclusions but suggested a highly-ordered four-membered transition state. As differentiation of these two pathways is experimentally far from trivial, Davies and Macgregor published

theoretical calculations that indicate a reaction profile that includes an acetate-assisted proton transfer process involving a six-membered transition state *via* an agostic intermediate (rather than the generally assumed arenium structure). The agostic interaction, although rather weak, is sufficient to polarise the C–H bond and to allow the acetate to form an intramolecular hydrogen bond with the transferring hydrogen. This process is best viewed as concerted ambiphilic activation, due to the electrophilic nature of the metal centre and the electron-donor properties of the acetate ligand, which aids intramolecular deprotonation. Similar agostic complexes have been postulated as intermediates in related cyclometallations with other transition metals.

Successful cyclometallation by C–H bond activation depends on a number of steric and electronic factors that are reasonably well understood. The ligand structure must satisfy a number of requirements concerning the nature of the heteroatom and its basicity, the possible size of the metallacycle, and the steric arrangement at the donor and metallated atoms.

The donor group is pivotal for determining the regioselectivity of cyclopalladation and also for initiating the C–H bond activation process. Strong bonding promotes the formation of the corresponding coordination complex, though it will be detrimental to the ligand dissociation that produces the reactive unsaturated species. By contrast, a coordination that is too weak hinders ligand substitution in the metal precursor. This balance is typically adjusted by careful choice of the heteroatom and of the surrounding steric bulk.

The degree of hybridisation of the donor atom has a significant influence on the ease of cyclopalladation. For instance,  $sp^2$  carbons are known to undergo easy metallations compared to  $sp^3$  carbons.

The problems of steric hindrance at the palladated carbon atom are especially relevant in the direct metallation of aliphatic fragments. The ease of cyclopalladation of saturated carbon atoms decreases following the sequence: primary > secondary > tertiary.

Cyclometallation is strongly preferred if five-membered palladacycles are formed, though different ring sizes are also known. It has been postulated that this geometry allows for the most ideal accommodation of the 90° bond angle of square-planar palladium(II). However, some studies based on XRD analyses showed that six-membered metallacycles can readily adjust to the requirement of a square-planar environment for the metal.

Early mechanistic work revealed an acceleration of aromatic C–H bond activation upon placement of electron-donating substituents on the aromatic ring, which provides a close analogy to organic electrophilic aromatic substitutions. However, recent kinetic studies on imine cyclopalladations have shown that the C–H activation process is fairly independent of its electronic nature, hence supporting the concerted ambiphilic activation pathway.

The direction of cyclopalladation also depends on specific structural features of the ligands. Imines, including oxazolines, show a strong preference for the formation of *endo* complexes over the alternative *exo* derivatives (the so-called *endo* effect). This tendency is generally explained in terms of metalloaromaticity.

Apart from the large number of structural factors influencing the ease and mode of direct cyclopalladation reactions, their success also depends to a large extent on the choice of the experimental conditions. Different classes of precursors, such as Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>[PdX<sub>4</sub>] (M = alkali metal, X = halide), or [Pd(NCR)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>], among others, are commonly used. The nature of the metal precursor may also alter the selectivity.

The solvent most widely used in reactions of this type is methanol, as it increases the solubility of the metallating agents. Furthermore, such polar solvents promote the creation of vacant sites in the coordination sphere of palladium(II). Other solvents such as acetic acid, toluene, ethanol, chloroform, acetone, dichloromethane, and alcohol-water mixtures have been used. It has been demonstrated that the reaction mechanism is significantly dependent on the nature of the solvent.

When using palladating agents such as M<sub>2</sub>[PdX<sub>4</sub>], a base is usually added to neutralise the strong acid formed during the reaction. NaOAc, Et<sub>3</sub>N, Bu<sub>3</sub>N, or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> are generally employed. It is believed that the role of NaOAc is not limited to the simple neutralisation of HCl, but that it is directly involved in the transition state of the cyclopalladation reaction.

Reaction time and temperature are determined by many factors, including the class of ligand, and the nature of the palladating agent and solvent used. For example, high temperatures and long reaction times are required for successful cyclopalladation of a [C,*P*] complex (as compared to its [C,*M*] counterpart), due to the strength of the Pd–P bond.

Most of the interest in cyclopalladated complexes centres on their ease of synthesis and handling, and on the possibility of modulating both their steric and electronic properties.

Palladacycles have successfully been applied in a wide number of organic transformations, including enantioselective synthesis, and have proved to be useful as mesogenic, photoluminescent, and resolution agents. Some cyclopalladated complexes have also been shown to have applications in biological or medicinal chemistry. Palladacyclic compounds have been fundamental in the development of C–C and C–heteroatom cross-coupling reactions. Moreover, palladacycles have recently emerged as intermediates or precatalysts in a host of interesting *atom-economical* catalytic transformations involving the activation of a C–H bond.

### Aims and objectives

Research in the Granell group targets the preparation of new *ortho*-cyclopalladated complexes *via* intramolecular C–H activation. The main objectives of this thesis are:

- i)* The synthesis of five-membered *endo ortho*-cyclopalladated imines and diimines through intramolecular activation of  $\sigma(\text{C}_{sp^2}\text{-H})$  bonds. The nitrogen-based ligands to be tested are the *N*-alkyl-*C*-aryl imine of formula  $\text{PhCH=N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  and the symmetric diimines with the general formula  $(\text{ArCH=NZ})_2$  (Ar = substituted aryl; Z =  $\text{CH}_2$  or  $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ ).
- ii)* To perform reactivity studies of chlorido-bridged mono- and dicyclopalladated complexes with monodentate ligands and rigid or flexible [*N,N*] or [*P,P*] Lewis bases.
- iii)* The synthesis of water-soluble *endo ortho*-cyclopalladated complexes derived from *N*-benzylideneanilines bearing polar or ionisable substituents (with the general formula  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{-4-COOR}'$  (R' = H, Me)).

Research in the Bedford group has targeted the synthesis of dibenzo[*b,d*]fused heterocycles *via* palladium-catalysed intramolecular direct arylation.



## CAPÍTULO 2

---

### *Consideraciones generales sobre las iminas*



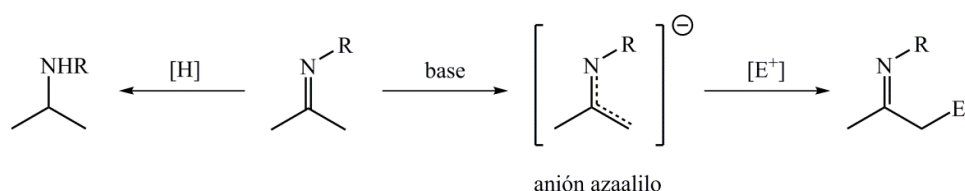
## CHAPTER 2

### *General considerations on imines*

← En la página anterior, caricatura de Hugo Schiff, personaje amado y odiado por sus estudiantes.  
[Imagen extraída de *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (6), 1016–1020.]

Diversos autores han recurrido recientemente al calificativo de ligandos «privilegiados»\* para referirse a las bases de Schiff,<sup>[2-5]</sup> debido no sólo a la sencillez de su síntesis, sino también a sus propiedades coordinativas, que pueden modularse con facilidad durante el diseño del ligando. Desde su descubrimiento en 1864 (H. Schiff),<sup>[6]†</sup> la reacción de condensación de aminas con compuestos carbonílicos ha suscitado gran interés en la comunidad científica, como acredita el vastísimo número de publicaciones destinadas tanto a su estudio como a la química de las iminas en general.<sup>[8-16]</sup> Tras largas décadas de investigación, no es de extrañar que las bases de Schiff den cabida a gran diversidad de aplicaciones en distintas áreas.

Desde un punto de vista sintético, el uso de iminas como intermedios de reacción se ha limitado fundamentalmente a dos procesos: a la preparación de aminas mediante una gran variedad de agentes reductores posibles, y a la formación de enlaces carbono-carbono en posición  $\alpha$  respecto a la función imina.<sup>[16]</sup> En esta última transformación, la base de Schiff actúa como precursor de aniones azaalilo, que conduce a un nuevo enlace carbono-carbono por acción posterior de un electrófilo (**Figura 2.1**).<sup>[16]</sup> La formación del enlace metínico constituye, además, una etapa esencial en otros procesos orgánicos, como por ejemplo en la alquilación de aminas primarias<sup>[14]</sup> y en la síntesis de aldehídos.<sup>[14,17]</sup>



**Figura 2.1.** Aplicaciones sintéticas básicas de las iminas como intermedios de reacción. Los símbolos [H] y [E<sup>+</sup>] representan un agente reductor y una especie electrófila, respectivamente.

\* La denominación «estructura privilegiada» la acuñó E. N. Jacobsen<sup>[1]</sup> para referirse, de hecho, a ligandos y catalizadores quirales que muestran elevada enantioselectividad en un amplio abanico de reacciones. Entre ellos se encontraban complejos con ligandos «salen», conocidos compuestos que derivan de bases de Schiff tetradentadas procedentes de la condensación de 1,2-diaminas y 2-hidroxibenzaldehído. Por extensión, otros autores han adoptado la denominación «ligando privilegiado» para calificar el conjunto de las bases de Schiff.<sup>[2-5]</sup>

† Un reconocimiento a la labor de H. Schiff (Frankfurt, 1834–Florencia, 1915), aparecido recientemente en el artículo de T. T. Tidwell titulado *Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of  $\beta$ -lactam synthesis*,<sup>[7]</sup> incluye un interesante repaso de su vida y de la repercusión de algunos de sus logros.



Asimismo, la reacción de condensación se emplea en la detección analítica de grupos amino o carbonilo,<sup>[18-20]</sup> y como estrategia sintética en la protección de estos mismos grupos funcionales.<sup>[21]</sup>

Merece mención a su vez la importancia biológica de las bases de Schiff, sea por su actividad antitumoral<sup>[22-27]</sup> y citotóxica,<sup>[22,28]</sup> farmacológica (antiinflamatorios,<sup>[22]</sup> analgésicos<sup>[22]</sup> y antioxidantes)<sup>[22,25]</sup> o como agentes antimicrobianos (fungicidas,<sup>[22,28-31]</sup> antivirales<sup>[22,32]</sup> y antibióticos),<sup>[22,28,31]</sup> entre otros ejemplos. Otra función destacable de las bases de Schiff, en este caso macrocíclicas, es como modelos de centros activos de metaloproteínas.<sup>[33,34]</sup> La reacción de condensación entre una amina primaria y un sustrato carbonílico desempeña además un papel fundamental en procesos enzimáticos asociados al metabolismo y a la biosíntesis de aminoácidos,<sup>[35-41]</sup> así como también en otros procesos enzimáticos como reacciones de descarboxilación<sup>[42-44]</sup> y en condensaciones aldólicas.<sup>[45]</sup>

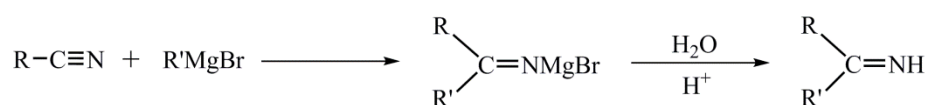
Las bases de Schiff presentan aplicaciones en otros ámbitos, como en química supramolecular (uso como sensores<sup>[5,46]</sup> y en el diseño de entidades supramoleculares)<sup>[47]</sup> y en química analítica (por ejemplo, como indicadores fluorescentes,<sup>[48,49]</sup> reactivos cromogénicos,<sup>[50]</sup> o como electrodos de trabajo en valoraciones potenciométricas).<sup>[51]</sup> Sirven a su vez como bloques estructurales en la síntesis de numerosas reacciones orgánicas (*e. g.*, en oxidaciones enantioselectivas,<sup>[52]</sup> cicloadiciones<sup>[53]</sup> y ciclaciones).<sup>[54]</sup>

Entre tal extenso abanico de aplicaciones de las bases de Schiff, sin embargo, merece especial atención su utilidad como ligandos en química de la coordinación, la cual ha conducido a complejos con interesantes aplicaciones catalíticas,<sup>[1,3,22,55-61]</sup> analíticas<sup>[62]</sup> y biológicas (como transportadores de oxígeno molecular,<sup>[63]</sup> agentes antitumorales,<sup>[26,27,64-69]</sup> y agentes antimicrobianos).<sup>[22,28,30,31,70,71]</sup> A su vez, es preciso señalar el uso de complejos ópticamente puros como agentes de resolución de fosfanos quirales.<sup>[72]</sup> A nivel industrial cabe mencionar la aplicabilidad de algunos complejos como pigmentos<sup>[73,74]</sup> y tintes,<sup>[22]</sup> entre otros usos.<sup>[75]</sup>

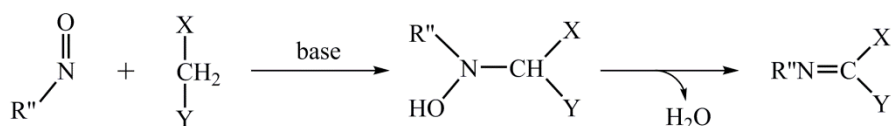
Vistas las enormes posibilidades que brindan estos compuestos, es entendible el esfuerzo de los químicos sintéticos en desarrollar distintos métodos de síntesis para las bases de Schiff. De modo sucinto, Layer<sup>[10]</sup> expone algunas alternativas a la reacción de condensación

descrita por H. Schiff,\* entre las cuales pueden citarse la adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo, la condensación de un nitrosocompuesto aromático y una especie con un grupo metileno activado, la oxidación de aminas, y la reducción de oximas o alcoxiázidas (para más información, *v. et.* las referencias 9, 12, 76 y 77) (**Figura 2.2**). No obstante, el método clásico para la formación de un enlace doble carbono–nitrógeno es la reacción de condensación entre una amina primaria y un aldehído o cetona.<sup>[10,14]</sup>

• **Adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo**



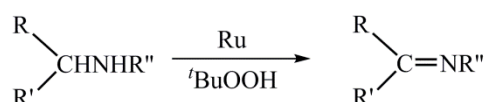
• **Condensación de nitrosocompuestos aromáticos y un grupo metileno activado**



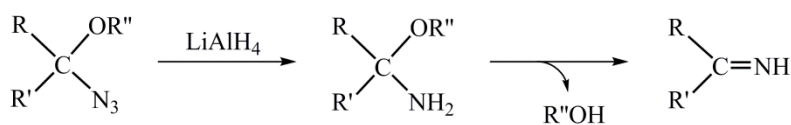
X, Y = grupos electroatrayentes

R'' = arilo

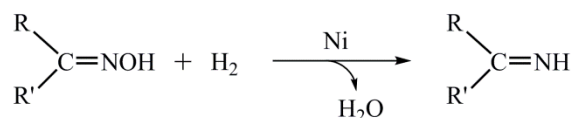
• **Oxidación de aminas**



• **Reducción de alcoxiázidas**



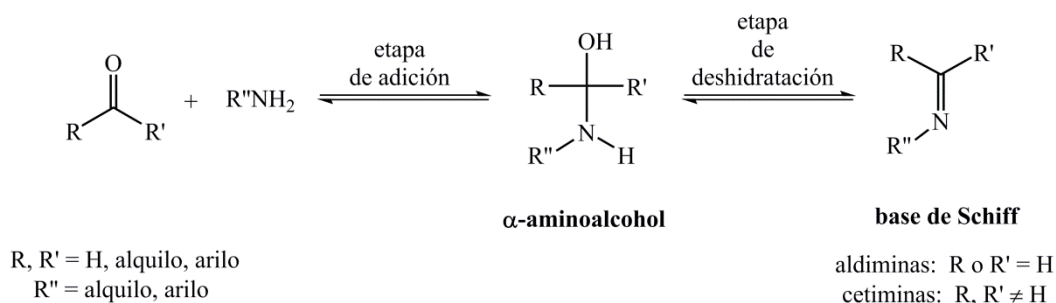
• **Reducción de oximas**



**Figura 2.2.** Algunos métodos alternativos para la formación de iminas.

\* Los primeros ensayos de H. Schiff se centraron en el estudio de la reacción de condensación entre la anilina y diferentes aldehídos alifáticos y aromáticos: benzaldehído, *n*-pentanal, etanal, 2-propenal, *trans*-3-fenil-2-propenal, *n*-heptanal y 4-isopropilbenzaldehído.<sup>[6]</sup>

Hasta la fecha, son extensos los estudios cinéticos centrados en la formación de iminas mediante la reacción de condensación desarrollada por H. Schiff,<sup>[41,78,79]</sup> así como los destinados al estudio de otras familias estrechamente relacionadas, útiles a nivel comparativo, que incluyen el grupo azometino (oximas,<sup>[10,80]</sup> semicarbazonas<sup>[10,80–82]</sup> e hidrazonas).<sup>[83]</sup> De aquéllos se desprende que la síntesis de las bases de Schiff puede ilustrarse con un mecanismo de dos etapas,<sup>[8,13,14,35,41]</sup> ambas reversibles:<sup>[8,10,36,41,84]</sup> una primera etapa de adición, donde se produce el ataque de la amina al carbonilo para generar el intermedio tetraédrico  $\alpha$ -aminoalcohol;<sup>[8,10,13,14,33,41,79,84,85]</sup> y una etapa de deshidratación del hemiaminal,\* que conlleva la creación de un doble enlace carbono–nitrógeno (**Figura 2.3**).



**Figura 2.3.** Mecanismo de formación de una base de Schiff a partir de la condensación de una amina primaria y un sustrato carbonílico.

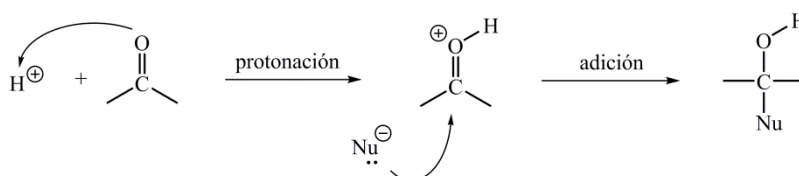
Los primeros indicios de la formación de un intermedio  $\alpha$ -aminoalcohol surgieron a partir de estudios de espectroscopia ultravioleta<sup>[41,80]</sup> e infrarroja.<sup>[80]</sup> Jencks observó una disminución de absorción notable en los espectros UV-Vis de varios sustratos carbonílicos inmediatamente después de tratarlos con hidroxilamina, metoxiamina o semicarbazida.<sup>[80]</sup> Dado que el producto de condensación presenta un coeficiente de extinción mayor que el compuesto carbonílico, dicho efecto se atribuyó a la formación de un intermedio  $\alpha$ -aminoalcohol (que no absorbe en el intervalo de trabajo).<sup>[80]</sup> Anteriormente se había advertido un fenómeno similar en la formación de fenilhidrazonas.<sup>[41,86]</sup> Jencks también constató la presencia de la especie hemiaminal mediante espectroscopia infrarroja.<sup>[80]</sup> Años más tarde, Cocivera *et al.* lograron detectar por RMN de flujo el intermedio tetraédrico que resulta de la adición nucleofílica de hidroxilamina al acetaldehído.<sup>[87]</sup> Poco después ampliaron sus estudios a la formación de hidrazonas y semicarbazonas.<sup>[88]</sup> La analogía entre estas familias y las

\* A lo largo del texto se emplearán indistintamente los términos hemiaminal y  $\alpha$ -aminoalcohol.

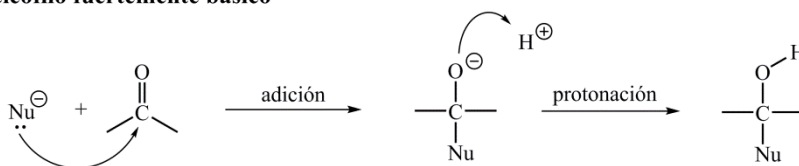
bases de Schiff se corrobora una vez más con los ensayos de Forlani y colaboradores,<sup>[89]</sup> quienes, por resonancia magnética de protón, detectaron el intermedio tetraédrico previo a la formación de una imina. Puede consultarse también algún trabajo más reciente basado en la detección del intermedio por resonancia magnética de flúor.<sup>[90]</sup>

En líneas generales, existen tres vías posibles de adición de un nucleófilo y de un protón a un grupo carbonilo para dar lugar al intermedio tetraédrico correspondiente (**Figura 2.4**).<sup>[84]</sup> En la primera opción (caso A), propia de nucleófilos débiles, tiene lugar la protonación del sustrato carbonílico seguida del ataque nucleofílico. La protonación del grupo carbonilo aumenta su electrofilia, por lo que será más susceptible a la adición del nucleófilo. Para el caso de nucleófilos fuertemente básicos, donde se incluyen las aminas primarias, se sugiere una adición nucleofila al grupo carbonilo con posterior protonación (caso B). El último ejemplo consiste en un mecanismo concertado de protonación y ataque nucleofílico, que está favorecido para nucleófilos menos básicos, incapaces de proceder a través del mecanismo B (caso C).<sup>[84]</sup>

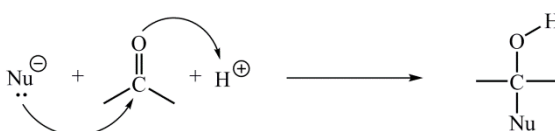
**A) Nucleófilo débil**



**B) Nucleófilo fuertemente básico**



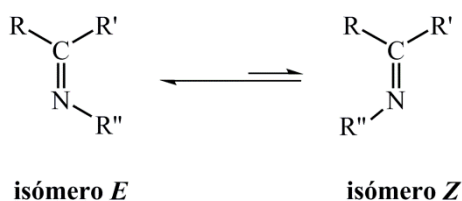
**C) Nucleófilo intermedio**



**Figura 2.4.** Posibles mecanismos de adición de un nucleófilo y de un protón para dar el intermedio tetraédrico correspondiente.

En cuanto a la estabilidad del  $\alpha$ -aminoalcohol, se ha comprobado que por lo general evoluciona rápida y espontáneamente hacia la formación de la imina. Es por ello por lo que, en la mayoría de los casos, el  $\alpha$ -aminoalcohol no puede aislarse.<sup>[13,79]</sup> Éstos son especialmente inestables si los sustituyentes R son de naturaleza aromática.<sup>[13]</sup> Aun así, diversos autores han conseguido aislar  $\alpha$ -aminoalcoholes estables en la formación de oximas, hidrazonas y tiosemicarbazonas,<sup>[41,91,92]</sup> lo que demuestra que, en efecto, se trata de un intermedio de reacción.<sup>[41]</sup>

La deshidratación del hemiaminal puede conducir potencialmente a dos isómeros geométricos (*E* y *Z*),<sup>[10,14,93,94]</sup> representados en la **Figura 2.5**. Sin embargo, el isómero termodinámicamente más estable es el designado como forma *E*,<sup>[14]</sup> cuya configuración puede establecerse inequívocamente mediante espectroscopia de resonancia magnética.<sup>[14,41]</sup> En la bibliografía existen diversos estudios teóricos que apoyan la preferencia de la molécula por disponerse en su forma *E*.<sup>[95,96]</sup>



donde R es el sustituyente de mayor prioridad respecto a R',  
según el convenio de Cahn-Ingold-Prelog<sup>[97]</sup>

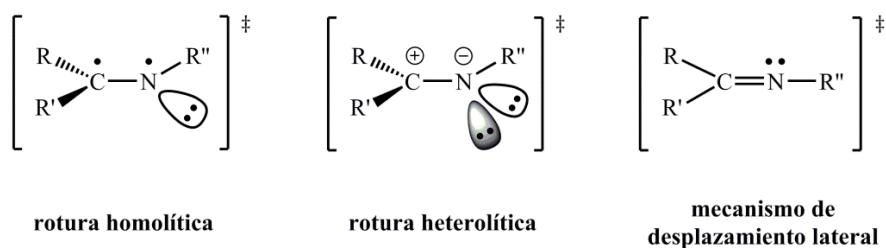
**Figura 2.5.** Equilibrio de interconversión entre los isómeros geométricos de una función imina.

Trabajos de cierta antigüedad, que más tarde se supieron infundados, mantuvieron haber aislado ambos isómeros de una imina. Ensayos posteriores dictaminaron que se trataba, de hecho, de un fenómeno de polimorfismo, termocromismo o fotocromismo.<sup>[10,14,94,98,99]</sup>

Fischer y Frei registraron los primeros estudios cinéticos de isomerización *E/Z* en un sistema con un doble enlace carbono–nitrógeno (en *N*-bencilidenanilinas).<sup>[100]</sup> Éstos indicaban que, a menudo, el isómero *Z* era accesible únicamente mediante transposición fotoquímica de la forma *E* a muy bajas temperaturas,<sup>[14,94,100]</sup> o posteriormente a temperaturas superiores tras el desarrollo de la fotólisis *flash*.<sup>[94]</sup> Sin embargo, años más tarde se observó que algunos casos, donde el equilibrio entre ambas especies era

más lento, permitían evaluar cuantitativamente la interconversión a temperatura ambiente entre los dos estereoisómeros.<sup>[14,101,102]</sup> Aun así, en una aportación de Kobayashi y colaboradores, en la década de los setenta, se concluyó que la mayoría de las *N*-alquil y *N*-arilaldiminas existen exclusivamente en su forma *E*, tanto en estado sólido como en solución.<sup>[14,103]</sup> De manera similar, las *N*-alquil y *N*-arilcetiminas cristalizan en la configuración termodinámicamente más estable (*E*), aunque en solución presentan un equilibrio de isomerización que puede determinarse mediante experimentos de RMN a temperatura variable.<sup>[14,104]</sup>

En primera instancia, se han considerado tres posibles mecanismos para la isomerización geométrica de un doble enlace carbono–nitrógeno (**Figura 2.6**): a través de una rotación fuera del plano del sustituyente del nitrógeno (R'') tras una escisión homolítica o heterolítica del enlace C=N, o mediante un desplazamiento lateral del sustituyente R'' dentro del plano de la molécula.<sup>[94]</sup> La primera propuesta se ha desestimado a causa de la elevada energía de activación que presenta la rotura homolítica en el caso particular de las iminas.<sup>[94]</sup> El segundo proceso —escisión heterolítica— implica la rotación del enlace carbono–nitrógeno una vez que se pierde, tras la polarización, el carácter de doble enlace. El mecanismo de desplazamiento lateral consiste en el desplazamiento del sustituyente unido al nitrógeno a través de un estado de transición lineal.<sup>[14,94]</sup> Numerosos estudios apuntan que tanto la isomerización de *N*-aril y *N*-alquilmcetiminas como de *N*-arilaldiminas transcurren a través de este último mecanismo.<sup>[14,94,105–107]</sup> Ello no obstante, existen diversos trabajos donde se mantiene que los datos experimentales concuerdan simultáneamente con ambas propuestas mecanísticas.<sup>[94]</sup> Otros autores sugieren una ruta alternativa consistente en una combinación entre una rotación fuera del plano del sustituyente R'' y un desplazamiento lateral.<sup>[108–110]</sup> Es preciso señalar que el equilibrio de isomerización viene regido por efectos electrónicos, estéricos y del solvente,<sup>[41,94,101,102,106]</sup> los cuales pueden afectar marcadamente el mecanismo de este proceso.<sup>[110–112]</sup>



**Figura 2.6.** Posibles estados de transición implicados en la isomerización *E/Z* de una función imina.

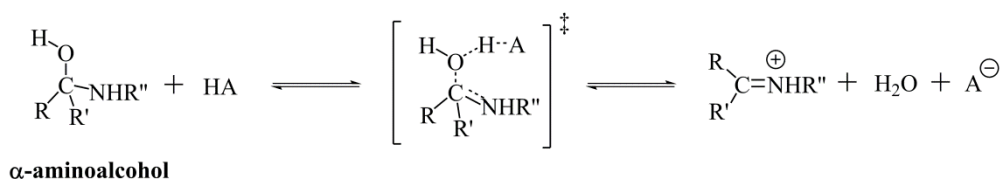
Las condiciones experimentales empleadas en el proceso de condensación son variadas. Así, se han descrito reacciones en las que se utilizan diversos disolventes (tales como agua,<sup>[113–115]</sup> alcoholes —principalmente metanol y etanol—,<sup>[102,103,116–121]</sup> éter,<sup>[122,123]</sup> dimetilsulfóxido,<sup>[89]</sup> tetrahidrofurano,<sup>[124]</sup> cloroformo,<sup>[90,125]</sup> diclorometano,<sup>[90]</sup> benceno<sup>[126–129]</sup> o tolueno)<sup>[123,130]</sup> y un amplio margen de temperaturas de trabajo en condiciones térmicas convencionales o de radiación de microondas.<sup>[131–133]</sup> También se han llevado a cabo algunas variantes sintéticas en ausencia de solvente, sea simplemente por contacto directo de los sustratos en estado líquido,<sup>[103]</sup> o bien por reacción sólido-gas<sup>[134]</sup> o sólido-sólido.<sup>[135]</sup>

Cabe indicar que la reacción es marcadamente dependiente del pH.<sup>[14]</sup> En condiciones ácidas, numerosos estudios cinéticos concuerdan en establecer como etapa limitante la formación del hemiaminal, mientras que en medio neutro o básico la deshidratación del  $\alpha$ -aminoalcohol se convierte en la etapa lenta de la reacción de condensación.<sup>[14,78,79,113]</sup> Sin embargo, el papel del pH es un tanto complicado, por lo que cada sistema concreto requiere un análisis particular. Ciertamente, la formación de una función imina está generalmente catalizada por ácidos,<sup>[10,14,79]</sup> pues activa el compuesto carbonílico frente al ataque de nucleófilos. Por ello, una práctica habitual es la adición de pequeñas cantidades de ácido (usualmente acético,<sup>[130,136]</sup> sulfúrico<sup>[137]</sup> o *para*-toluensulfónico)<sup>[136]</sup> como recurso para favorecer además la segunda etapa del proceso de condensación, en la que el  $\alpha$ -aminoalcohol se deshidrata de forma espontánea para dar la imina. En algunas ocasiones es suficiente incluso con utilizar las aminas en forma de hidrocloreto.<sup>[13]</sup> No obstante, en aquellos casos donde nucleófilos fuertemente básicos se protonan preferentemente al grupo carbonilo, la presencia de protones disminuye la extensión de la reacción de condensación. En contraposición, cuando se emplean aminas débilmente básicas como sustratos puede resultar conveniente recurrir a la catálisis básica o ácida, a fin de favorecer la deshidratación del intermedio  $\alpha$ -aminoalcohol.<sup>[41]</sup> En definitiva, la necesidad de una catálisis ácida o básica, o de trabajar en condiciones no catalíticas, viene determinada en gran medida por la basicidad de la amina (**Figura 2.7**).<sup>[41,83,84]</sup>

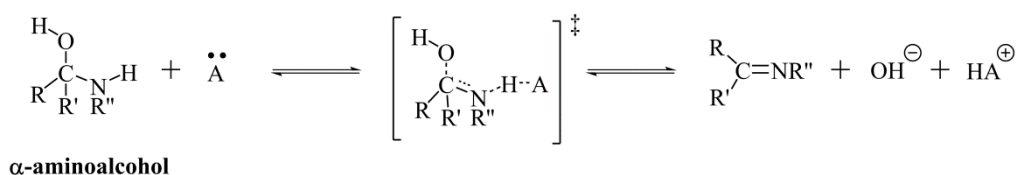
Por otro lado, debido a la reversibilidad de la reacción de condensación, en algunos casos es recomendable la eliminación del agua generada en el transcurso de la reacción, para desplazar el equilibrio hacia la formación de la imina.<sup>[8,10,14,16,33,84,85]</sup> Un método tradicional es la utilización de un aparato Dean-Stark, que elimina el agua de una mezcla azeotrópica compuesta por un hidrocarburo —generalmente, benceno o tolueno— y agua.<sup>[8,10,14,16,33,84,85]</sup> Alternativamente puede recurrirse al uso de agentes deshidratantes

## Etapa de deshidratación del intermedio carbinolamina

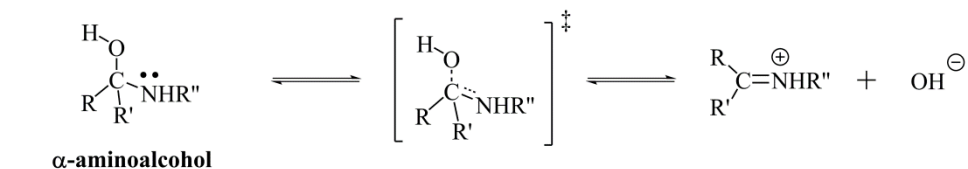
## a) Catalizada por ácidos



## b) Catalizada por bases



## c) En condiciones no catalíticas



(procedente de una amina fuertemente básica)

**Figura 2.7.** Etapa de deshidratación del intermedio tetraédrico  $\alpha$ -aminoalcohol: a) catalizada por ácidos, b) catalizada por bases, y c) en condiciones no catalíticas. La opción c) está favorecida en soluciones básicas de  $\alpha$ -aminoalcoholes derivados de aminas fuertemente básicas, cuya intensa nucleofilia ocasiona la expulsión del ión hidroxilo.

(tales como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{CaO}$ ,<sup>[16,84,85,133]</sup> o bien tamices moleculares),<sup>[16,85,138-140]</sup> que presentan la ventaja de que no requieren altas temperaturas de reflujo. Ya en la última década, se han probado con éxito algunos ortoésteres (orgánicos e inorgánicos) como efectivos agentes de condensación.<sup>[137,141]</sup> Esta opción ha resultado especialmente atractiva si se precisan condiciones suaves y apróticas durante la formación de la imina.

No obstante, la eliminación del agua no resulta indispensable si el precursor es un aldehído aromático.<sup>[8]</sup> Otra variante sintética para desplazar el equilibrio hacia la formación de la base de Schiff es el uso de un exceso de reactivo, por lo general de la amina.<sup>[102,126,142]</sup>

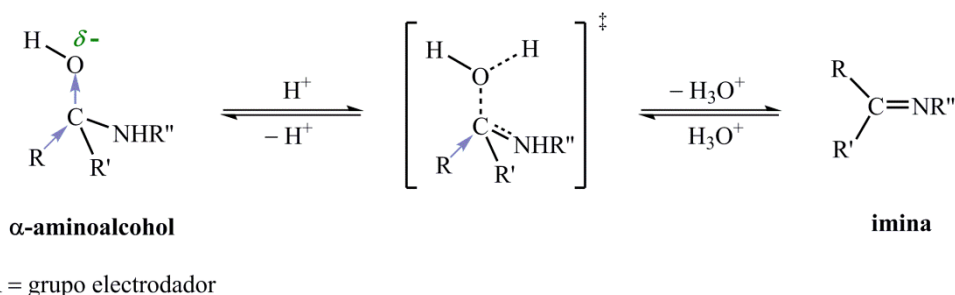
El uso de ácidos de Lewis (tales como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{AlCl}_3$ ) es una opción efectiva en la síntesis de iminas (sobre todo de aquellas derivadas de cetonas impedidas). Éstos



sirven de catalizadores de la reacción de condensación, dado que incrementan la polarización del grupo carbonilo vía complejación del átomo de oxígeno con el ácido de Lewis.<sup>[12]</sup> Otros catalizadores útiles son el gel de sílice,<sup>[12,138]</sup> la alúmina,<sup>[12,138]</sup> e incluso los tamices moleculares<sup>[139]</sup> y otros catalizadores basados en silicatos.<sup>[131]</sup>

Típicamente las bases de Schiff se purifican mediante recristalizaciones sucesivas o, en algunos casos, por cromatografía en columna.<sup>[143]</sup> No obstante, se ha documentado un gran número de iminas que presentan problemas de purificación por destilación o cromatografía en columna.<sup>[144–147]</sup>

Diferentes estudios revelan que los factores que condicionan la viabilidad de la reacción de condensación son principalmente de tipo electrónico.<sup>[8,10,41,79]</sup> De esta manera, un aumento de la densidad electrónica del nitrógeno de la amina o una disminución de la nube electrónica del carbono del grupo carbonilo —modulables con la introducción de grupos electrodonadores o electroatrayentes, respectivamente— favorecen la adición nucleofílica.<sup>[8,10,41,79]</sup> En contraposición, los efectos inductivos afectan de manera bien distinta a la etapa de deshidratación, ya que la donación electrónica al centro de carbono promueve la protonación del intermedio  $\alpha$ -aminoalcohol y favorece la expulsión de la molécula de agua (**Figura 2.8**).<sup>[41]</sup>



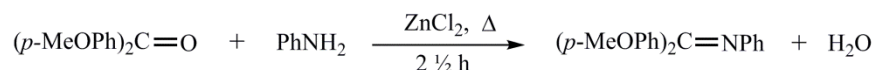
**Figura 2.8.** La donación electrónica al centro de carbono por parte de un grupo electrodonador (R) induce una densidad de carga negativa sobre el carbono, que se transfiere a su vez al átomo de oxígeno. Esto promueve la protonación del intermedio  $\alpha$ -aminoalcohol y facilita su posterior deshidratación.

No obstante, la eficiencia del proceso de condensación no depende tan sólo de las propiedades electrónicas de los sustratos de partida, sino también de factores estéricos. En términos generales, la presencia de sustituyentes voluminosos en el derivado carbonílico dificulta considerablemente su condensación.<sup>[12,41]</sup> Así, las metilcetonas son

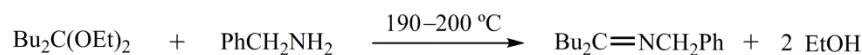
más reactivas que las etilcetonas, y éstas, a su vez, condensan con mayor facilidad que las propilcetonas.<sup>[41]</sup>

Por tanto, la dificultad en la preparación de iminas aumenta progresivamente al pasar de aminas alifáticas a aromáticas —al disminuir su nucleofilia—, y de aldehídos a cetonas —debido a factores estéricos—. <sup>[12]</sup> Esto se refleja en los tiempos y temperaturas de reacción más prolongados que requiere la síntesis de cetiminas, RR'C=NR" (R, R' ≠ H), en comparación con las aldiminas análogas, RCH=NR". <sup>[8,10,12,14,85]</sup> En muchos casos, además, resulta indispensable la eliminación del agua durante la preparación de cetiminas y el uso de cantidades catalíticas de ácido. <sup>[8,10,12,14,85]</sup> Existen otros recursos más drásticos, <sup>[139]</sup> como por ejemplo la condensación de la cetona y la amina en ZnCl<sub>2</sub> fundido descrita por Billman y Tai, <sup>[148]</sup> e incluso otros procedimientos más complejos, que implican el uso de cetales, <sup>[149]</sup> 1-amino-1-cianocicloalcanos <sup>[150]</sup> o tiocetonas <sup>[151]</sup> (**Figura 2.9**).

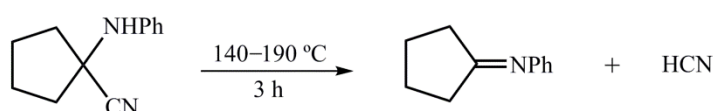
Billman *et al.* <sup>[148]</sup>



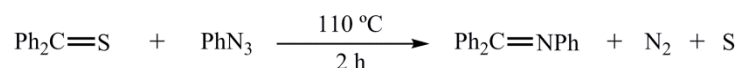
Hoch <sup>[149]</sup>



Bain *et al.* <sup>[150]</sup>

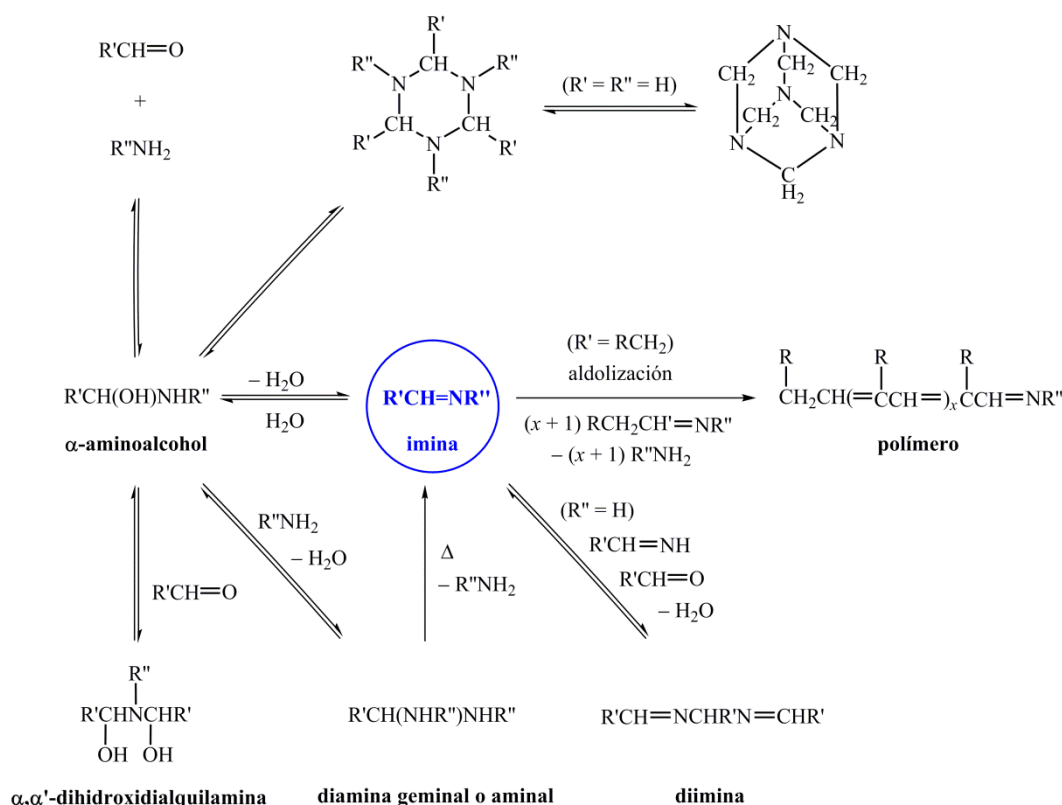


Schönberg *et al.* <sup>[151]</sup>



**Figura 2.9.** Algunas variantes sintéticas para la preparación de cetiminas.

A pesar de la sencillez de este clásico método descrito por H. Schiff, en ocasiones pueden presentarse casos problemáticos. Bien conocido es el hecho de que la reacción de condensación con aldehídos alifáticos primarios conduce, por lo general, a iminas inestables que fácilmente experimentan condensaciones aldólicas, dando lugar a polímeros (**Figura 2.10**). <sup>[8,10,12,14,79]</sup> Aun así, la bibliografía reúne algunos ejemplos



**Figura 2.10.** A modo esquemático, se representan algunas de las posibles reacciones indeseadas que pueden tener lugar durante la síntesis de una imina.

exitosos de formación de iminas procedentes de aldehídos alifáticos primarios —como puede ser a partir de una amina con un grupo alquilo terciario tan voluminoso que, debido al notable impedimento estérico, dificulta la aldolización.<sup>[10]</sup>

Durante la reacción de condensación también existe el riesgo de que, en lugar de la deshidratación intramolecular del α-aminoalcohol, se produzca el ataque de una nueva molécula de amina al carbono electrófilo del hemiaminal. Este ataque nucleofílico, característico de bases débiles, va acompañado de una deshidratación intermolecular que conduce al producto de doble adición de una amina (diamina geminal o, simplemente, amina) (**Figura 2.10**).<sup>[79]</sup> Algunos aldehídos poco impedidos pueden conducir al mismo producto de doble adición, aunque a menudo evolucionan a la imina por tratamiento térmico.<sup>[16]</sup>

Tal como se ilustra en la **Figura 2.10**, el intermedio α-aminoalcohol puede experimentar, a su vez, la adición al sustrato carbonílico aún sin reaccionar, para formar derivados α,α'-dihidroxi-dialquilaminas.<sup>[79]</sup> Existen también algunos casos particulares

donde la adición de la amina a un carbonilo conduce a la formación de productos cíclicos<sup>[41,79]</sup> o de diiminas.<sup>[79]</sup>

No obstante, la reacción no deseada que posiblemente requiera mayor atención durante la síntesis de iminas es su hidrólisis (**Figura 2.10**). Esta reacción, cuyo mecanismo se ha estudiado en detalle,<sup>[10,41,78,84,113,152,153]</sup> consiste en la adición de una molécula de agua al enlace C=N, seguida de la expulsión de la amina del intermedio tetraédrico. Está catalizada tanto en medio ácido como básico. Según el pH de trabajo, las propiedades electrónicas de los sustituyentes de la imina le confieren mayor o menor estabilidad frente a la hidrólisis. Estudios cinéticos establecen que, por ejemplo, la hidrólisis del sustrato benciliden-1,1-dimetiletilamina, de fórmula  $\text{PhCH}=\text{NC}(\text{Me})_3$ , se ve favorecida con sustituyentes atractores de electrones a pH ácido, mientras que a pH básico la retardan.<sup>[78]</sup> Asimismo, la resonancia es otro factor estabilizante de la función imina,<sup>[10,41,154]</sup> tal como manifiestan en medio ácido las diarilcetiminas con un grupo metoxi en posición *orto* o *para*.<sup>[41,154]</sup>

Los factores estéricos también ejercen un papel relevante en la extensión de la reacción de hidrólisis.<sup>[10,41,154]</sup> Un ejemplo representativo es la relación existente en la familia de las clorodifenilcetiminas. La sustitución en posición *orto* confiere a la base de Schiff mayor resistencia a la hidrólisis respecto a sus homólogas en *meta* y en *para*.<sup>[154]</sup>

En vista de estas consideraciones, la estabilidad de la imina depende íntimamente de factores electrónicos (*i. e.*, efectos inductivos y resonantes) y estéricos. En gran medida, la estabilidad viene dada por la presencia de al menos un sustituyente aromático en el nitrógeno o en el carbono.<sup>[12]</sup> Por esta razón, en el caso particular de las bases de Schiff,\* éstas se preparan fácilmente por condensación y se obtienen con rendimientos elevados.<sup>[85]</sup> De manera similar, la conjugación aumenta la estabilidad termodinámica de

---

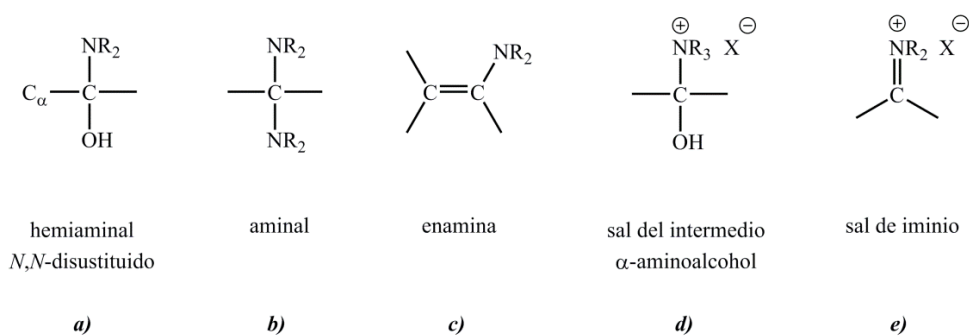
\* Por conveniencia, la denominación «base de Schiff» se limita a iminas que contienen al menos un sustituyente aromático.<sup>[10,85]</sup> Ello no obstante, de acuerdo con la normativa de la IUPAC,<sup>[155]</sup> esta denominación se destina a aquellas iminas  $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$  donde R y R' representan un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo (arilo o alquilo), y R'' designa un alquilo o un arilo (R'' ≠ hidrógeno). Por otro lado, el vocablo «imina» es más amplio, pues también engloba los casos donde R'' es hidrógeno. Asimismo, el término «azometino» —anteriormente citado— se refiere a los compuestos con fórmula general  $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$  y  $\text{RCH}=\text{NR}''$  (R, R' y R'' ≠ hidrógeno), de manera que abarca la familia de las oximas, bases de Schiff, semicarbazonas e hidrazonas.

la función imina en las diarilcetiminas frente a las alquilarilcetiminas, y éstas, a su vez, respecto a las cetiminas puramente alifáticas.<sup>[41]</sup>

En cuanto a los sustratos posibles, e independientemente de las complicaciones que algunos de ellos conllevan, pueden emplearse tanto aldehídos como cetonas alifáticos (primarios, secundarios y terciarios) y aromáticos, además de formaldehído. En casos donde el sustrato carbonílico es inestable, sin embargo, puede reemplazarse por un homólogo que presenta el grupo carbonilo enmascarado, como por ejemplo hidratos de aldehídos y cetonas, acetatos, acetales o tioacetales.<sup>[8,14]</sup> En lo referente al nucleófilo, puede utilizarse todo tipo de amina primaria, además de amoníaco. Ello no obstante, existe algún ejemplo donde la condensación de un aldehído o cetona con una amina primaria da lugar a la enamina como tautómero más estable. Se trata de casos particulares en los que la estabilización de la enamina se debe a la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular.<sup>[8,156]</sup>

Es conveniente añadir que la reacción entre un compuesto carbonílico y aminas secundarias o terciarias no conduce, por lo general, a la formación de un doble enlace carbono–nitrógeno.<sup>[16,41,84,85]</sup> Aunque la adición de aminas secundarias a aldehídos o cetonas forma inicialmente un hemiaminal (**Figura 2.11a**), al ser éste *N,N*-disustituido no puede sufrir la deshidratación intramolecular necesaria para la formación de la función imina.<sup>[85]</sup> Este intermedio *N,N*-disustituido suele ser inestable, dando lugar a un aminal por adición de una nueva amina (**Figura 2.11b**) o conduciendo a la formación de una enamina si el hemiaminal dispone de un hidrógeno en la posición  $\alpha$  (**Figura 2.11c**).<sup>[85]</sup> Por otro lado, la adición de una amina terciaria a un sustrato carbonílico produce la sal del correspondiente  $\alpha$ -aminoalcohol (**Figura 2.11d**).<sup>[85]</sup> En contraposición, las sales de aminas secundarias constituyen un caso particular; pues, al igual que las aminas primarias, conducen a un doble enlace carbono–nitrógeno, aunque en este caso para dar una sal de iminio (**Figura 2.11e**).<sup>[41,157]</sup>

Después de todo, la preparación de iminas siguiendo las pautas de H. Schiff no deja de ser un método simple e ingenioso. Pese a la sencillez de esta metodología, la versatilidad de la reacción de condensación es, muy posiblemente y desde un punto de vista sintético, su rasgo más atractivo. La facilidad para modular la naturaleza de las bases de Schiff<sup>[5,59,158]</sup> convierte esta clásica reacción en una herramienta poderosa para el



**Figura 2.11.** Posibles productos derivados de la adición de aminas secundarias o terciarias a un sustrato carbonílico.

químico experimentalista, sobre todo en el campo de la química de la coordinación. De hecho, las bases de Schiff con grupos funcionales adicionales dadores de electrones conforman la clase más popular de ligandos heteropolidentados capaces de formar complejos mono-, di- y polinucleares estables con metales de transición (y de otros grupos) en distintos estados de oxidación.<sup>[3,5,33,60,159]</sup>

**Bibliografía**

- [1] T. P. Yoon and E. N. Jacobsen, *Science*, **2003**, *299*, 1691–1693.
- [2] K. Saberyan, M. Shamsipur, E. Zolfonoun, and M. Salavati-Niasari, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2008**, *29* (1), 94–98.
- [3] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33* (7), 410–421.
- [4] D. Zhu, Z. Su, Z. Mu, Y. Qiu, and Y. Wang, *J. Coord. Chem.*, **2006**, *59* (4), 409–419.
- [5] F. Faridbod, M. R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, and S. Riahi, *Sensors*, **2008**, *8* (3), 1645–1703.
- [6] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.*, **1864**, *131* (1), 118–119.
- [7] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47* (6), 1016–1020.
- [8] «The Chemistry of the Carbon–Nitrogen Double Bond» (vols. 1 and 2). In *The Chemistry of Functional Groups*, S. Patai (Ed.), John Wiley & Sons: Norwich, **1970**.
- [9] A. P. Dobbs and S. Rossiter, «Imines and their *N*-Substituted Derivatives: NH, NR, and *N*-Haloimines» (chap. 10), and references cited therein. In *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II* (vol. 3), A. R. Katritzky and R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier: United Kingdom, **2005**.
- [10] R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **1963**, *63* (5), 489–510.
- [11] Y. Ogata and A. Kawasaki, «Equilibrium Additions to Carbonyl Compounds» (chap. 1). In *The Chemistry of the Carbonyl Group* (vol. 2) (in *The Chemistry of Functional Groups*), S. Patai (Ed.), Interscience Publishers: London and Beccles, **1970**.
- [12] G. M. Robertson, «Imines and their *N*-Substituted Derivatives: NH, NR, and *N*-Haloimines» (chap. 10). In *Comprehensive Organic Functional Group Transformations* (vol. 3), A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, and C. W. Rees (Eds.), Elsevier: Cambridge, **1995**.
- [13] M. M. Sprung, *Chem. Rev.*, **1940**, *26* (3), 297–338.
- [14] G. Tennant, «Imines, Nitrones, Nitriles, and Isocyanides» (chap. 8). In *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds* (vol. 2), D. Barton and W. D. Ollis (Eds.), Pergamon Press: Norwich, **1979**.
- [15] P. A. Vigato and S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248* (17–20), 1717–2128.
- [16] J. K. Whitesell, «Carbonyl Group Derivatization» (chap. 4.1). In *Comprehensive Organic Synthesis. Selectivity, Strategy and Efficiency in Modern Organic Chemistry* (vol. 6), B. M. Trost and I. Fleming (Eds.), Pergamon Press: Exeter, **1991**.
- [17] A. O. Bedenbaugh, J. H. Bedenbaugh, W. A. Bergin, and J. D. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92* (19), 5774–5775.
- [18] T. D. Samanta and S. Laskar, *J. Planar Chromatogr. Mod. TLC*, **2006**, *19* (109), 252–254.
- [19] R. Nakajima, A. Yamamoto, and T. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63* (7), 1968–1972.
- [20] T. A. Gorshkova, A. Y. Ba, M. A. Volodina, and A. N. Kashin, *Zh. Anal. Khim.*, **1986**, *41* (7), 1253–1255.
- [21] J. C. Sheehan and V. J. Grenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84* (12), 2417–2420.
- [22] S. Kumar, D. N. Dhar, and P. N. Saxena, *J. Sci. Ind. Res.*, **2009**, *68* (3), 181–187.
- [23] F. Kandemirli, N. Shvets, V. Kovalishyn, and A. Dimoglo, *J. Mol. Graph. Model.*, **2006**, *25* (1), 30–36.
- [24] E. M. Hodnett and W. J. Dunn, *J. Med. Chem.*, **1970**, *13* (4), 768–770.

- [25] J. J. Heynekamp, W. M. Weber, L. A. Hunsaker, A. M. Gonzales, R. A. Orlando, L. M. Deck, and D. L. V. Jagt, *J. Med. Chem.*, **2006**, *49* (24), 7182–7189.
- [26] X. Zhong, J. Yi, J. Sun, H. L. Wei, W. S. Liu, and K. B. Yu, *Eur. J. Med. Chem.*, **2006**, *41* (9), 1090–1092.
- [27] S. Adsule, V. Barve, D. Chen, F. Ahmed, Q. P. Dou, S. Padhye, and F. H. Sarkar, *J. Med. Chem.*, **2006**, *49* (24), 7242–7246.
- [28] Z. H. Chohan, M. Arif, Z. Shafiq, M. Yaqub, and C. T. Supuran, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2006**, *21* (1), 95–103.
- [29] W. M. Singh and B. C. Dash, *Pesticides*, **1988**, *22* (11), 33–37.
- [30] R. R. Coombs, M. K. Ringer, J. M. Blacquiere, J. C. Smith, J. S. Neilsen, Y. S. Uh, J. B. Gilbert, L. J. Leger, H. Zhang, A. M. Irving, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, A. Decken, and F. J. Baerlocher, *Transition Met. Chem.*, **2005**, *30* (4), 411–418.
- [31] N. H. Patel, H. M. Parekh, and M. N. Patel, *Transition Met. Chem.*, **2005**, *30* (1), 13–17.
- [32] Y. Q. Li, Z. L. Li, W. J. Zhao, R. X. Wen, Q. W. Meng, and Y. Zeng, *Eur. J. Med. Chem.*, **2006**, *41* (9), 1084–1089.
- [33] S. R. Collinson and D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *148*, 19–40.
- [34] S. Uhlenbrock, R. Wegner, and B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, (18), 3731–3736.
- [35] S. Ege, *Química orgánica: estructura y reactividad* (vol. 1), 3<sup>rd</sup> ed., Reverté: Barcelona, **1997**.
- [36] S. Ege, *Química orgánica: estructura y reactividad* (vol. 2), 3<sup>rd</sup> ed., Reverté: Barcelona, **2004**.
- [37] P. A. Frey and A. D. Hegeman, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Oxford University Press: New York, **2007**.
- [38] D. E. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79* (2), 485–490.
- [39] A. Meister, *Biochemistry of the Amino Acids* (vols. 1 and 2), 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press: New York, **1965**.
- [40] M. D. Toney, *Arch. Biochem. Biophys.*, **2005**, *433* (1), 279–287.
- [41] P. Y. Sollenberger and R. B. Martin, «Carbon–Nitrogen and Nitrogen–Nitrogen Double Bond Condensation Reactions» (chap. 7), and references cited therein. In *The Chemistry of the Amino Group* (in *The Chemistry of Functional Groups*), S. Patai (Ed.), Interscience Publishers: Surrey, **1968**.
- [42] I. Fridovich and F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84* (16), 3208–3209.
- [43] G. A. Hamilton and F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81* (23), 6332–6333.
- [44] A. L. Osterman, H. B. Brooks, L. Jackson, J. J. Abbott, and M. A. Phillips, *Biochemistry*, **1999**, *38* (36), 11814–11826.
- [45] T. Gefflaut, C. Blonski, J. Perie, and M. Willson, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **1995**, *63* (3), 301–340.
- [46] A. K. Jain, V. K. Gupta, P. A. Ganeshpure, and J. R. Raison, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *553* (1–2), 177–184.
- [47] S. J. Rowan and J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, **1999**, *1* (12), 1913–1916.
- [48] M. N. Ibrahim and S. E. A. Sharif, *E. J. Chem.*, **2007**, *4* (4), 531–535.
- [49] Z. Cimerman, S. Miljanić, and N. Galić, *Croat. Chem. Acta*, **2000**, *73* (1), 81–95.
- [50] A. R. Fakhari, A. R. Khorrami, and H. Naeimi, *Talanta*, **2005**, *66* (4), 813–817.
- [51] M. R. Ganjali, A. Tamaddon, P. Norouzi, and M. Adib, *Sens. Actuators B*, **2006**, *120* (1), 194–199.
- [52] F. Toda and M. Ochi, *Enantiomer*, **1996**, *1* (2), 85–88.



- [53] F. Toda and N. Imai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, (19), 2673–2674.
- [54] L. Strekowski, M. T. Cegla, D. B. Harden, J. L. Mokrosz, and M. J. Mokrosz, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29 (34), 4265–4268.
- [55] K. C. Gupta, A. K. Sutar, and C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253 (13–14), 1926–1946.
- [56] A. Pui, C. Dobrota, and J. P. Mahy, *J. Coord. Chem.*, **2007**, 60 (5), 581–595.
- [57] N. Sathya, G. Raja, N. P. Priya, and C. Jayabalakrishnan, *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, 24 (5), 366–373.
- [58] A. Pui, C. Policar, and J. P. Mahy, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360 (6), 2139–2144.
- [59] R. Drozdak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, and F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249 (24), 3055–3074.
- [60] K. C. Gupta and A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252 (12–14), 1420–1450.
- [61] D. E. Hamilton, R. S. Drago, and A. Zombeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109 (2), 374–379.
- [62] L. Xu, R. Yuan, Y. Q. Chai, and X. L. Wang, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381 (3), 781–787.
- [63] F. Basolo, B. M. Hoffman, and J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8 (11), 384–392.
- [64] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Appl. Organomet. Chem.*, **1993**, 7 (1), 57–61.
- [65] G. García-Friaza, A. Fernández-Botello, J. M. Pérez, M. J. Prieto, and V. Moreno, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100 (8), 1368–1377.
- [66] X. Riera, A. Caubet, C. López, and V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18 (19), 2549–2555.
- [67] A. Gómez-Quiroga and C. Navarro-Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248 (1–2), 119–133.
- [68] J. D. Higgins, L. Neely, S. Ficker, and J. Matthey, *J. Inorg. Biochem.*, **1993**, 49 (2), 149–156.
- [69] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (18), 5181–5187.
- [70] H. M. Parekh, P. K. Panchal, and M. N. Patel, *Toxicol. Environ. Chem.*, **2006**, 88 (4), 579–586.
- [71] R. V. Singh and M. K. Biyala, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2006**, 181 (6), 1477–1491.
- [72] J. Albert, J. M. Cadena, J. R. Granell, and X. Solans, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, 11 (9), 1943–1955.
- [73] S. A. Zabin and C. R. Jejurkar, *Asian J. Chem.*, **1995**, 7 (3), 542–550.
- [74] V. K. Patel and C. R. Jejurkar, *Orient. J. Chem.*, **1994**, 10 (1), 63–65.
- [75] K. Nejati, Z. Rezvani, and B. Massoumi, *Dyes Pigments*, **2007**, 75 (3), 653–657.
- [76] S. I. Murahashi, T. Naota, and H. Taki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, (9), 613–614.
- [77] G. Chu and C. Li, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8 (20), 4716–4719.
- [78] E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (18), 2843–2848.
- [79] «The Chemistry of the Carbonyl Group» (vols. 1 and 2). In *The Chemistry of Functional Groups*, S. Patai (Ed.), Interscience Publishers: London and Beccles, **1970**.
- [80] W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81 (2), 475–481.
- [81] R. K. Chaturvedi and E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (18), 4631–4637.
- [82] P. R. Young, L. G. Howell, and T. C. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97 (22), 6544–6551.
- [83] J. M. Sayer, M. Peskin, and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95 (13), 4277–4287.
- [84] F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*, 2<sup>nd</sup> ed., Plenum Press: New York, **1984**.

- [85] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, **1985**.
- [86] S. Bodfors, *Z. Physik. Chem.*, **1924**, 109, 223–259.
- [87] M. Cocivera, C. A. Fyfe, A. Effio, S. P. Vaish, and H. E. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98 (6), 1573–1578.
- [88] V. Malatesta and M. Cocivera, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43 (9), 1737–1742.
- [89] L. Forlani, E. Marianucci, and P. E. Todesco, *J. Chem. Res.*, **1984**, (4), 126–127.
- [90] A. L. Uthagrove and W. L. Nelson, *Drug Metab. Dispos.*, **2001**, 29 (8), 1114–1122.
- [91] For some hemiaminal intermediates isolated in the formation of semicarbazones see P. K. Chang and T. L. V. Ulbricht, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80 (4), 976–979.
- [92] For some hemiaminal intermediates isolated previous to the formation of oximes and hydrazones see E. J. Poziomek, D. N. Kramer, B. W. Fromm, and W. A. Mosher, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26 (2), 423–427.
- [93] S. Dayagi and Y. Degani, «Methods of Formation of the Carbon–Nitrogen Double Bond» (chap. 2). In *The Chemistry of the Carbon–Nitrogen Double Bond* (in *The Chemistry of Functional Groups*), S. Patai (Ed.), Interscience Publishers: New York, **1970**.
- [94] C. G. McCarty, «Syn-Anti Isomerizations and Rearrangements» (chap. 9), and references cited therein. In *The Chemistry of the Carbon–Nitrogen Double Bond* (in *The Chemistry of Functional Groups*), S. Patai (Ed.), Interscience Publishers: New York, **1970**.
- [95] E. A. Dikumar, N. G. Kozlov, V. I. Potkin, V. M. Zelenkovskii, A. A. Malama, and S. V. Dubovik, *Chem. Nat. Comp.*, **2005**, 41 (2), 205–212, and references therein.
- [96] E. A. Dikumar, N. G. Kozlov, and V. I. Potkin, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2008**, 78 (6), 1197–1199, and references therein.
- [97] R. S. Cahn, C. Ingold, and V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 5 (4), 385–415.
- [98] D. Y. Curtin and J. W. Hausser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83 (16), 3474–3481.
- [99] M. E. Taylor and T. L. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80 (9), 2246–2249, and references contained therein.
- [100] E. Fischer and Y. Frei, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27 (3), 808–809.
- [101] J. Bjørge, D. R. Boyd, C. G. Watson, and W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, (7), 757–762.
- [102] J. Bjørge, D. R. Boyd, C. G. Watson, W. B. Jennings, and D. M. Jerina, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, (9), 1081–1084.
- [103] M. Kobayashi, M. Yoshida, and H. Minato, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41 (20), 3322–3324.
- [104] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, and C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88 (12), 2775–2786.
- [105] W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd, and R. M. Campbell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, (13), 1501–1506.
- [106] S. He, Y. Tan, X. Xiao, L. Zhu, Y. Guo, M. Li, A. Tian, X. Pu, and N. B. Wong, *J. Mol. Struct.*, **2010**, 951 (1–3), 7–13.
- [107] T. Asano, T. Okada, and W. G. Herkstroeter, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54 (2), 379–383.
- [108] M. Raban, *J. Chem. Soc. D*, **1970**, (21), 1415–1416.
- [109] M. Raban and E. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93 (3), 685–691.

- [110] M. P. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, (11), 1501–1507.
- [111] G. E. Hall, W. J. Middleton, and J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93* (19), 4778–4781.
- [112] F. Kerek, G. Ostrogovich, and Z. Simon, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, (3), 541–544.
- [113] E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84* (5), 832–837.
- [114] A. Simion, C. Simion, T. Kanda, S. Nagashima, Y. Mitoma, T. Yamada, K. Mimura, and M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, (17), 2071–2078.
- [115] K. Tanaka and R. Shiraishi, *Green Chem.*, **2000**, *2* (6), 272–273.
- [116] S. J. J. Titinchi, H. S. Abbo, and A. A. H. Saeed, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *705* (1–3), 121–126.
- [117] O. M. Walsh, M. J. Meegan, R. M. Prendergast, and T. A. Nakib, *Eur. J. Med. Chem.*, **1996**, *31* (12), 989–1000.
- [118] C. Ünaleroğlu, B. Temelli, and T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *570* (1–3), 91–95.
- [119] H. Bahron, K. Kassim, S. R. S. Omar, S. H. Rashid, H. K. Fun, and S. Chantrapromma, *Acta Cryst.*, **2007**, *E63* (2), o558–o560.
- [120] R. L. Reeves and W. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85* (6), 724–728.
- [121] R. S. Tipson and M. A. Clapp, *J. Org. Chem.*, **1946**, *11*, 292–295.
- [122] T. Siu, W. Li, and A. K. Yudin, *J. Comb. Chem.*, **2001**, *3* (6), 554–558.
- [123] A. Elmakssoudi, M. Zahouily, A. Mezdar, A. Rayadh, and S. Sebti, *C. R. Chimie*, **2005**, *8* (11–12), 1954–1959.
- [124] D. Blanco-Ania, P. H. H. Hermkens, L. A. J. M. Sliedregt, H. W. Scheeren, and F. P. J. T. Rutjes, *Tetrahedron*, **2009**, *65* (27), 5393–5401.
- [125] R. Torregrosa, I. M. Pastor, and M. Yus, *Tetrahedron*, **2005**, *61* (47), 11148–11155.
- [126] V. Sharma and M. S. Y. Khan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, *36* (7–8), 651–658.
- [127] N. Kise, H. Oike, E. Okazaki, M. Yoshimoto, and T. Shono, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60* (13), 3980–3992.
- [128] T. Shono, N. Kise, and E. Okazaki, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33* (23), 3347–3350.
- [129] E. N. Prabhakaran, B. M. Nugent, A. L. Williams, K. E. Nailor, and J. N. Johnston, *Org. Lett.*, **2002**, *4* (24), 4197–4200.
- [130] J. Albert, L. D'Andrea, J. Bautista, A. González, J. Granell, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Organometallics*, **2008**, *27* (19), 5108–5117.
- [131] R. S. Varma, R. Dahiya, and S. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38* (12), 2039–2042.
- [132] J. P. Adams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, (2), 125–139.
- [133] M. Gopalakrishnan, P. Sureshkumar, V. Kanagarajan, and J. Thanusu, *Res. Chem. Intermed.*, **2007**, *33* (6), 541–548.
- [134] G. Kaupp, J. Schmeyers, and J. Boy, *Tetrahedron*, **2000**, *56* (36), 6899–6911.
- [135] J. Schmeyers, F. Toda, J. Boy, and G. Kaupp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, (4), 989–993.
- [136] H. Ohkura, D. O. Berbasov, and V. A. Soloshonok, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44* (11), 2417–2420.
- [137] B. E. Love, T. S. Boston, B. T. Nguyen, and J. R. Rorer, *Org. Prep. Proc. Int.*, **1999**, *31* (4), 399–405.
- [138] D. P. Roelofsen and H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1972**, *91* (5), 605–610.
- [139] K. Taguchi and F. H. Westheimer, *J. Org. Chem.*, **1971**, *36* (11), 1570–1572.
- [140] R. Bonnett and T. R. Emerson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4508–4511.

- [141] G. C. Look, M. M. Murphy, D. A. Campbell, and M. A. Gallop, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36 (17), 2937–2940.
- [142] H. Elias, U. Fröhn, A. von Irmer, and K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19 (4), 869–876.
- [143] T. R. van den Ancker, G. W. V. Cave, and C. L. Raston, *Green Chem.*, **2006**, 8 (1), 50–53.
- [144] S. Kobayashi, *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79 (2), 235–245.
- [145] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, V. Sunitha, and K. S. Reddy, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345 (11), 1203–1206.
- [146] K. Ravinder, A. V. Reddy, P. Krishnaiah, G. Venkataramana, V. L. N. Reddy, and Y. Venkateswarlu, *Synth. Commun.*, **2004**, 34 (9), 1677–1683.
- [147] A. Semwal and S. K. Nayak, *Synth. Commun.*, **2006**, 36 (2), 227–236.
- [148] J. H. Billman and K. M. Tai, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23 (4), 535–539.
- [149] J. Hoch, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. C*, **1934**, 199, 1428–1430.
- [150] W. C. Bain, P. D. Ritchie, and A. E. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1454–1463.
- [151] A. Schönberg and W. Urban, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 530–532.
- [152] M. A. El-Taher, *J. Solut. Chem.*, **1996**, 25 (4), 401–410.
- [153] J. Hine, J. C. Craig, J. G. Underwood, and F. A. Via, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92 (17), 5194–5199.
- [154] J. B. Culbertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73 (10), 4818–4823.
- [155] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> ed., Blackwell Science: Bodmin, **1997**.
- [156] G. O. Dudek and G. P. Volpp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (18), 2697–2702.
- [157] N. J. Leonard and J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28 (11), 3021–3024.
- [158] C. G. Hamaker, O. S. Maryashina, D. K. Daley, and A. L. Wadler, *J. Chem. Crystallogr.*, **2010**, 40 (1), 34–39.
- [159] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, and Y. A. Ustynyuk, *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (1), 46–79.

**SUMMARY (Chapter 2):** *General considerations on imines*

This chapter outlines some general considerations with regard to the synthesis and applications of imines. Ever since its discovery in 1864 by H. Schiff, the classical condensation reaction has been a powerful synthetic tool. Due to the versatile nature of Schiff bases and their relative ease of preparation, extensive investigation of these compounds has been conducted over the past decades. As a result, Schiff bases have a wide variety of applications in biological, inorganic, analytical and organic chemistry. In coordination chemistry, their application as ligands has aroused considerable attention.

In view of the numerous applications of imines and their metal complexes, many efforts have been devoted to design alternative synthetic routes for the preparation of Schiff bases. These include reduction of oximes or alkoxyazides, oxidation of amines, and the addition of Grignard reagents to nitriles. However, the most common method for preparation remains the classical condensation reaction of primary amines with aldehydes (or ketones) developed by H. Schiff.

Imines can exist as either *E* or *Z* isomers, although the *E* isomer is the most thermodynamically favourable. In this chapter, the mechanism of isomerisation of carbon–nitrogen double bonds is discussed. The isomerisation process may take place through an out-of-plane rotation after either a homolytic or heterolytic cleavage of the C=N double bond. Alternatively, an in-plane inversion may occur (the so-called lateral shift mechanism).

The mechanism of the Schiff condensation reaction is well understood and was found to involve two reversible steps (namely, the formation of an  $\alpha$ -amino alcohol and its subsequent dehydration). UV and IR spectroscopic studies showed evidence for the formation of the tetrahedral  $\alpha$ -amino alcohol intermediate.

A wide variety of experimental conditions have been described for the synthesis of imines *via* the Schiff condensation reaction. Schiff bases were predominantly prepared in alcohol solvents (methanol or ethanol), but could also be formed in water, chloroform, ether, DMSO, THF, toluene, and benzene, among others. Solvent-free syntheses have also been reported in the literature. Kinetic studies have been shown that imine

formation is pH dependent, and that pH has a significant effect on the rate-limiting step of the condensation process. Imine formation could be promoted by removal of water using a Dean-Stark apparatus or other dehydrating agents such as molecular sieves. Formation of the Schiff base may also be favoured by addition of a small excess of the amine substrate or a catalytic amount of acid (either a Brønsted or a Lewis acid). Typically, Schiff bases are purified by recrystallisation, although other techniques such as distillation or column chromatography may be employed.

Electronic and steric factors influence intimately the Schiff condensation reaction. Electron-donating substituents on the amine nitrogen, as well as electron-deficient carbonylic substrates, favour the nucleophilic addition; although, electron-donating substituents on the carbonyl atom increase the rate of the dehydration step. With regard to the steric factors, bulky substituents on the carbonylic substrate hinder nucleophilic attack. Hence, synthesis of ketimines demands harsher conditions than aldimines. Some alternative methodologies for the preparation of ketimines are also described.

Despite the simplicity of the Schiff condensation reaction, undesired side reactions may occur. These include aldolisation reactions (to form polymers), formation of unwanted double addition products, diimines, or cyclic compounds. However, the most likely side reaction is hydrolysis, which is acid- and base-catalysed. Electronic and steric factors play an important role in imine hydrolysis and some examples involving inductive and mesomeric effects are examined. In general, aromatic substituents on the imine nitrogen or carbon add to the stability of the Schiff base.

A wide variety of substrates are suitable for undergoing the Schiff condensation reaction (aliphatic and aromatic aldehydes and ketones). In the case of unstable carbonylic substrates, alternative use of a protected ketone or aldehyde is also feasible. As for the nucleophile, any kind of primary amine can be used. By contrast, the use of secondary or tertiary amines led to products of different nature (such as aminated, enamines or iminium salts), which are described in this chapter.



## CAPÍTULO 3

---

*Compuestos monometalados derivados  
de la (E)-N-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina*

## CHAPTER 3

*Monometallated compounds derived from  
(E)-N-benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine*





### 3.1. Introducción

Desde que Onoue y Moritani publicaran la síntesis de las primeras iminas *orto*-ciclopaladadas *endo* de cinco eslabones,<sup>[1]</sup> este tipo de compuestos ha captado la atención de los químicos experimentalistas por su aplicabilidad en campos tan diversos como la catálisis,<sup>[2–11]</sup> la medicina<sup>[6,12–17]</sup> y la ciencia de los materiales.<sup>[6,18–29]</sup> De hecho, las iminas son —junto con las aminas terciarias— los ligandos más estudiados en la reacción de ciclopaladación,<sup>[6]</sup> como atestigua el vastísimo número de contribuciones científicas destinadas a la síntesis de estos derivados.<sup>[30–71]</sup>

En la bibliografía también se han publicado numerosos estudios sobre la reactividad de iminas ciclopaladadas *endo* frente a bases de Lewis potencialmente bis(monodentadas),<sup>[47,50–52,59,62,64–68,72–83]</sup> entre los que destacan los trabajos de Vila y colaboradores.

En este capítulo se describe la síntesis de compuestos ciclopaladados *endo* de cinco eslabones derivados del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina,<sup>\*</sup> así como su reactividad frente a ligandos monodentados, quelantes o potencialmente bis(monodentados). La elección de la alquilarilimina se realizó en base a sus características estructurales, un sistema de esqueleto sencillo que presenta cierta similitud con las diiminas que se estudiarán en el Capítulo 4, a fin de procurar un modelo que facilite un mejor entendimiento del comportamiento de estos sistemas más complejos.

### 3.2. Síntesis y caracterización del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (1)

#### 3.2.1. Preparación de la (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (1)

La formación de la (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina, no descrita anteriormente en la bibliografía, se llevó a cabo por condensación de cantidades equimolares de benzaldehído y de la amina primaria 2-(2',6'-diclorofenil)etanamina,<sup>†</sup> a reflujo de etanol durante 5 horas. La evaporación del disolvente conduce a un aceite de tonalidad rosada; sin embargo, puede forzarse la precipitación del compuesto

---

<sup>\*</sup> Cuya fórmula estructural es (*E*)-PhCH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>†</sup> De fórmula estructural NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

refrigerando la muestra unas horas. El ligando, estable al aire, se obtuvo puro y con rendimiento prácticamente cuantitativo. Todos los intentos para obtener cristales aptos para difracción de rayos X condujeron a resinas.

### 3.2.2. Caracterización de la (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (1)

#### 3.2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

El rasgo más representativo de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las aldiminas aromáticas es la existencia de un singulete en torno a 8,0–9,0 ppm<sup>[84–94]</sup> debido al protón del grupo  $\text{CH}^7=\text{N}$ .\* En consonancia con los valores bibliográficos, el desplazamiento químico del protón imínico del ligando **1** se sitúa a 8,26 ppm.

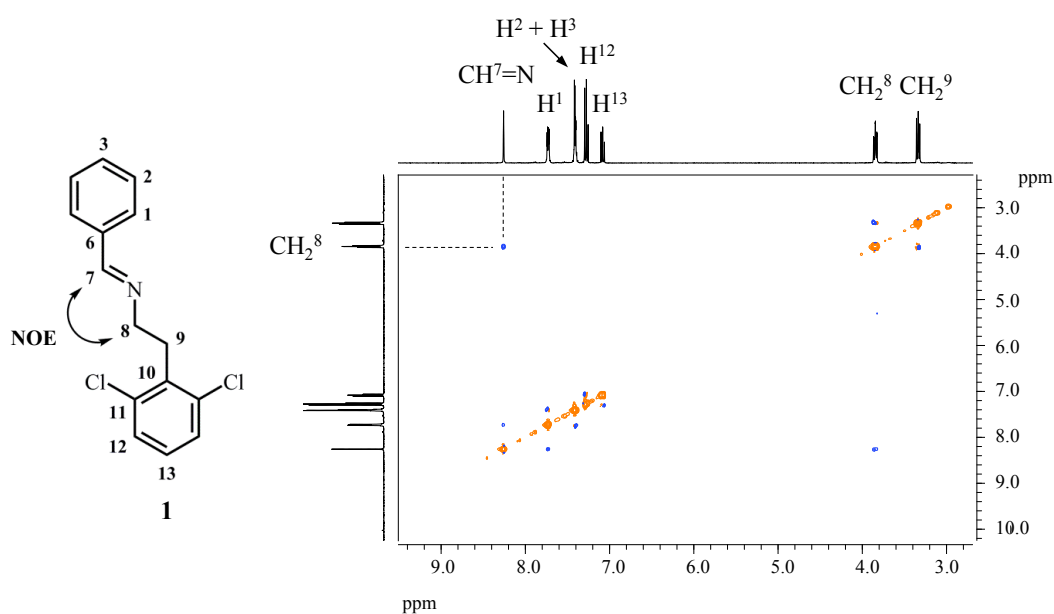
Los espectros de RMN bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  han permitido la asignación de los protones aromáticos. Destaca el fuerte efecto desapantallante del grupo  $\text{CH}^7=\text{N}$ , que desplaza los protones  $\text{H}^1$  a campos bajos, así como —ya en menor medida— el resto de los protones del anillo sustituido con el grupo imínico.

Se puede apreciar la equivalencia a temperatura ambiente de los protones de cada grupo metileno, al conducir éstos a multiplicidades sencillas (tripleto en el caso de los protones  $\text{CH}_2^9$ , y un tripleto de dobletes atribuible a los protones  $\text{CH}_2^8$  —esta última señal presenta un acoplamiento a cuatro enlaces con el protón imínico).

Es importante señalar que el espectro de RMN de protón muestra un único grupo de señales, lo que indica la existencia de un solo estereoisómero. El espectro NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ha permitido establecer la configuración *E* de la monoimina **1** en solución, pues se observa la existencia de una señal de correlación entre el protón imínico y los protones  $\text{CH}_2^8$  (**Figura 3.1**). Este resultado es consistente con la bibliografía,<sup>[95]</sup> donde se establece que, por lo general, tanto en estado sólido como en solución, las *N*-alquilaldiminas se disponen exclusivamente en su forma *E*.

En concordancia con los datos obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$ , el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  muestra la existencia de un solo isómero geométrico, donde destaca la resonancia del carbono metínico (un singulete a 161,7 ppm) cuyo valor está comprendido dentro del rango observado para otras iminas aromáticas (149–163 ppm).<sup>[51,53,59,70,89,90,94,96–99]</sup> La asignación completa de este espectro ha sido posible gracias a experimentos bidimensionales de heterocorrelación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC).

\* Véase la plantilla adjunta para la numeración de los átomos.



**Figura 3.1.** Vista parcial del espectro NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del compuesto **1**. La numeración de los átomos es arbitraria.

### 3.2.2.2. Espectrometría de masas

El espectro de masas de la monoimina **1** (MALDI en modo positivo, usando ácido 2,5-dihidroxibenzoico como matriz) condujo a un único fragmento correspondiente a la base de Schiff protonada,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Su distribución isotópica es característica de una muestra con dos átomos de cloro (100:64:10, aproximadamente).<sup>[90]</sup>

### 3.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

El espectro de infrarrojo revela una banda intensa y estrecha a  $1645\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$ . Conforme a la bibliografía,<sup>[90]</sup> este valor se ajusta a la absorción esperada para una imina de fórmula  $\text{RCH}=\text{NR}'$  que contiene un solo sustituyente (R o R') aromático.

También se observa la presencia de absorciones correspondientes a los grupos metileno (varias bandas de intensidad variable en la región comprendida entre  $2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[90]</sup> asignables a vibraciones de enlace, y bandas de intensidad media en el intervalo  $1440\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$  debidas a vibraciones de deformación).<sup>[90]</sup>

El espectro de infrarrojo presenta, a su vez, bandas correspondientes a la vibración de tensión  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$  en la región comprendida entre  $3030\text{--}3080\text{ cm}^{-1}$ , y absorciones debidas a los estiramientos  $\text{C}=\text{C}$  de los fragmentos aromáticos en el intervalo  $1575\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[90]</sup>

La vibración de tensión C–Cl se presenta como una banda aguda a  $1029\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con el rango previsto para los compuestos aromáticos clorados ( $1020\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[90]</sup> Estas bandas, sin embargo, no aportarán ninguna utilidad analítica a la discusión de esta memoria.

Por otro lado, y al igual que la mayoría de las *N*-alquilaldiminas descritas en la bibliografía,<sup>[95]</sup> cabe esperar que la imina adopte una configuración *E* en estado sólido. El espectro de infrarrojo revela un único juego de señales, lo que se ajusta a la existencia de un solo estereoisómero en estado sólido. La coexistencia de ambos isómeros geométricos hubiera conducido a un espectro más complejo, pues suele presentar desdoblamiento de ciertas señales o la aparición de bandas acodadas, como ocurre en determinados casos recogidos en la bibliografía.<sup>[100]</sup>

#### 3.2.2.4. Análisis elemental

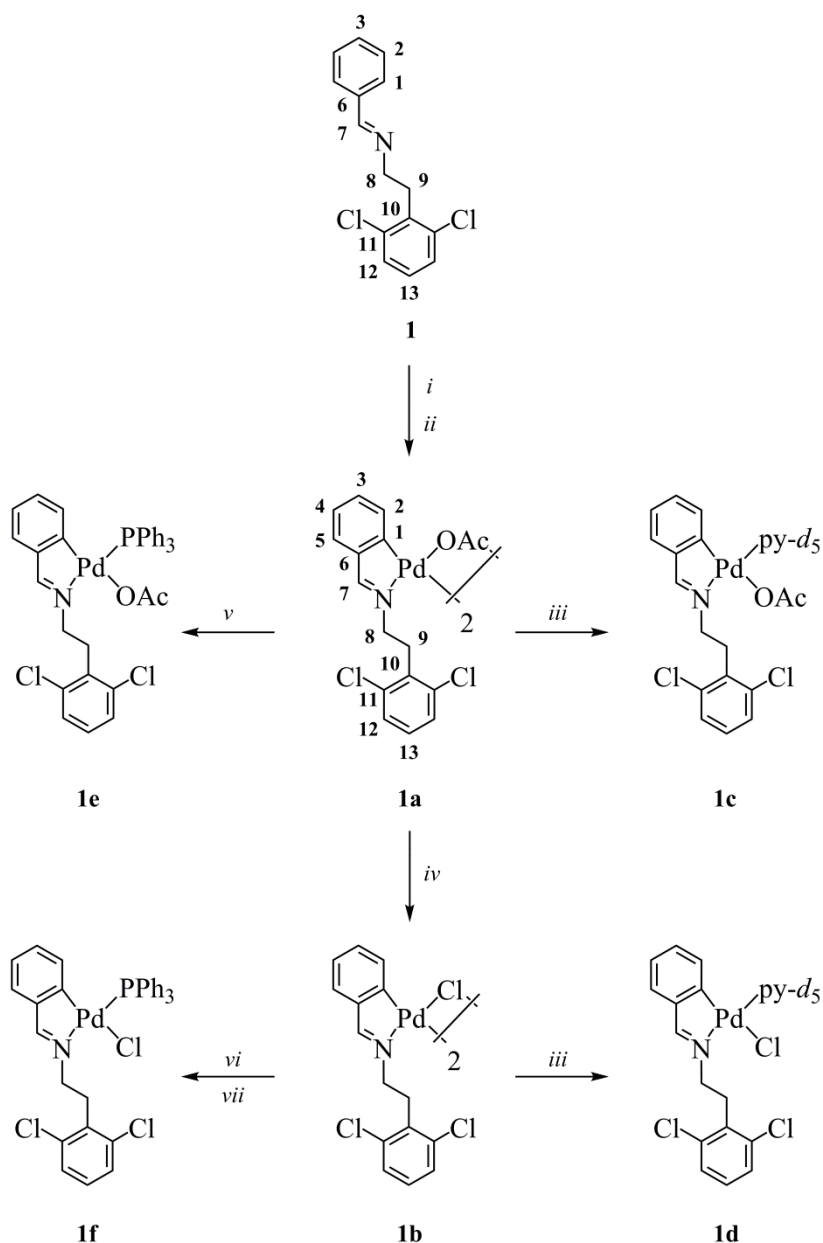
El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de una muestra del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (**1**) es consistente con los valores esperados, lo que demuestra el alto grado de pureza obtenido mediante este método de síntesis.

### 3.3. Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados de la (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (1a–1f)

En este apartado se tratará la síntesis y caracterización de los compuestos monometalados derivados del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina representados en la **Figura 3.2**.

#### 3.3.1. Preparación de los compuestos monometalados 1a–1f

La reacción de ciclopaladación del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (**1**) con acetato de paladio(II) en relación molar 1:1 conduce, por activación de un enlace  $\sigma(\text{C}_{sp^2}\text{--H})$ , al compuesto *orto*-ciclometalado **1a** (**Figura 3.2**), que contiene un metalaciclo de cinco eslabones con estructura endocíclica. La reacción de ciclometalación se realizó en ácido acético glacial a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno. Tras cinco horas de agitación, en las que se apreció la aparición de pequeñas cantidades de paladio metálico, la mezcla se concentró a sequedad y se purificó por cromatografía en columna. Al ser extremadamente soluble en los disolventes convencionales, el



**Figura 3.2.** Esquema de reacción de los compuestos monometalados **1a–1f**. \* Condiciones de reacción: *i)* Pd(OAc)<sub>2</sub> en relación molar Pd(OAc)<sub>2</sub>/monoimina **1** = 1, CH<sub>3</sub>COOH, 60 °C, 5 h, N<sub>2</sub>. *ii)* Cromatografía en columna [SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>:MeOH (100:1 → 100:4, v/v)]. *iii)* Exceso de py-*d*<sub>5</sub>, CDCl<sub>3</sub>, T. amb. (preparación *in situ*). *iv)* Exceso de LiCl, acetona, T. amb., 24 h. *v)* PPh<sub>3</sub> en relación molar PPh<sub>3</sub>/**1a** = 2, acetona, T. amb., 2 h. *vi)* PPh<sub>3</sub> en relación molar PPh<sub>3</sub>/**1b** = 2, acetona, T. amb., 48 h. *vii)* Cromatografía en columna [SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>:MeOH (100:0,5 → 100:2 → 100:5, v/v)].

producto se precipitó en frío con la mínima cantidad de dietiléter. Se obtuvo un sólido puro, estable al aire y de color amarillo intenso, con un rendimiento del 80 %. Tiempos

\* La numeración de los átomos es arbitraria.

más prolongados de reacción (entre 6 y 8 horas) no condujeron a una mejora en el rendimiento del complejo **1a**.

A fin de obtener el compuesto puente acetato puro es importante eliminar eficazmente el ácido acético del crudo de reacción antes de proceder a la purificación por columna. La adición de un pequeño volumen de etanol y posterior concentración a presión reducida es una alternativa muy efectiva, pues el alcohol establece enlaces de hidrógeno con el grupo carboxilo, lo que facilita la eliminación del ácido acético. Sin este tratamiento previo para eliminar los restos de ácido presentes en el crudo de reacción, la purificación por columna conducía a una mezcla de productos ciclotmetalados: el puente acetato deseado (**1a**) y el derivado puente cloruro correspondiente (**1b**), en proporción 1:1. La sustitución parcial del acetato puente por el ligando cloruro, favorecida en medio ácido, viene dada por la presencia de trazas de aniones cloruro en el disolvente y en los preparados de sílica gel para columnas cromatográficas. Estos problemas en la purificación se han documentado con anterioridad para compuestos ciclopaladados puente acetato derivados de *N*-bencilidenaminas.<sup>[37]</sup>

Tal como se detalla en la **Figura 3.2**, la acción de un exceso de cloruro de litio en condiciones suaves de temperatura sobre una solución del compuesto ciclopaladado puente acetato **1a** en acetona conduce al derivado **1b**, de fórmula general  $[\{\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ . La sustitución del acetato puente por el puente cloruro transcurre fácilmente, conforme al principio HSAB\* enunciado por R. G. Pearson,<sup>[101-105]</sup> que predice que el centro de paladio(II) presenta mayor afinidad por el ligando cloruro que por el oxígeno del ligando acetato. A fin de eliminar el exceso de sales líticas, una suspensión del compuesto resultante **1b** en agua se mantiene en agitación vigorosa durante toda la noche. Pasado este tiempo se filtra y se lava exhaustivamente con pequeñas porciones de agua desionizada. La muestra se transvasa con acetona a un balón, se evapora el disolvente y se precipita con dietiléter. Se obtiene un sólido amarillo pálido, estable al aire, con rendimiento elevado (88 %). Como es habitual, el complejo puente cloruro es marcadamente menos soluble que su análogo puente acetato, lo que limita su purificación.

---

\* *Teoría de ácidos y bases duros y blandos* (ABDB), aunque conocida ampliamente por sus siglas en inglés (HSAB).

Por otro lado, es sabido que en presencia de una base de Lewis monodentada los complejos dinucleares  $[\{Pd(C\hat{N})(\mu-X)\}_2]$  ( $X = \text{halógeno, OAc}$ ) conducen a especies mononucleares de fórmula general  $[Pd(C\hat{N})L(X)]^*$  muy solubles y fáciles de caracterizar.<sup>[31,36,107,108]</sup> De acuerdo con la bibliografía, el proceso de escisión del puente en los compuestos ciclopaladados derivados de ligandos *N*-dadores presenta, en la mayoría de los casos, una gran selectividad frente a la reacción con monofosfanos, monopiridinas y monoaminas.<sup>[35,39,40,42,51,109–114]</sup> Precisamente a raíz de esta elevada selectividad, los compuestos ciclopaladados ópticamente puros procedentes de ligandos *N*-dadores se han convertido en importantes agentes de resolución de fosfanos quirales<sup>[39,115–123]</sup> y han sido útiles en la determinación por RMN de la pureza óptica de fosfanos y  $\alpha$ -aminoácidos ópticamente activos.<sup>[34,124,125]</sup>

Tal como detalla la **Figura 3.2**, los derivados **1c** y **1d** se prepararon *in situ*, a escala de tubo de RMN, por adición de un exceso de piridina deuterada sobre una disolución del precursor dinuclear correspondiente (**1a** o **1b**) en cloroformo deuterado. A pesar del exceso de ligando (cuya relación aproximada respecto al complejo puente es de 25:1), los compuestos resultantes mantienen el metalacilo. Salvo error u omisión, la bibliografía recoge únicamente un ejemplo donde la adición de un exceso de piridina a temperatura ambiente produce la rotura del enlace Pd–N y la consecuente formación del complejo mononuclear *trans*- $[Pd(C\hat{N})(py)_2X]$ , y corresponde al caso particular de un metalacilo de ocho eslabones, cuyo tamaño es responsable del carácter marcadamente lábil del enlace Pd–N.<sup>[126]</sup> Los estudios de Minakawa *et al.* dan constancia de la dificultad coordinativa de la piridina para producir la apertura de un metalacilo.<sup>[127]</sup> Pese a que los ensayos de Minakawa y colaboradores se refieren a un compuesto ciclopaladado  $[C,N,N]$ , tratado con un amplísimo abanico de ligandos monodentados, es interesante advertir que la constante de equilibrio para la reacción de formación de un complejo del tipo *trans*- $[Pd(Cl)(L)_2(N\hat{C}\hat{N})]$  a partir del compuesto ciclopaladado tridentado  $[Pd(Cl)(N\hat{C}\hat{N})]$  es nueve órdenes de magnitud más pequeña en el caso de la piridina ( $L = py$ ) que en el del trifenilfosfano ( $L = PPh_3$ ).<sup>[127]</sup>

Por otra parte, cabe señalar que los complejos **1c** y **1d** incorporan en la esfera de coordinación del metal el ligando piridina en posición *trans* al nitrógeno imínico.

\* Pese a que el lector estará más familiarizado con la fórmula  $[Pd(C\hat{N})X(L)]$ , en esta tesis se respetará la última normativa de la IUPAC (2005),<sup>[106]</sup> donde se adopta un nuevo criterio para la nomenclatura de los complejos que se basa en ordenar los ligandos por estricto orden alfabético de símbolo, independientemente de su naturaleza aniónica, neutra o catiónica.



Por añadidura, también se prepararon los derivados mononucleares con trifenilfosfano (**1e** y **1f**) a partir de los complejos  $[\{\text{Pd}(\widehat{\text{C}}\text{N})(\mu\text{-X})\}_2]$  ( $\text{X} = \text{OAc}$  o  $\text{Cl}$ ) (**Figura 3.2**). Los compuestos resultantes mantienen el paladaciclo e incorporan el ligando fosfano en posición *trans* al nitrógeno imínico, conforme al efecto antisimbiótico.<sup>[128–131]\*</sup> Debido a la coordinación preferente del centro de paladio(II) al átomo de fósforo, como predice el modelo de Pearson,<sup>[101–105]</sup> la escisión del puente se produce en condiciones muy suaves de reacción. Tiene lugar a temperatura ambiente y precisa de tiempos de reacción relativamente cortos (cerca de una hora). En este caso particular, la preparación del derivado **1f** requirió tiempos de reacción más prolongados debido a la escasa solubilidad del compuesto puente cloruro en acetona. Ambos derivados, de color amarillo muy pálido, se obtuvieron puros y con altos rendimientos.

A diferencia de la estabilidad que presenta el metalaciclo en los compuestos del tipo  $[\text{Pd}(\widehat{\text{C}}\text{N})\text{L}(\text{X})]$  frente a un exceso de piridina, la adición de un exceso de un ligando *P*-dador puede producir la rotura del enlace  $\text{Pd-N}$ <sup>[30–33,36,69,113,143–147]</sup> como consecuencia de la mayor basicidad del átomo de fósforo en relación con el nitrógeno piridínico. El éxito en la formación del complejo metalado  $[\text{Pd}(\widehat{\text{C}}\text{N})(\text{PR}_3)_2\text{X}]$  depende estrechamente de la basicidad del nitrógeno<sup>[32,33,36]</sup> y del carácter nucleófilo del fosfano,<sup>[30–33]</sup> donde éste

---

\* En la década de los setenta, algunos autores advirtieron que, en los complejos formados por metales de clase *b* (*i. e.*, ácidos blandos), una base de Lewis de carácter blando se coordina preferentemente *trans* a una base dura.<sup>[130,132]</sup> En 1973, R. G. Pearson escribió textualmente: «*two soft ligands in mutual trans position will have a destabilising effect on each other when attached to class b metal atoms*»<sup>[130]</sup> (dos ligandos blandos en posición *trans* experimentarán un efecto desestabilizante sobre el otro al coordinarse a átomos metálicos de clase *b*). Este comportamiento, que se conoce como antisimbiosis o efecto antisimbiótico, se ha descrito de manera cualitativa en un gran número de documentos científicos y ha sido útil para justificar la isomería geométrica de los complejos metálicos<sup>[129,133]</sup> y algunos casos de isomería de enlace.<sup>[130,132–134]</sup> Un par de décadas más tarde, basándose en el efecto antisimbiótico, J. Vicente y colaboradores establecieron una secuencia de efectos desestabilizantes para ligandos dispuestos en posición *trans*:  $\text{Ar}/\text{Ar}' > \text{Ar}/\text{PR}_3 > \text{PR}_3/\text{PR}'_3$ .<sup>[131]</sup> Es decir, la disposición en *trans* del par de ligandos  $\text{Ar}/\text{Ar}'$  presenta mayor desestabilización que la pareja  $\text{Ar}/\text{PR}_3$ , y ésta es aún mayor que la que provoca el par  $\text{PR}_3/\text{PR}'_3$ . Este fenómeno, acuñado por los mismos autores con el término «*transfobia*»,<sup>[131]</sup> encuentra respaldo en los datos experimentales, como por ejemplo en la obtención preferente del compuesto *cis*- $[\text{Pd}(\text{Ar})(\text{Ar}')(\text{PPh}_3)_2]$ ,<sup>[131]</sup> o bien en la dificultad de preparar el complejo *cis*- $[\text{Pd}(\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ .<sup>[131]</sup> El término *transfobia* se ha utilizado ampliamente en la bibliografía,<sup>[75,135–142]</sup> aunque puede considerarse un caso particular de antisimbiosis. El efecto antisimbiótico se tratará con más detalle en el Apartado 5.4 del Capítulo 5.

compite con la estabilidad adicional que confiere la quelación del ligando [C,N]. De hecho, la bibliografía reúne algunos ejemplos donde la acción de un exceso de trifenilfosfano produce la apertura del metalacido en derivados ciclopaladados procedentes de la N-bencilidenanilina,<sup>[1,33,36,145]</sup> mientras que los derivados de la N-bencilidenbencilamina —que contienen un nitrógeno más básico— mantienen inalterado el paladacido.<sup>[30,32,33,36]</sup> Asimismo, pueden consultarse algunos casos interesantes que ponen de manifiesto la importancia de otros factores como la estabilidad del metalacido (por comparación de complejos ciclopaladados constituidos por ciclos de 5 y 6 eslabones,<sup>[113]</sup> o por comparación de complejos *endo* y *exo*).<sup>[32]</sup> Teniendo presente estos precedentes bibliográficos, para la preparación de los complejos **1e** y **1f** se empleó la cantidad estequiométrica de trifenilfosfano. No obstante, el átomo de nitrógeno del ligando [C,N] es bastante básico gracias al fragmento CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), por lo que es posible que no se precise tal rigor estequiométrico, pues otros derivados análogos\* han requerido fosfanos más básicos para romper el enlace Pd–N.<sup>[30–32]</sup> Cabe indicar que en la síntesis de los complejos **1e** y **1f** no se ha observado la formación del producto [Pd(C<sup>∧</sup>N)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X].

### 3.3.2. Caracterización de los compuestos monometalados 1a–1f

#### 3.3.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear es una herramienta esencial para la caracterización de los compuestos ciclometalados en solución, pues permite constatar fácilmente la coordinación del heteroátomo dador al centro metálico, la formación del derivado *orto*-ciclopaladado y permite, a su vez, elucidar su estereoquímica.

El rasgo más representativo del espectro de RMN de protón del compuesto puente acetato **1a** en cloroformo deuterado es el apantallamiento de la señal del protón metínico en comparación con la correspondiente a la base de Schiff libre. De conformidad con la naturaleza endocíclica del complejo,<sup>†</sup> este notable desplazamiento hacia campos mayores

---

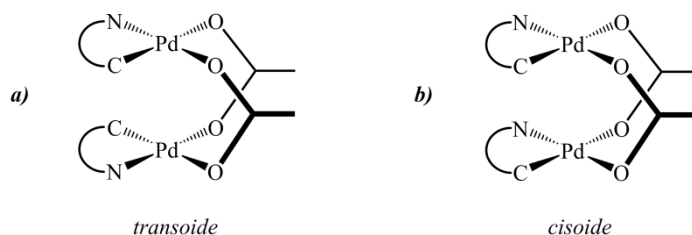
\* Tales como algunos compuestos ciclopaladados endocíclicos de cinco eslabones derivados de la N-bencilidenbencilamina y de la N-benciliden-2-feniletilamina.

† En los complejos ciclopaladados la posición de la señal del protón metínico resulta útil a nivel estructural, pues en los derivados endocíclicos experimenta un apantallamiento respecto a la imina libre (entre 0,3–1,3 ppm, según el derivado).<sup>[32,33,73]</sup> Sin embargo, los metalaciclos *exo* exhiben un notable desapantallamiento de la señal del protón metínico si la imina adopta la forma *Z*, mientras que si se trata de la configuración *E* del complejo *exo* esta señal apenas se ve afectada.<sup>[32,33,35]</sup>

( $|\Delta\delta| = 1,14$  ppm) pone de manifiesto la coordinación del nitrógeno imínico al centro de paladio.<sup>[47,51,58,111,148]</sup> La activación C–H, que conduce a la formación del metalaciclo, se constata a su vez por la variación en la integración de las señales de la zona aromática. De no ser por el solapamiento que experimentan las señales de los protones implicados, el cambio en la multiplicidad y en el número de señales también sería indicativo de la pérdida de simetría del anillo fenílico tras la metalación.

El modo de coordinación del ligando acetato puede deducirse a partir del singulete situado a 2,20 ppm, atribuible a la resonancia de los protones metílicos. Según la bibliografía, la señal de los metilos situada en el intervalo 2,00–2,30 ppm indica una coordinación puente del grupo acetato entre dos centros de paladio(II).<sup>[42,51,57,111,149]</sup>

Es de notar que la coordinación  $\mu$ -acetato- $\kappa O:\kappa O'$  puede dar lugar a dos isómeros geométricos (*cisoides* y *transoides*), representados en la **Figura 3.3**. Ambos isómeros configuracionales adoptan, tanto en estado sólido<sup>[47,51,57,60,71,111,150,151]</sup> como en solución,<sup>[150,152–154]</sup> la conformación plegada característica de los complejos ciclometalados con acetatos puente (también conocida como estructura de «libro abierto»).\* La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón permite una rápida identificación del isómero geométrico obtenido, pues la disposición *trans* de un complejo ciclometalado dinuclear presenta los dos grupos carboxilato equivalentes (simetría  $C_2$ ); en cambio, el isómero *cis* posee metilos no equivalentes debido a la simetría  $C_s$  del compuesto.<sup>[51,152,159]</sup>



**Figura 3.3.** Estructura plegada de los isómeros configuracionales de los complejos ciclometalados  $[C,N]$  dinucleares con ligandos acetato puente: a) isómero *transoide*, y b) isómero *cisoide*.

\* Algunos autores emplearon inicialmente la expresión «tipo bote» para referirse a la estructura plegada de los complejos ciclometalados con acetatos puente.<sup>[154,155]</sup> No obstante, al tiempo se consagró ampliamente la denominación «libro abierto» (*open-book conformation*). Otros autores se refieren a ella como «forma de mariposa» (*butterfly-shaped*).<sup>[21]</sup> En alguna ocasión también se utilizó la expresión «estructura de cesta» (*basket structure*),<sup>[156–158]</sup> mucho menos intuitiva que las anteriores, y, quizás por ello, apenas utilizada.

La equivalencia de los protones metílicos en el espectro de RMN de protón del complejo **1a** (singulete a 2,20 ppm) junto con la naturaleza diastereotópica de los grupos metileno de la cadena N-CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-CH<sub>2</sub><sup>9</sup> son consistentes con una estructura dinuclear plegada y en disposición *trans*. En la práctica, ésta es la estructura adoptada en mayor extensión por los compuestos ciclopaladados [C,N] con ligandos acetato puente, tanto en solución como en estado sólido.<sup>[47,57,60,71,150,151,160-163]\*</sup> Pese a ello, la bibliografía reúne algún caso donde coexisten los dos isómeros geométricos en solución<sup>[51,164]</sup> y recoge, a su vez, otros ejemplos donde se observa únicamente el compuesto ciclopaladado con configuración *cis*.<sup>[111,149,159,165]</sup> Asimismo, se han publicado diversos artículos en los que se ha aislado cristalográficamente el isómero *cis*.<sup>[51,111,159,165-168]</sup>

De acuerdo con la estructura propuesta para el complejo **1a**, el espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H muestra un único sistema de señales, lo que se ajusta a la presencia de un solo estereoisómero.<sup>†</sup> La disposición *trans* del complejo conduce a dos únicos singuletes atribuibles al grupo acetato (correspondientes al carbono del grupo carboxilato, a 181,3 ppm, y al carbono metílico, localizado a 24,6 ppm). Por otro lado, la existencia del enlace σ(Pd-N) se pone de manifiesto al observarse un desplazamiento de la señal del carbono imínico a campos bajos con relación a su posición en el espectro del ligando libre ( $|\Delta\delta| = 10,6$  ppm). Paralelamente, la formación del compuesto *orto*-ciclopaladado va acompañada de la pérdida de intensidad de la resonancia atribuible al carbono metalado (C<sup>1</sup>) y de un notorio desapantallamiento de esta señal respecto al carbono C<sup>1</sup> de la base de Schiff libre ( $|\Delta\delta| = 27,2$  ppm).

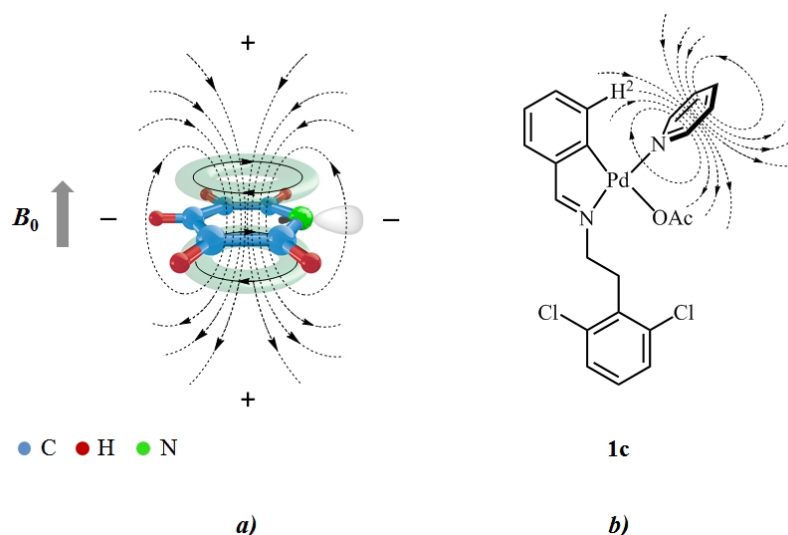
Un análisis suplementario del compuesto ciclopaladado puente acetato es la preparación *in situ*, a escala de tubo de RMN, del derivado mononuclear de fórmula general [Pd(C<sup>∧</sup>N)(O<sub>2</sub>CMe)(py-*d*<sub>5</sub>)] (**1c**). La adición de piridina deuterada sobre una disolución

---

\* Las referencias 51 y 159 remiten a un amplísimo número de citas bibliográficas que contienen datos cristalográficos de isómeros configuracionales *trans* de compuestos ciclopaladados con puentes acetato.

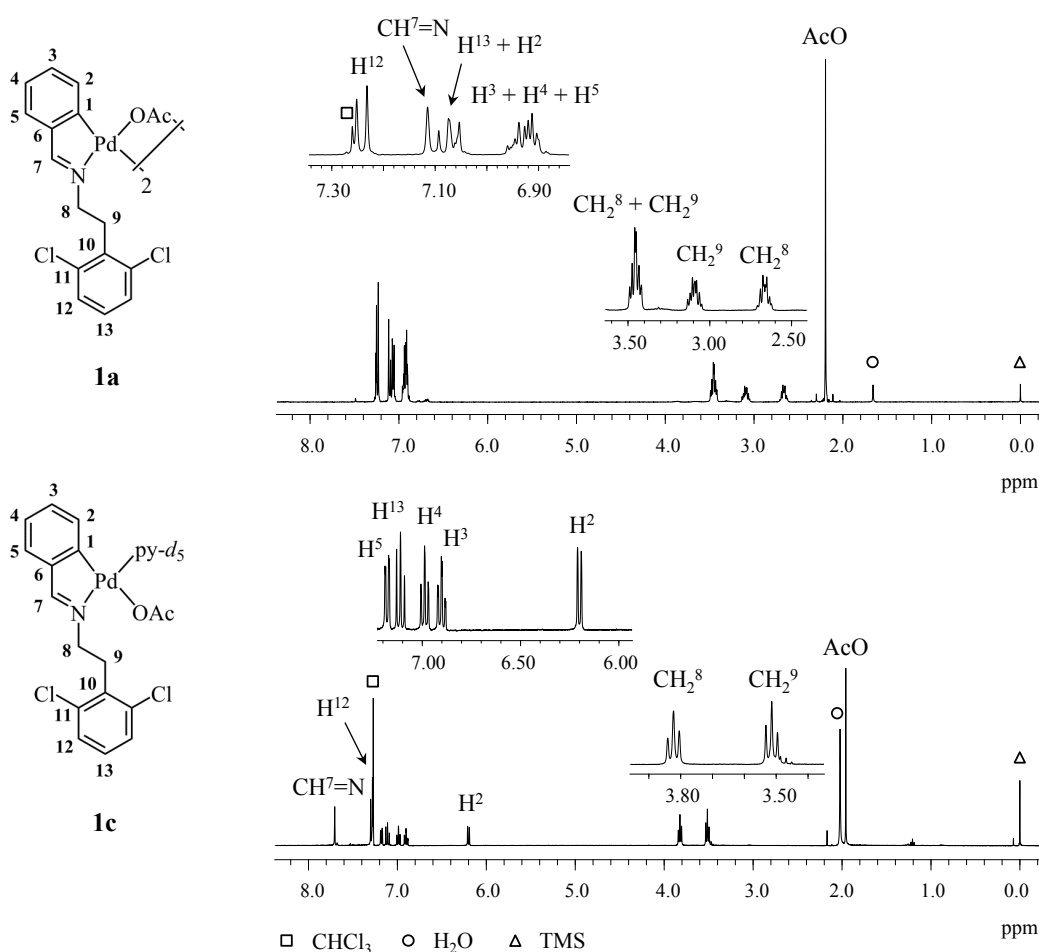
† La equivalencia de los grupos acetato puede ir ligada a una disposición *trans* del complejo o bien a un rápido intercambio de los isómeros *cisoides/transoides* en la escala de tiempo de medida de la resonancia magnética nuclear.<sup>[169]</sup> Si bien la bibliografía recoge diversas publicaciones donde se observan ambos isómeros configuracionales a temperatura ambiente,<sup>[51,164]</sup> Balavoine *et al.* documentaron el intercambio rápido a temperatura ambiente de los isómeros *cisoides* y *transoides* de una oxazolona ciclometalada.<sup>[170]</sup>

del complejo puente acetato **1a** en cloroformo deuterado es una alternativa rápida y eficaz para comprobar que la reacción de ciclometalación ha tenido lugar: la coordinación de la piridina *trans* al nitrógeno provoca un notable efecto apantallante sobre el fenilo metalado, que es especialmente acusado para el protón aromático en *orto* al carbono metalado (**Figura 3.4**).<sup>[107,113,123,171]</sup> El efecto de la anisotropía magnética del sistema  $\pi$  de la piridina sobre el fenilo metalado queda patente en la **Figura 3.5**, al comparar el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1c** con el de su precursor puente acetato. El análisis del espectro de protón del compuesto **1c** permite constatar la obtención de un complejo mononuclear *orto*-ciclopaladado con un grupo acetato terminal, cuya señal aparece a 1,96 ppm y se encuentra en consonancia con la de otros compuestos ciclometalados que presentan grupos acetato con coordinación unidentada en posición *cis* a un ligando piridina (*ca.* 1,90–2,00 ppm).<sup>[42,114,172,173]</sup>



**Figura 3.4.** *a)* Corriente de anillo originada en la piridina tras aplicar un campo magnético  $B_0$  (línea continua). La corriente anular aromática induce un campo magnético local alrededor de la molécula (línea discontinua), reforzando en la periferia del anillo el campo magnético aplicado (se indica con el signo  $-$ ) y debilitándolo tanto en su interior como por encima y por debajo del plano de la molécula (signo  $+$ ), y *b)* Efecto apantallante de la piridina sobre el protón  $\text{H}^2$  del fenilo metalado del compuesto **1c**.

Gracias al efecto de la corriente de electrones  $\pi$  de la piridina sobre el fenilo paladado, la interpretación de la zona aromática del espectro de protón del complejo con piridina (**1c**) es mucho más sencilla que la del compuesto puente acetato (donde los protones aparecían parcial o totalmente solapados). Esto permite el análisis de la



**Figura 3.5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del complejo puente acetato **1a** (arriba) y del derivado mononuclear **1c** (abajo). Nótese el marcado efecto apantallante que experimenta el protón adyacente al carbono metalado ( $\text{H}^2$ ) en el complejo **1c** debido a la coordinación de la piridina al centro metálico, que corrobora la disposición *cis* de la piridina respecto al carbono  $\text{C}^1$ .

multiplicidad de los distintos protones del anillo bencilideno y confirma la pérdida de simetría del fenilo tras la metalación. De los datos espectroscópicos de RMN de protón del complejo **1c** (véase *Experimental*, Capítulo 8), registrados en un espectrómetro de 400 MHz, puede observarse la constante de acoplamiento protón-protón a cuatro enlaces de distancia entre los protones  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^5$  ( $^4J_{\text{H}^3/\text{H}^5}$ ), mientras que no se aprecia el acoplamiento a largo alcance entre el grupo metileno  $\text{CH}_2^8$  y el protón metínico ( $^4J_{\text{CH}_2^8/\text{CH}^7=\text{N}}$ ). Si bien los acoplamientos a larga distancia ( $^nJ_{\text{HH}}$ ,  $n \geq 4$ ) son en general de magnitud reducida<sup>[174]</sup> y no suelen observarse (ya que toman un valor por debajo de la resolución espectral), hay que tener presente que pueden detectarse en determinadas situaciones.<sup>[175]</sup> Uno de los casos típicos es el de los protones aromáticos en *meta* ( $\text{H}^3$  y  $\text{H}^5$ ), donde la

transmisión del acoplamiento a través del sistema de enlaces  $\sigma$  se ve favorecida por la planaridad del sistema y por la disposición en zigzag de los enlaces C–H y C–C en la cadena  $H^5-C^5-C^4-C^3-H^3$ .<sup>[175]</sup>

El derivado **1c** también se caracterizó por resonancia magnética nuclear de carbono-13, que revela de manera inequívoca la coordinación del carbono  $C^1$  al centro metálico ( $|\Delta\delta| = 28,4$  ppm respecto al  $C^1$  del ligando libre). Por otro lado, el desapantallamiento de la señal del carbono imínico con relación al ligando ( $|\Delta\delta| = 13,3$  ppm) es indicativo de la existencia del enlace Pd–N. Las resonancias de los átomos de carbono se han asignado mediante experimentos de heterocorrelación  $^1H$ - $^{13}C$  (HSQC y HMBC). Cabe señalar que no ha sido posible observar las resonancias correspondientes a los carbonos de la piridina- $d_5$  debido al rápido intercambio entre la piridina deuterada coordinada y la piridina libre. En la bibliografía ya se han descritos otros procesos dinámicos análogos en sistemas relacionados por adición de un exceso del ligando entrante.<sup>[113]</sup>

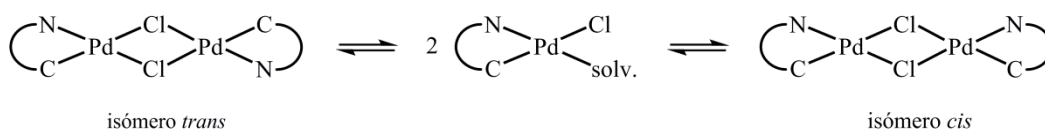
La caracterización por RMN de protón del complejo puente cloruro **1b** en cloroformo deuterado a 298 K condujo a dos sistemas de señales, que cabría esperar que se tratara de los estereoisómeros *cis* y *trans* representados en la **Figura 3.6**. Debido a las propiedades no coordinativas del cloroformo deuterado, se desestima la posibilidad de que este segundo sistema se deba a la presencia de especies mononucleares solvatadas en solución. De hecho, se asume que por lo general los compuestos ciclometalados puente haluro mantienen su estructura dinuclear una vez disueltos en benceno, cloroformo o acetona.<sup>\*[35]</sup> *A priori*, tampoco hay ningún indicativo de que el complejo **1b** pueda conducir a isómeros conformacionales por problemas de libre rotación. Anteriormente en la bibliografía se han descrito diversos ejemplos en solución de complejos ciclometalados puente cloruro que consisten en una mezcla de los isómeros geométricos *cis* y *trans*,<sup>[42,177-179]</sup> aunque en la mayoría de los casos se ha observado únicamente el complejo con disposición *trans*.<sup>[20,35,73]</sup> Sin embargo, es interesante resaltar la aportación de S. B. Wild y colaboradores,<sup>[180]</sup> que incluye un estudio por resonancia magnética nuclear de la interconversión *cis/trans* que experimenta un compuesto ciclometalado puente cloruro a través de solvatocomplejos (véase la **Figura 3.7**).

---

\* Aun así, en la bibliografía se ha documentado algún caso donde se propone la formación de un compuesto mononuclear solvatado al disolver en acetona deuterada el complejo ciclopaladado dinuclear puente bromuro derivado de la (1-feniletil)amina racémica.<sup>[176]</sup>



**Figura 3.6.** Isómeros geométricos *cis* y *trans* de los compuestos ciclopaladados [C,N] con ligandos cloruro puente. A diferencia de los complejos ciclometalados con acetatos puente, los homólogos puente haluro presentan, por lo general, una estructura plana.<sup>[42,177]</sup>



solv.  $\equiv$  cloroformo o diclorometano

**Figura 3.7.** Equilibrio dinámico entre los isómeros *trans* y *cis* de los compuestos ciclopaladados puente cloruro, descrito por S. B. Wild y colaboradores.<sup>[180]</sup>

En suma, parece razonable plantear que los dos sistemas de señales puedan deberse a estos dos estereoisómeros. Conforme al equilibrio dinámico que plantea S. B. Wild,<sup>[180]</sup> el espectro de protón del complejo **1b** presenta señales ligeramente anchas a temperatura ambiente, donde destaca la duplicidad de la resonancia debida al protón imínico (en relación 0,56:0,44) y la isocronía de los protones metilénicos CH<sub>2</sub><sup>8</sup>, por un lado, y de los CH<sub>2</sub><sup>9</sup>, por otro. Esto último es consistente con la estructura plana característica de los complejos ciclopaladados dinucleares con cloruros puente,<sup>[42,177]</sup> en contraposición a la naturaleza diastereotópica observada en los protones metilénicos de su precursor puente acetato.

La moderada solubilidad del complejo dinuclear **1b** en los disolventes deuterados convencionales impidió registrar el espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H},\* dado que la baja abundancia del carbono-13 hace necesarias muestras muy concentradas y tiempos de medida largos.

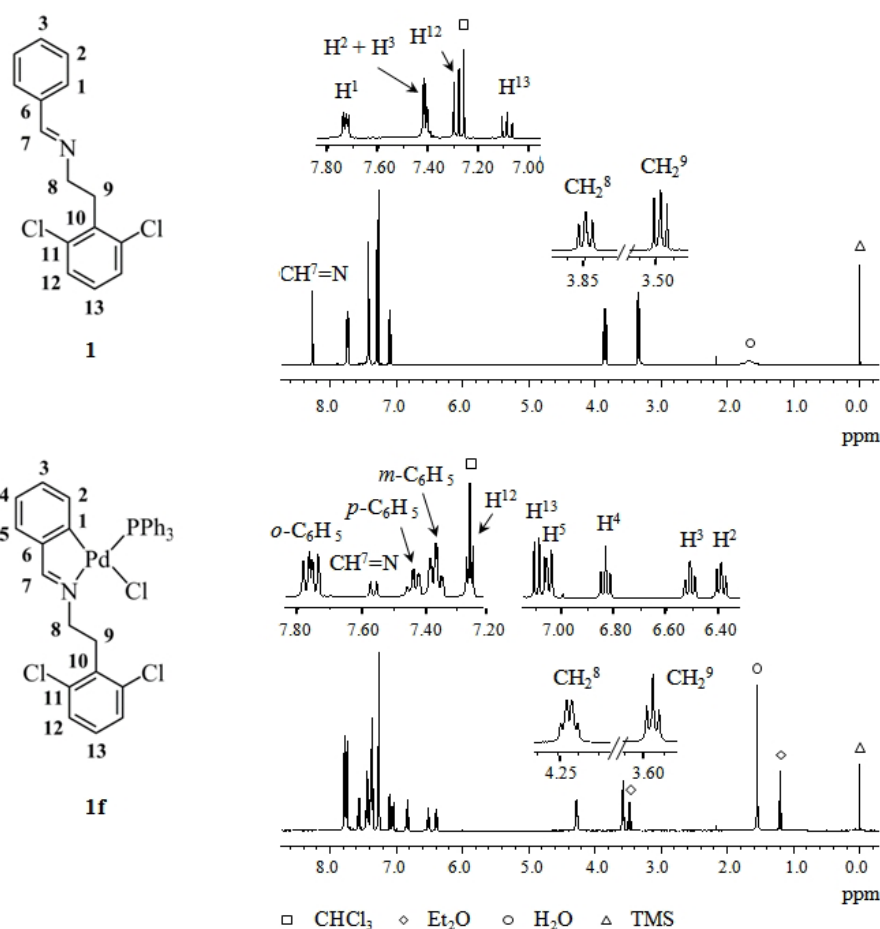
\* La baja solubilidad de los compuestos ciclopaladados puente cloruro respecto a sus homólogos puente acetato es una condición habitual,<sup>[107,181]</sup> que limita la caracterización de estos productos por resonancia magnética nuclear (principalmente de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}) e impide, en la gran mayoría de los casos, su purificación mediante cromatografía en columna.



La reacción de escisión del complejo puente cloruro **1b** para obtener *in situ* el derivado de fórmula general  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{Cl})(\text{py}-d_5)]$  (**1d**) dio lugar a un espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muy informativo. En primer lugar, cabe señalar la notable simplificación del espectro del derivado con piridina al no contar con las alternativas isoméricas de su precursor. En segundo lugar, y de acuerdo con los datos bibliográficos,<sup>[32,51,58,59,70,97,111,148,182]</sup> la coordinación del nitrógeno del grupo  $\text{CH}^7=\text{N}$  al centro metálico causa un desplazamiento del protón metínico hacia frecuencias más bajas ( $|\Delta\delta| = 0,83$  ppm respecto al protón imínico de la aldimina libre, **1**). La existencia del enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}^1)$  se pone de manifiesto por el efecto apantallante de la piridina deuterada, coordinada en *trans* al nitrógeno imínico, sobre los protones del fenilo metalado. De no permanecer inalterado el metalacilo al añadir un exceso de piridina deuterada, los protones aromáticos  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  no se verían afectados por el sistema  $\pi$  del ligando heterocíclico, tal como ocurre en el compuesto de fórmula  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{Cl})(\text{py})_2]$   $\{\text{C}^{\wedge}\text{N} = (\text{MeO}_2\text{CC}=\text{CCO}_2\text{Me})-2-(2'-\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_4-\kappa\text{C}\}$  descrito por J. Dupont *et al.*<sup>[126]</sup> La prevalencia del fragmento *orto*-ciclometalado en presencia de un exceso de piridina demuestra la notable estabilidad del enlace Pd-N.

En consonancia con el espectro de protón, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  del complejo mononuclear **1d** mostró un único sistema de señales. El desapantallamiento que experimentan las señales del carbono metalado,  $\text{C}^1$ , y del carbono imínico respecto a sus homólogas en el ligando **1** ( $|\Delta\delta| = 30,1$  ppm y  $13,3$  ppm, respectivamente) corroboran la *orto*-ciclopaladación. Al igual que en el compuesto **1c**, no ha sido posible observar las resonancias de los carbonos de la piridina- $d_5$  debido al rápido intercambio entre la piridina deuterada coordinada y la piridina libre.

Por otro lado, el rasgo más singular del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados con trifenilfosfano **1e** y **1f** es el acoplamiento heteronuclear  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  que presenta la señal del protón metínico y la del protón aromático en posición *orto* al carbono metalado ( $\text{H}^2$ ). Este último acoplamiento revela la disposición *cis* del ligando trifenilfosfano respecto al carbono metalado. Las constantes de acoplamiento  $^4J_{\text{HP}}$  observadas están en concordancia con los valores publicados para otras especies similares.<sup>[40,41,49-51]</sup> Es de notar el apantallamiento de los protones aromáticos del fenilo paladado en relación con su posición en el espectro de la aldimina libre, pues se encuentran próximos a la región apantallante generada por los grupos fenilo del trifenilfosfano.<sup>[51,182-185]</sup> A modo ilustrativo, se adjunta el espectro de resonancia magnética nuclear de protón de la monoimina **1** y del complejo mononuclear **1f** (Figura 3.8). Nótese la multiplicidad de

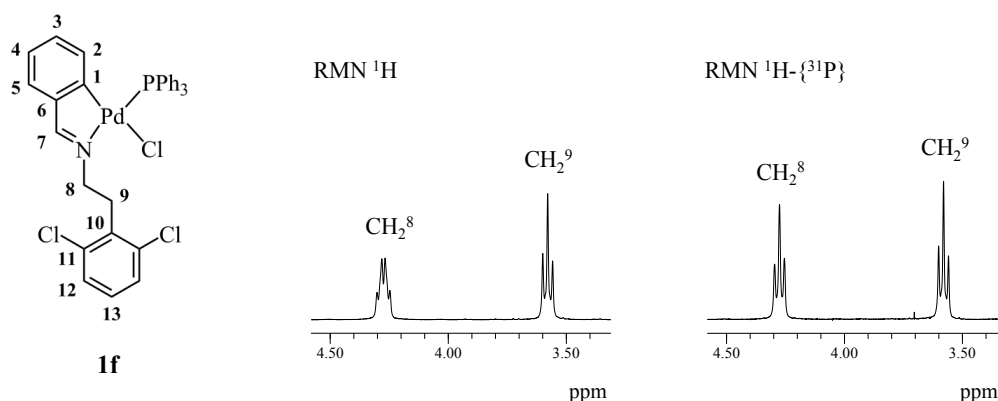


**Figura 3.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de la monoimina **1** (arriba) y del complejo ciclopaladado **1f** (abajo). La asignación completa de los protones aromáticos se realizó mediante experimentos bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (COSY y NOESY).

los protones metilénicos  $\text{CH}_2^8$ , que, siendo enantiotópicos, no se acoplan únicamente al grupo metileno vecino ( $\text{CH}_2^9$ ). Para comprobar la razón de esta señal multiplete se procedió a realizar un espectro de protón desacoplado de fósforo-31 de las muestras **1e** y **1f**. En ambos casos se apreció una simplificación de la resonancia de los protones metilénicos  $\text{CH}_2^8$ , para dar lugar a un triplete (**Figura 3.9**). Este resultado confirmó el acoplamiento a cuatro enlaces entre los protones  $\text{CH}_2^8$  y el fósforo-31.

Para el complejo **1e** puede observarse también que el desplazamiento químico de los protones metílicos (1,33 ppm) se sitúa dentro del rango esperado para un acetato terminal dispuesto en posición *cis* respecto a un ligando trifenilfosfano (1,30–1,65 ppm).<sup>[40,51,114,172,186,187]</sup>

Otro indicativo de la stereoquímica de los compuestos **1e** y **1f** es el desplazamiento químico del singulete observado en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ , situado a 40,0 ppm



**Figura 3.9.** Vista parcial de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) y de RMN de  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del compuesto ciclotalado **1f**.

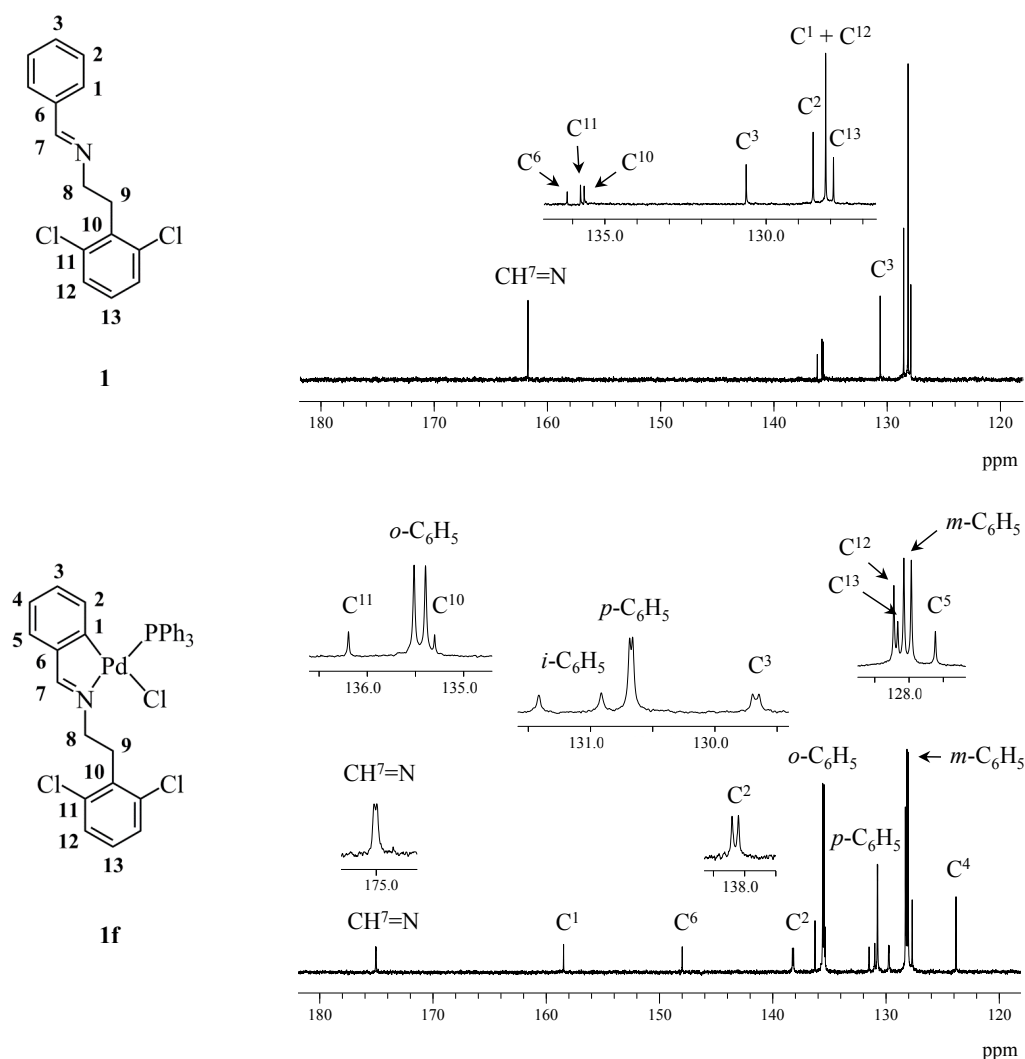
y 42,0 ppm, respectivamente. Este desplazamiento se encuentra en el intervalo esperado para compuestos ciclopaladados mononucleares de fórmula general *trans-N,P*-[Pd( $\text{C}^7\text{N}$ )(PPh<sub>3</sub>)X] (X = OAc, Cl, Br, I) que contienen un paladaciclo de cinco eslabones donde se ha activado un  $\text{C}_{\text{sp}^2}$ -fenilo (ca. 40–43 ppm).<sup>[35,39–41,49–51,112,176]</sup>

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de los complejos **1e** y **1f**, asignados completamente mediante experimentos de heterocorrelación  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC), corroboran las estructuras propuestas en la **Figura 3.2**. En ambos casos, el desplazamiento hacia campos bajos de la señal correspondiente al carbono  $\text{CH}^7\text{=N}$  respecto al de la aldimina libre (ca. 13 ppm) se ajusta a los valores recogidos en la bibliografía para compuestos análogos,<sup>[49–51]</sup> así como también el observado en el carbono paladado [ $|\Delta\delta| = 27,5$  ppm (**1e**) y 30,2 ppm (**1f**)]. Por otro lado, el ligando acetato del compuesto **1e** da lugar a un singulete a 177,0 ppm, atribuible al carbono del grupo carboxilato, y otro a 23,5 ppm, asignable al carbono metílico.

A modo comparativo, se adjunta a continuación el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del complejo **1f** y de la monoimina **1** (**Figura 3.10**). Puede observarse el desdoblamiento de ciertas señales por acoplamiento entre el carbono-13 y el fósforo-31, cuyas constantes de acoplamiento se encuentran dentro de los valores esperados.<sup>[49–51,188]</sup>

### 3.3.2.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas MALDI TOF (+) de los compuestos *orto*-ciclopaladados **1a**, **1b**, **1e** y **1f** procedentes de la (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina condujeron a

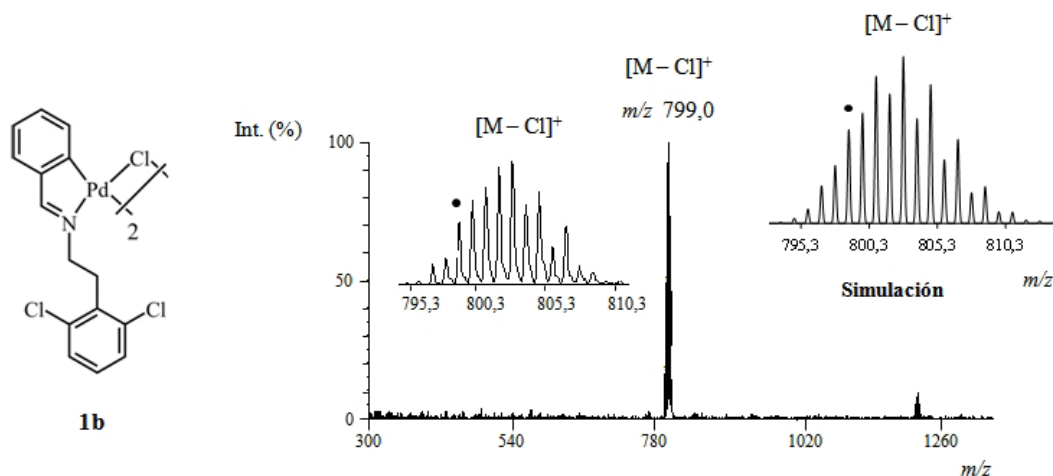


**Figura 3.10.** Vista parcial del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de la aldimina **1** (arriba) y del compuesto ciclopladado mononuclear **1f** (abajo).

las fragmentaciones típicas descritas para los complejos de fórmula general  $[\{\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-X})\}_2]$  y  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{OAc}$  o  $\text{Cl}$ ).

Por un lado, los espectros de masas de los complejos dinucleares puente (**1a** y **1b**) mostraron la señal correspondiente al ión  $[\text{M} - \text{X}]^+$ , pero, sin embargo, en ninguno de los dos casos se detectó el fragmento  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Es de notar que la variedad de isótopos del paladio con una abundancia relativa significativa permite comprobar fácilmente la nuclearidad de los fragmentos iónicos. De esta manera, y teniendo presente a su vez la variedad isotópica de los átomos de cloro, se determinó que la distribución isotópica del fragmento  $[\text{M} - \text{X}]^+$  concuerda con la de una entidad  $\{\text{Pd}_2\text{Cl}_4\}$  (**1a**) y  $\{\text{Pd}_2\text{Cl}_5\}$  (**1b**). Otro pico significativo en el espectro de masas del complejo **1a** es el correspondiente al

fragmento  $[M/2 - \text{AcO}]^+$ . Como ejemplo ilustrativo, se adjunta el espectro de masas MALDI TOF (+) del compuesto ciclotalado **1b**, así como una simulación de la distribución isotópica del fragmento  $[M - \text{Cl}]^+$  (**Figura 3.11**).



**Figura 3.11.** Espectro de masas MALDI TOF (+) (DHB) del complejo *orto*-ciclopaladado puente cloruro (**1b**). Se presenta una ampliación del fragmento  $[M - \text{Cl}]^+$  (donde  $M \equiv \text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Pd}_2$ , **1b**), así como una simulación de su perfil isotópico. Nótese que la separación entre los picos es de una unidad, de acuerdo con un fragmento monopositivo. El pico monoisotópico se indica con el distintivo «•».

En cuanto a los compuestos mononucleares **1e** y **1f**, se detectó la señal atribuible al fragmento  $[M - X]^+$   $\{X = \text{OAc}$  (**1e**) y  $\text{Cl}$  (**1f**) $\}$ , que reproduce la distribución isotópica esperada para una molécula que contiene un átomo de paladio y dos átomos de cloro. Aunque de escasa información estructural, el espectro de masas del complejo **1f** también reveló una señal a  $m/z$  538,1 asignable al ión  $[M - \text{Cl} - \text{Pd}]^+$ .

### 3.3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

El rasgo más significativo de los espectros de infrarrojo de los compuestos *orto*-ciclopaladados provenientes de la (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina es la presencia de una banda, generalmente intensa y estrecha, en el intervalo  $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ , debida a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$ . El desplazamiento de esta banda hacia frecuencias menores respecto a la tensión del grupo imínico de la aldimina libre indica que el nitrógeno se encuentra enlazado al metal,<sup>[1]</sup> tal como se aprecia al comparar los espectros de infrarrojo de otras bases de Schiff con sendos derivados ciclotalados de paladio(II).<sup>[40,42,49,55,76–78,189]</sup> Conviene destacar que este efecto no es tan acusado en los

complejos ciclopaladados con trifenilfosfano (**1e** y **1f**), pues el debilitamiento del doble enlace del grupo CH=N es más leve debido a la mayor influencia *trans* del ligando PPh<sub>3</sub> con respecto al acetato o al cloruro puente. La **Tabla 3.1** recoge las frecuencias de estiramiento del enlace C=N junto con otras absorciones seleccionadas que se comentarán en este apartado.

**Tabla 3.1.** Frecuencias seleccionadas (en cm<sup>-1</sup>) del espectro de infrarrojo del ligando (E)-N-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (**1**) y de sus derivados **1a**, **1b**, **1e** y **1f**.

|                          | $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ | $\bar{\nu}(\text{COO})$                | $q$ , sens. X <sup>a</sup> | $y$ , sens. X <sup>b</sup> | $\bar{\nu}(\text{Pd}-\text{Cl})$ <sup>c</sup> |
|--------------------------|--------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|
| <b>1</b> <sup>d</sup>    | 1645                           | –                                      | –                          | –                          | –   |
| <b>1a</b> <sup>d</sup>   | 1609                           | 1568 <sup>e</sup><br>1433 <sup>f</sup> | –                          | –                          | –   |
| <b>1b</b> <sup>d,g</sup> | 1609                           | –                                      | –                          | –                          | 296 <sup>h</sup><br>264 <sup>i</sup>          |
| <b>1e</b> <sup>d</sup>   | 1620                           | 1601 <sup>j</sup><br>1369 <sup>k</sup> | 1097                       | 532<br>514<br>505          | –   |
| <b>1f</b> <sup>d,g</sup> | 1624                           | –                                      | 1096                       | 531<br>512<br>500          | 300   |

<sup>a</sup> Modo  $q$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>b</sup> Modo  $y$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>c</sup> Absorción registrada en el rango espectral 200–450 cm<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> En el espectro de infrarrojo medio se emplea KBr como medio dispersante. <sup>e</sup> Vibración de tensión asimétrica. <sup>f</sup> Vibración de tensión simétrica. <sup>g</sup> En el espectro de infrarrojo lejano se emplea polietileno como medio dispersante. <sup>h</sup> Vibración de tensión entre el centro metálico y el ligando cloruro en *trans* al nitrógeno imínico. <sup>i</sup> Vibración de tensión entre el centro metálico y el ligando cloruro en *trans* al carbono metalado. <sup>j</sup> Vibración de tensión del enlace C=O. <sup>k</sup> Vibración de tensión del enlace C–O.

Los complejos **1a** y **1e** exhiben dos bandas intensas asignables a las vibraciones de tensión del grupo carboxilato [a 1568 cm<sup>-1</sup> y 1433 cm<sup>-1</sup> (en el caso de **1a**), y a 1601 cm<sup>-1</sup> y 1369 cm<sup>-1</sup> (**1e**)].<sup>[190,191]</sup> Según la bibliografía,<sup>[190,191]</sup> la diferencia entre estas frecuencias ( $\Delta\bar{\nu}$ ) indica el modo de coordinación del ligando acetato, pues se ha establecido que: *a*) el acetato terminal presenta una diferencia de frecuencias  $\Delta\bar{\nu}$  mucho mayor que la correspondiente al acetato iónico (164–171 cm<sup>-1</sup>),<sup>[190–192]</sup> *b*) un acetato bidentado quelato exhibe valores de  $\Delta\bar{\nu}$  muy inferiores al carboxilato libre, y *c*) los

valores de  $\Delta\bar{\nu}$  para el acetato bis(monodentado) (o puente) son cercanos a los del acetato iónico. Estas conclusiones se han extraído del análisis de un vasto abanico de compuestos de estructura conocida<sup>[191]</sup> y cuentan con un amplio respaldo bibliográfico.<sup>[1,40,50,51,70,94,111,114,172,190,193]</sup>

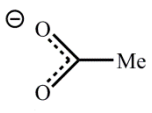
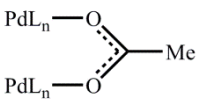
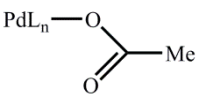
Tal como se muestra en la **Tabla 3.2**, la separación entre las bandas atribuibles a las vibraciones de enlace del grupo carboxilato del compuesto **1a** ( $\Delta\bar{\nu} = 135 \text{ cm}^{-1}$ ) y **1e** ( $\Delta\bar{\nu} = 232 \text{ cm}^{-1}$ ) sugiere que el grupo COO actúa como ligando puente [coordinación bis(monodentada)], en el primer caso, y como ligando unidentado, en el segundo.\* Salvo en contadas excepciones, puede considerarse que los valores de  $\Delta\bar{\nu}$  superiores a  $200 \text{ cm}^{-1}$  se deben a una coordinación unidentada del ligando acetato.<sup>[191]</sup> Esta notable separación entre ambas bandas con respecto al ión acetato libre se debe a la pérdida de equivalencia entre los dos átomos de oxígeno, dado que la vibración de tensión asimétrica y simétrica se convierte en  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  —lo que va asociado a un aumento de frecuencia— y en  $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$  —cuya disminución en el orden de enlace va acompañada de una disminución de la frecuencia de vibración.<sup>[191]</sup>

Tal como ilustra la **Tabla 3.1**, los espectros de infrarrojo de los compuestos con trifenilfosfano **1e** y **1f** muestran una banda intensa en torno a  $1096 \text{ cm}^{-1}$  atribuible, según la notación de Whiffen,<sup>[194]</sup> al modo *q* de las vibraciones sensibles a X. Originariamente, la notación de Whiffen surgió del estudio de los espectros vibracionales de bencenos monosustituídos ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ , donde  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ), en el cual se estableció la existencia de seis modos de vibración que se veían afectados de manera significativa por la masa o naturaleza del sustituyente X.<sup>[194–196]</sup> Whiffen denominó al conjunto de estos modos de vibración «vibraciones sensibles a X» (*X-sensitive modes*, en inglés) y designó a cada uno de ellos con una letra (*q, r, t, u, x, e y*).<sup>[194]</sup> La **Figura 3.12** ilustra los distintos modos de vibración sensibles a X. Más adelante se comprobó que otros sistemas, tales como el trifenilfosfano o sales de fenilfosfonio, presentaban bandas

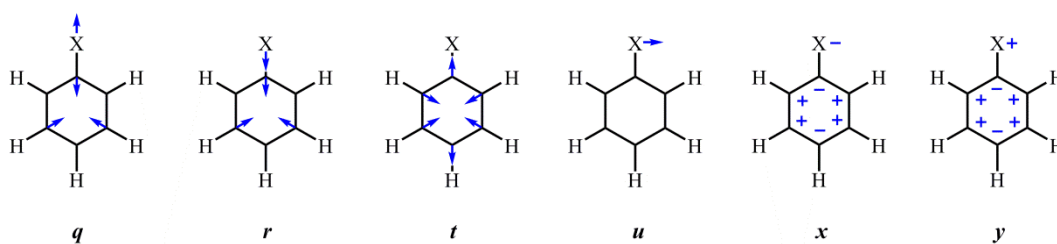
---

\* En la coordinación bis(monodentada) (**1a**), las vibraciones de tensión corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo COO ( $1568 \text{ cm}^{-1}$  y  $1433 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). En la coordinación unidentada (**1e**), las vibraciones de tensión del grupo carboxilato se deben al estiramiento del enlace C=O, por un lado, y C–O, por otro ( $1601 \text{ cm}^{-1}$  y  $1369 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). El parámetro  $\Delta\bar{\nu}$  se refiere a la diferencia entre las dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo carboxilato, independientemente de si éste es simétrico o asimétrico.

**Tabla 3.2.** Vibraciones de tensión del grupo carboxilato (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para el acetato iónico y los complejos *orto*-ciclopaladados **1a** y **1e**. Estructura relacionada de los complejos pertinentes según el parámetro  $\Delta\bar{\nu}$ .

|                            | $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})^a$ | $\bar{\nu}_s(\text{COO})^b$ | $\Delta\bar{\nu}^c$  | Estructura   | Refs.   |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|--|---------|
| $\text{CH}_3\text{COOM}^d$ | 1571–1578                      | 1402–1414                   | 164–171 <sup>e</sup> | <br>Iónica      | 190–192 |
| <b>1a</b> <sup>f</sup>     | 1568                           | 1433                        | 135                  | <br>Puente      | –       |
| <b>1e</b> <sup>f</sup>     | 1601                           | 1369                        | 232                  | <br>Unidentada | –       |

<sup>a</sup> Esta banda corresponde a  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  en la coordinación unidentada (**1e**). <sup>b</sup> Esta banda corresponde a  $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$  en la coordinación unidentada (**1e**). <sup>c</sup> En el grupo carboxilato puente,  $\Delta\bar{\nu}$  representa la diferencia entre  $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})$  y  $\bar{\nu}_s(\text{COO})$ . En el grupo carboxilato monodentado,  $\Delta\bar{\nu}$  corresponde a la diferencia entre  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  y  $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$ . <sup>d</sup>  $\text{M} \equiv \text{Na}, \text{K}$  o  $\text{Rb}$ . <sup>e</sup> La variación del parámetro  $\Delta\bar{\nu}$  con el cambio de catión es bastante pequeña. <sup>f</sup> Espectro registrado en pastilla de KBr (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.12.** Modos *q*, *r*, *t*, *u*, *x* y *y* correspondientes a las vibraciones sensibles al sustituyente X de un compuesto con fórmula  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  (notación de Whiffen).<sup>[194]</sup> Nótese que los modos *q*, *r* y *t* implican vibraciones de tensión (que van acompañadas de una variación de los ángulos del anillo), la banda *u* es una vibración de deformación en el plano del enlace C–X, y los modos *x* e *y* se refieren a vibraciones de deformación fuera del plano del enlace C–X y del anillo monosustituido. Para mayor claridad se ha omitido el sistema  $\pi$  del anillo aromático.

análogas,<sup>[195–197]</sup> por lo que se adoptó la misma notación. Las bandas sensibles al sustituyente X han resultado de gran utilidad en la elucidación de la estructura de los



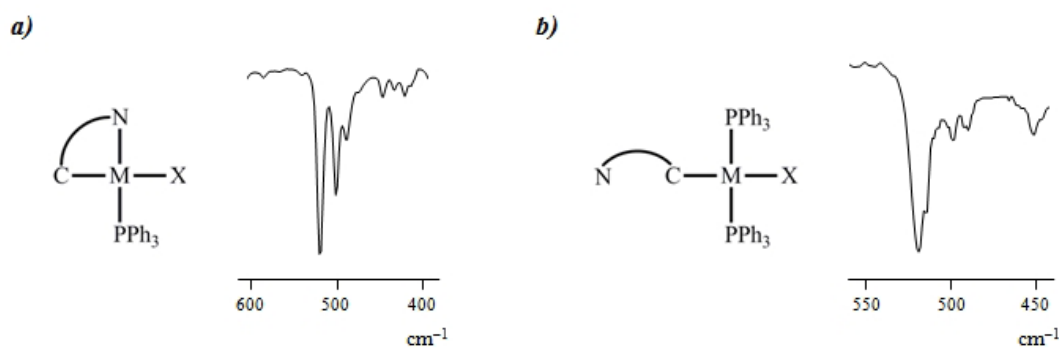
complejos, ya que la coordinación del ligando (en este caso, trifenilfosfano) provoca un desplazamiento de las bandas sensibles a X hacia energías más altas.<sup>[195,197-200]</sup> En particular, se ha observado que, por lo general, los modos más afectados al coordinarse a un metal son aquellos que implican vibraciones de tensión (es decir, los modos *q*, *r* y *t*).<sup>\*[195]</sup> En lo que se refiere a los compuestos **1e** y **1f**, la posición de la banda de absorción *q* (localizada a 1097 cm<sup>-1</sup> y 1096 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) en relación con la del trifenilfosfano libre (situada a 1089 cm<sup>-1</sup>)<sup>[195,197,199]</sup> pone de manifiesto la coordinación de este ligando al centro metálico. Este desplazamiento hacia valores de número de onda superiores es consistente con una contribución de Kross y Fassel,<sup>[201]</sup> donde se relaciona el movimiento de esta banda con el incremento de la electronegatividad del sustituyente X al coordinarse al metal. Como ocurre en los espectros de infrarrojo de los derivados **1e** y **1f**, el desplazamiento del modo *q* de las vibraciones sensibles a X suele ir acompañado de un aumento de intensidad de la banda en comparación con otras bandas de absorción características del trifenilfosfano.<sup>[197,199]</sup> El resto de las vibraciones atribuibles al trifenilfosfano (que no forman parte de los modos vibracionales sensibles a X) no experimentan ningún desplazamiento destacable en relación con el espectro del ligando libre.<sup>[198]</sup>

El análisis del modo *y* de las vibraciones sensibles a X del trifenilfosfano, que corresponde a vibraciones de deformación fuera del plano (como se muestra en la **Figura 3.12**), conduce a las mismas conclusiones que las extraídas a partir del modo *q*. La complejación del trifenilfosfano se hace evidente al constatar los valores más energéticos de las bandas *y* (véase la **Tabla 3.1**) en relación con los valores en el ligando libre (512 cm<sup>-1</sup>, 497 cm<sup>-1</sup> y 489 cm<sup>-1</sup>).<sup>[197]</sup> En muchos casos, se ha observado que la forma de estas bandas permite, además, deducir la existencia de un único ligando trifenilfosfano en la esfera de coordinación del centro de paladio (**Figura 3.13**).<sup>[202,203]</sup>

Aunque *a priori* pudieran ser informativas, el valor diagnóstico del resto de las bandas sensibles a X de los complejos **1e** y **1f** se ha visto reducido. Por un lado, las bandas *r* (que aparecen a 680 cm<sup>-1</sup> y 688 cm<sup>-1</sup> en el espectro de IR del trifenilfosfano libre)<sup>[195]</sup> quedan enmascaradas por bandas de absorción situadas en la región comprendida entre 685–790 cm<sup>-1</sup> debidas a vibraciones de deformación y de esqueleto características del

---

\* Los modos *q*, *r* y *t* de las vibraciones sensibles a X son el resultado del acoplamiento entre vibraciones de estiramiento del enlace C–X y vibraciones de tensión del anillo, tal como se representa en la **Figura 3.12**.<sup>[196]</sup> Por este motivo, se desaconseja catalogarlos como simples estiramientos C–X a fin de simplificar la asignación de los espectros.<sup>[194,196]</sup>



**Figura 3.13.** Aspecto de las bandas atribuibles al modo  $\nu$  y de las vibraciones sensibles a X, localizadas en la región comprendida entre *ca.* 470–550  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>[195–198]</sup> de los espectros de infrarrojo de: *a*) un compuesto ciclometalado con fórmula general  $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ , y *b*) un compuesto metalado con fórmula general *trans*- $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ .

ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina. El resto de los modos (*t*, *u* y *x*), localizados en la zona de bajas frecuencias (200–480  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>[195,197,198]</sup> son de difícil asignación.

Para aquellos complejos que contienen algún ligando cloruro (**1b** y **1f**), la espectroscopia de infrarrojo lejano ha permitido elucidar su modo de coordinación a partir del análisis de las absorciones atribuibles a las vibraciones de tensión Pd–Cl (véase la **Tabla 3.1**). Según la bibliografía, el intervalo de estas vibraciones se encuentra entre 220–350  $\text{cm}^{-1}$  tanto para iminas mono-<sup>[1,59,65,66,69,70,204]</sup> o dimetaladas<sup>[70,97,205]</sup> como para otros compuestos ciclopaladados diversos.<sup>[206,207]</sup> En primer lugar, el compuesto ciclometalado **1b** revela dos bandas debidas al estiramiento del enlace Pd–Cl, lo que es consistente con la presencia de un puente asimétrico Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>[70,206]</sup> En los complejos plano-cuadrados de paladio(II), la frecuencia de vibración de tensión Pd–X (X = halógeno) es sensible al ligando en posición *trans* al enlace Pd–X.<sup>[190]</sup> Dado que el átomo de carbono presenta mayor influencia *trans* que el nitrógeno imínico,<sup>[71,208]</sup> el enlace Pd–Cl *trans* al carbono es ligeramente más largo que el enlace Pd–Cl *trans* al nitrógeno. En consecuencia, la banda menos energética del complejo **1b** (a 264  $\text{cm}^{-1}$ ) se atribuye a la vibración de tensión del enlace Pd–Cl *trans* al carbono metalado,<sup>[59]</sup> mientras que la absorción registrada a 296  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Pd–Cl en posición *trans* al nitrógeno. En segundo lugar, el compuesto ciclopaladado **1f** presenta en esta región una única banda (localizada a 300  $\text{cm}^{-1}$ ), que se atribuye a la vibración de tensión Pd–Cl terminal. De conformidad con la bibliografía, esta vibración Pd–Cl

terminal es ligeramente más energética que la vibración de tensión Pd–Cl puente análoga (es decir, *trans* al carbono).<sup>[190]</sup>

### 3.3.2.4. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los derivados monometalados de la imina (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (**1a**, **1b**, **1e** y **1f**) están de acuerdo con las fórmulas propuestas.\*

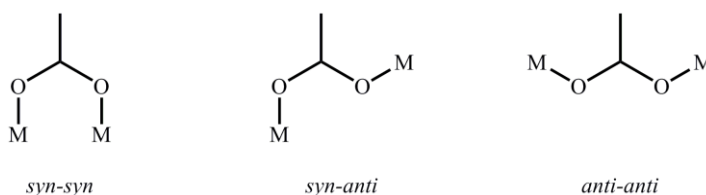
### 3.3.2.5. Difracción de rayos X

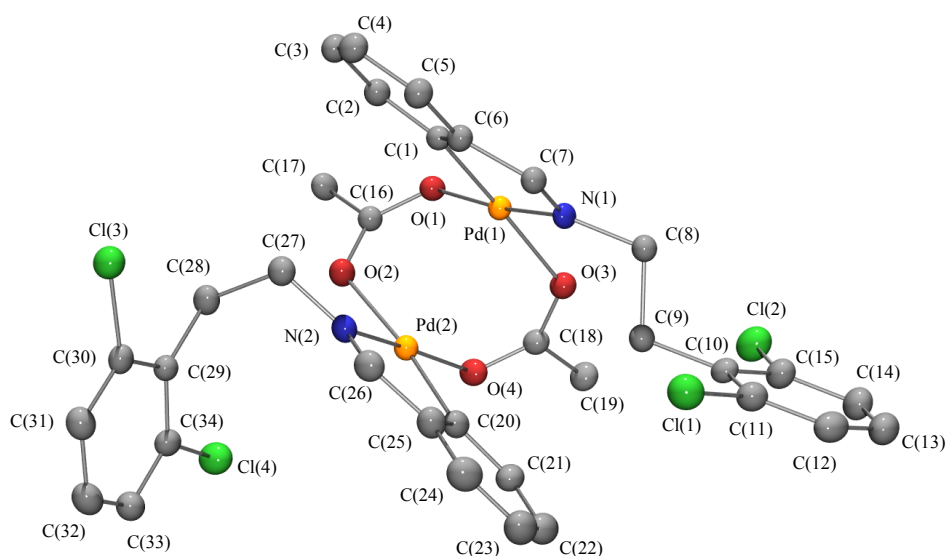
La estructura cristalina del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$  (**1a**), resuelta por difracción de rayos X de monocristal, consiste en dos unidades ciclometaladas unidas por dos ligandos acetato puente. La **Figura 3.14** muestra el diagrama ORTEP del compuesto **1a**, en donde, para facilitar su visualización, se han omitido los átomos de hidrógeno. Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura **1a** se recogen en la **Tabla A.1** del Apéndice A, mientras que en la **Tabla 3.3** se han representado las distancias de enlace y los ángulos de enlace y torsión más significativos.

De conformidad con la bibliografía, el complejo ciclopaladado **1a** presenta una estructura dinuclear plegada y en disposición *trans*,<sup>[47,57,60,71,150,151,155,160–163]</sup> donde cada centro de paladio(II) está coordinado a la imina —a través del nitrógeno imínico y de un carbono *orto* del anillo bencilideno— y a dos ligandos carboxilato puente.† Nótese que la

\* Al igual que la resonancia magnética nuclear, el análisis elemental del complejo **1a** descarta la estructura trinuclear del complejo. Cabe tener presente que, a pesar de que la estructura de fórmula general  $[\{\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-OAc})\}_2]$  es la más habitual, en la bibliografía existen numerosos ejemplos de complejos ciclopaladados  $[C,N]$  que contienen la entidad  $\{\text{Pd}_3(\text{OAc})_4\}$ .<sup>[61,170,209–220]</sup>

† La coordinación  $\mu\text{-acetato-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$  (también expresada como  $\mu_{1,3}$ ) puede presentar distintas conformaciones, que se representan en la figura adjunta.<sup>[221–225]</sup> Como se aprecia en la **Figura 3.14**, la estructura de «libro abierto» característica de los complejos ciclometalados con acetatos puente exige una conformación *syn-syn* del grupo carboxilato.





**Figura 3.14.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$  (**1a**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30% del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno.

molécula **1a** es de naturaleza asimétrica, pues al diferir la conformación de los grupos  $\text{CH}_2\text{CH}_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  las dos mitades que componen el complejo no son equivalentes. Pueden compararse, por ejemplo, los ángulos de torsión  $\text{N}(1)\text{-C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)$  y  $\text{N}(2)\text{-C}(27)\text{-C}(28)\text{-C}(29)$  [ $-172,5$  (4) ° y  $67,8$  (5) °, respectivamente].

Tal como recoge la **Tabla 3.3**, los ángulos comprendidos entre los átomos de la esfera de coordinación del paladio son cercanos al valor esperado (90 °). La distorsión más destacable corresponde a los ángulos de enlace  $\text{C}(1)\text{-Pd}(1)\text{-N}(1)$  y  $\text{C}(20)\text{-Pd}(2)\text{-N}(2)$  [ $80,38$  (16) ° y  $80,10$  (19) °, respectivamente], y es consecuencia de la quelación. Los ángulos de mordedura del quelato se ajustan a los valores descritos para otras iminas ciclopaladadas puente acetato.<sup>[57,60]</sup>

Acorde con otros compuestos análogos,<sup>[47,57,60,71]</sup> la resolución de la estructura cristalina ha permitido constatar la cuasi planaridad de los dos metalaciclos. La desviación media de los átomos contenidos en el paladaciclo  $\text{Pd}(1)$ ,  $\text{C}(1)$ ,  $\text{C}(6)$ ,  $\text{C}(7)$  y  $\text{N}(1)$  [plano 1] es de  $0,047$  Å,\* mientras que la del metalaciclo constituido por los átomos

\* En los apartados correspondientes a la difracción de rayos X, se verá que algunos valores citados en el texto no van acompañados del error entre paréntesis, pues se han calculado con el programa Mercury 2.4 (que, en ocasiones, no proporciona esta información). El resto de valores se han extraído directamente de los ficheros .lst o .lis, que han sido generados a partir del archivo .cif.

**Tabla 3.3.** Selección de distancias de enlace (Å), y ángulos de enlace y torsión (°) del complejo [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}(μ-O<sub>2</sub>CMe))<sub>2</sub>] (**1a**). Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

| Distancias de enlace |             |                        |             |
|----------------------|-------------|------------------------|-------------|
| Pd(1)–C(1)           | 1,979 (4)   | Pd(2)–C(20)            | 1,998 (5)   |
| Pd(1)–O(1)           | 2,126 (3)   | Pd(2)–O(2)             | 2,194 (3)   |
| Pd(1)–O(3)           | 2,147 (3)   | Pd(2)–O(4)             | 2,058 (3)   |
| Pd(1)–N(1)           | 2,114 (4)   | Pd(2)–N(2)             | 2,028 (4)   |
| Ángulos de enlace    |             |                        |             |
| C(1)–Pd(1)–O(1)      | 92,62 (16)  | O(2)–Pd(2)–N(2)        | 95,93 (15)  |
| O(1)–Pd(1)–O(3)      | 89,41 (13)  | C(20)–Pd(2)–N(2)       | 80,10 (19)  |
| O(3)–Pd(1)–N(1)      | 97,68 (13)  | C(20)–Pd(2)–O(4)       | 93,77 (18)  |
| C(1)–Pd(1)–N(1)      | 80,38 (16)  | O(2)–Pd(2)–O(4)        | 90,31 (14)  |
| C(1)–Pd(1)–O(3)      | 176,80 (15) | C(20)–Pd(2)–O(2)       | 173,80 (15) |
| O(1)–Pd(1)–N(1)      | 172,69 (13) | O(4)–Pd(2)–N(2)        | 173,66 (15) |
| Ángulos de torsión   |             |                        |             |
| N(1)–C(8)–C(9)–C(10) | –172,5 (4)  | N(2)–C(27)–C(28)–C(29) | 67,8 (5)    |

Pd(2), C(20), C(25), C(26) y N(2) [plano 2] es de 0,037 Å. Ambos planos describen un ángulo de 25,0 (2) ° como resultado de la repulsión entre las bases de Schiff, que, en la conformación de libro abierto, quedan dispuestas la una sobre la otra.<sup>[47,57,60,71]</sup>

Del análisis de la estructura cristalina del compuesto **1a** se extrae que el anillo ciclopaladado *endo* de cinco eslabones es prácticamente coplanar al arilo metalado y a la esfera de coordinación del paladio. Las desviaciones medias respecto a los planos que describen los distintos grupos fenilo metalados son 0,008 Å [para el plano 3: C(1)→C(6)] y 0,006 Å [para el plano 4: C(20)→C(25)]. Asimismo, las desviaciones medias de los átomos que componen la esfera de coordinación del paladio son 0,033 Å [para el plano 5: Pd(1), O(1), O(3), C(1) y N(1)] y 0,049 Å [para el plano 6: Pd(2), O(2), O(4), N(2) y C(20)]. Así pues, los ángulos interplanares son: plano 1/plano 3 = 6,2 (2) °,

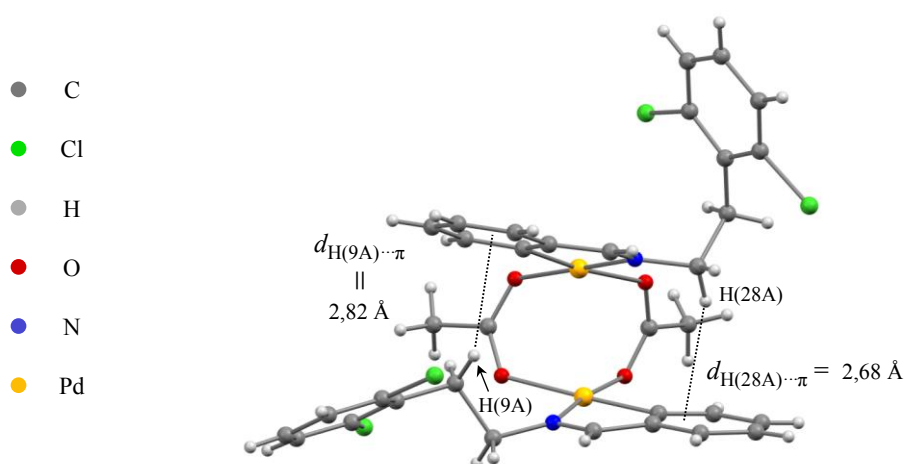
plano 1/plano 5 = 5,1 °, plano 2/plano 4 = 4,0 (3) ° y plano 2/plano 6 = 3,5 °, por lo que estas entidades se desvían escasamente de la planaridad.

Cabe destacar que la distancia entre el átomo de paladio y el carbono metalado de las dos unidades ciclometaladas [Pd(1)–C(1): 1,979 (4) Å, y Pd(2)–C(20): 1,998 (5) Å] es inferior al valor calculado a partir de la suma de los respectivos radios covalentes (2,12 Å),<sup>[226]</sup> aunque es similar a los datos encontrados en otros complejos ciclometalados descritos en la bibliografía.<sup>[47,57,60,71]</sup> Algunos autores han atribuido este acortamiento a que la unión Pd–C<sub>ar</sub> pueda tener cierto carácter de doble enlace.<sup>[66,68,153,161,227]</sup>

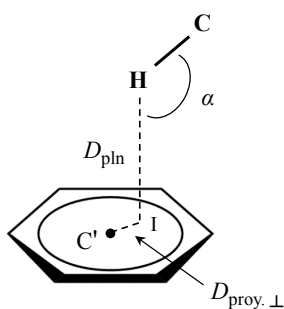
En lo que respecta a otras distancias de enlace significativas, las distancias Pd(1)–O(3) y Pd(2)–O(2), que corresponden a los oxígenos en posición *trans* al carbono metalado, son mayores que las distancias de enlace Pd(1)–O(1) y Pd(2)–O(4) (*cf.* **Tabla 3.3**). Esto se debe a la mayor influencia *trans* que ejerce el carbono arílico en comparación con el nitrógeno imínico.<sup>[71,208]</sup>

Tal como se representa en la **Figura 3.15**, el complejo **1a** exhibe contactos débiles C–H···π entre los fenilos metalados [C(1)→C(6) y C(20)→C(25)] y los hidrógenos metilénicos H(28A) y H(9A), respectivamente, que determinan la orientación del fragmento CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Los parámetros que definen estas interacciones C–H···π se muestran de manera esquemática en la **Figura 3.16**. Según la bibliografía, un contacto C–H···π corto presenta una distancia entre el átomo de hidrógeno y el plano que comprende el anillo aromático dentro del intervalo 2,6–3,0 Å (*D*<sub>pln</sub>), y una distancia *D*<sub>proy. ⊥</sub> inferior a 1,4 Å (véase la **Figura 3.16**).<sup>[228–231]\*</sup> Los valores de las interacciones C(9)–H(9A)···π y C(28)–H(28A)···π están comprendidos dentro de estos rangos [*D*<sub>pln</sub> = 2,82 Å y *D*<sub>proy. ⊥</sub> = 0 Å, en el primer caso, y *D*<sub>pln</sub> = 2,68 Å y *D*<sub>proy. ⊥</sub> = 1,15 Å, en el segundo].

\* Los interacciones C–H···π dependen íntimamente de la acidez del protón del grupo dador C–H, pues se ha demostrado que la distancia *D*<sub>pln</sub> disminuye de forma gradual según la secuencia C<sub>sp</sub><sup>3</sup>–H > C<sub>sp</sub><sup>2</sup>–H > C<sub>sp</sub>–H, así como según la relación CH<sub>3</sub>X > CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> > CHX<sub>3</sub> (donde X es un átomo o grupo electroattractor).<sup>[228,229,231]</sup> Por otro lado, cabe mencionar que el átomo de hidrógeno del grupo C–H tiende a posicionarse sobre el centroide del areno (*D*<sub>proy. ⊥</sub> ≈ 0)<sup>[230,231]</sup> y que el valor del ángulo α depende de la naturaleza del grupo C–H, tendiendo a la linealidad cuanto más ácido sea el hidrógeno.<sup>[231]</sup> Además de la acidez del átomo de hidrógeno, la presencia de grupos electrodadores en el anillo aromático también induce un efecto estabilizador en los contactos C–H···π.<sup>[228,231]</sup>



**Figura 3.15.** Representación de las interacciones C-H...π intramoleculares del complejo  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$  (**1a**).

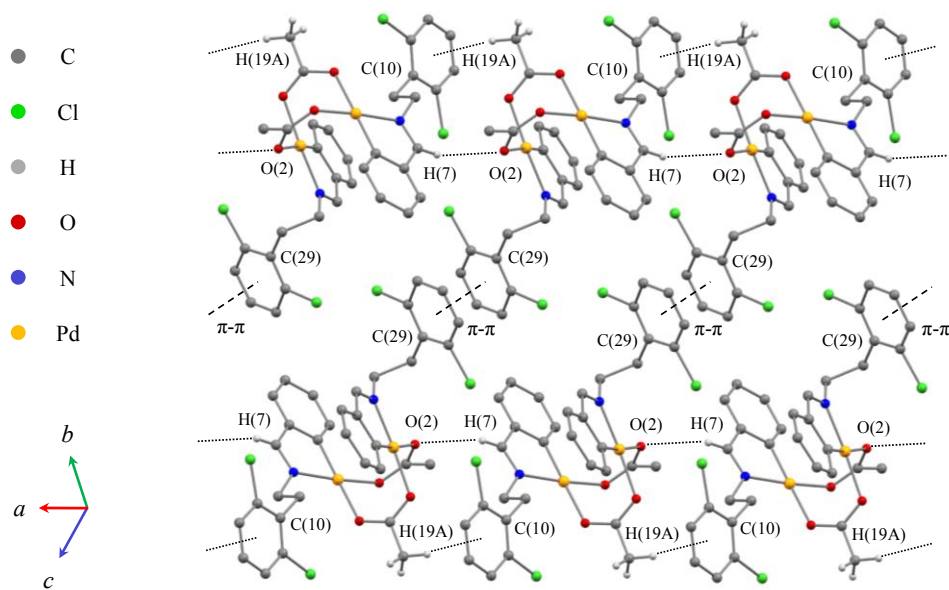


**Figura 3.16.** Representación gráfica de los parámetros empleados en la descripción de la interacción C-H...π. El parámetro  $D_{\text{pln}}$  define la distancia entre el átomo de hidrógeno y el plano que comprende el anillo aromático. La distancia entre los puntos C' (centroide del anillo aromático) e I (intersección entre el plano y la proyección perpendicular de la posición del hidrógeno sobre el plano) define el parámetro  $D_{\text{proy.}\perp}$ . El símbolo  $\alpha$  define el ángulo IHC.

Dentro de las interacciones intramoleculares presentes en las moléculas de **1a** cabe nombrar la existencia de una interacción entre el sistema  $\pi$  de los anillos ciclopaladados, impuesta por el modo de coordinación de los ligandos carboxilato. Asimismo, el compuesto **1a** presenta una distancia de 2,988 (1) Å entre los átomos de paladio, cuyo valor se encuentra en el límite superior aceptado para una interacción Pd...Pd en complejos organopaladados (2,5–3,0 Å).<sup>[232]</sup>

El empaquetamiento de las moléculas del complejo **1a** da lugar a una estructura supramolecular de dobles cadenas, que se propagan a lo largo del eje cristalográfico  $a$  y

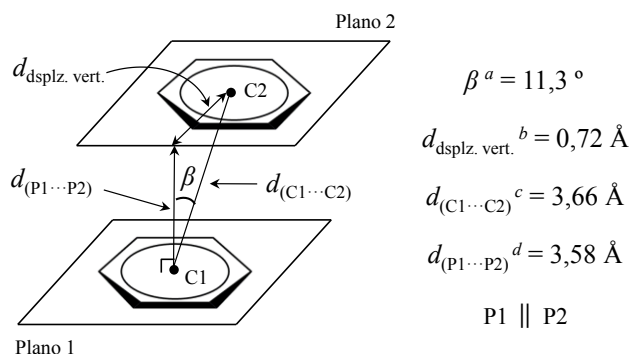
que están unidas entre ellas por fuerzas débiles de van der Waals. Las fuerzas que imperan en el apilamiento de las moléculas según la dirección  $\vec{a}$  son enlaces de hidrógeno no convencionales de tipo C–H $\cdots$ O y C–H $\cdots$  $\pi$  (**Figura 3.17**). En esta última interacción, la distancia entre el hidrógeno H(19A) y el plano definido por los átomos C(10) $\rightarrow$ C(15) del anillo *orto*-diclorosustituido es de 2,93 Å, valor que se encuentra en el límite superior ( $< 3$  Å) de una distancia C–H $\cdots$  $\pi$  significativa.<sup>[228–231]</sup> En cuanto a las interacciones C–H $\cdots$ O, ampliamente descritas en la bibliografía,<sup>[233–246]</sup> se establecen sistemáticamente a determinadas distancias ( $d_{\text{H}\cdots\text{O}} = 2,0\text{--}3,0$  Å, y  $d_{\text{C}\cdots\text{O}} = 3,0\text{--}4,0$  Å) y ángulos ( $\alpha_{\text{C–H}\cdots\text{O}} = 90\text{--}180$  °).<sup>[234,236,238]</sup> Los parámetros de la interacción C(7)–H(7) $\cdots$ O(2) se ajustan a los rangos bibliográficos ( $d_{\text{H(7)}\cdots\text{O(2)}} = 2,66$  Å,  $d_{\text{C(7)}\cdots\text{O(2)}} = 3,40$  Å y  $\alpha_{\text{C(7)–H(7)}\cdots\text{O(2)}} = 137,30$  °). Cabe tener en cuenta que el hidrógeno imínico H(7) presenta cierta tendencia a formar enlaces de hidrógeno, pues la capacidad dadora del grupo C–H depende estrechamente de la hibridación del átomo de carbono ( $C_{sp}\text{–H} > C_{sp^2}\text{–H} > C_{sp^3}\text{–H}$ ) y aumenta con el número de grupos adyacentes con naturaleza electroatrayente.<sup>[231,239,247]</sup>



**Figura 3.17.** Vista parcial del empaquetamiento del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$  (**1a**). El enlace de hidrógeno no convencional que se establece entre el átomo H(7) y el oxígeno O(2) de la molécula contigua es responsable del apilamiento de las moléculas en forma de cadenas, lo que se ve reforzado por la interacción C(19)–H(19A) $\cdots$  $\pi$  (ambas interacciones se representan con línea punteada,  $\cdots$ ). Obsérvese que la interacción  $\pi$ - $\pi$  intermolecular (línea discontinua, ----) entre los anillos fenílicos *orto*-diclorosustituidos C(29) $\rightarrow$ C(34) conforman una estructura de doble cadena. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno (salvo los de aquellos grupos implicados en las interacciones intermoleculares).



Dentro de la estructura de cadena doble existen interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares entre los anillos fenílicos *orto*-diclorosustituidos que quedan encarados hacia el interior de la bicadena [esto es, los fenilos C(29)→C(34)] (véase la **Figura 3.17**). La distancia entre centroides es de 3,66 (1) Å, por lo que se sitúa dentro del rango aceptado para interacciones  $\pi$ - $\pi$  de carácter fuerte (< 3,8 Å).<sup>[248–250]</sup> Salvo en escasas excepciones,<sup>[248,251]</sup> el apilamiento  $\pi$  (o  $\pi$ -stacking) presenta un ligero desplazamiento de una unidad aromática respecto a la otra (*slipped stacking*),<sup>[248,249,252]</sup> tal como ilustra la **Figura 3.18**. Esta disposición no eclipsada de los anillos aromáticos se cuantifica con el ángulo de deslizamiento,  $\beta$ , y el llamado desplazamiento vertical ( $d_{\text{dsplz. vert.}}$ ), que toman respectivamente los valores de 11,3 ° y 0,72 Å. Estos parámetros se encuentran dentro de los valores aceptados para un apilamiento  $\pi$  de carácter fuerte (es decir,  $\beta < 25^\circ$  y  $d_{\text{dsplz. vert.}} < 1,5 \text{ \AA}$ ).<sup>[248–250]</sup>



**Figura 3.18.** Representación gráfica de los parámetros empleados en la descripción de la interacción  $\pi$ - $\pi$  del compuesto [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}(μ-O<sub>2</sub>CMe))<sub>2</sub>] (**1a**), donde los planos 1 y 2 son paralelos. Para mayor claridad, se ha omitido la sustitución de los fenilos *orto*-diclorosustituidos. <sup>a</sup> El parámetro  $\beta$ , o ángulo de deslizamiento, define el ángulo comprendido entre la normal del plano 1 y el vector definido entre los centroides 1 y 2 (C1 y C2, respectivamente). <sup>b</sup> El desplazamiento vertical entre los dos centroides se define como la distancia (en Å) entre el centroide 2 y la proyección perpendicular del centroide 1 sobre el plano 2. <sup>c</sup> Distancia entre los centroides 1 y 2. <sup>d</sup> Distancia entre los planos paralelos 1 y 2 (P1 y P2, respectivamente).

En definitiva, puede observarse que las interacciones descritas en los párrafos precedentes determinan el empaquetamiento y la conformación de las moléculas en estado sólido. Pese a tratarse de interacciones de carácter débil (se estiman energías de interacción inferiores a 16 kJ/mol para los enlaces de hidrógeno C-H...O, de 2–20 kJ/mol para interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de 4–10 kJ/mol para los contactos C-H... $\pi$ , frente a las energías de interacción entre 16–60 kJ/mol que presentan los enlaces de hidrógeno clásicos

O/N-H...O/N),<sup>[249]</sup> estas interacciones desempeñan un papel destacado no sólo en cuanto al empaquetamiento cristalino y conformación molecular, sino también en procesos de reconocimiento molecular y en la estabilización de complejos de inclusión y de biomoléculas, entre otros.<sup>[228,234,239,240]</sup>

### 3.4. Reactividad del compuesto ciclopaladado puente cloruro **1b** frente a ligandos quelantes y ligandos potencialmente bis(monodentados)

#### 3.4.1. Preparación de los complejos **1g–1m**

En este apartado se describirá la reactividad del compuesto ciclometalado puente cloruro **1b** con ligandos quelantes y ligandos potencialmente bis(monodentados), tal como se encuentra esquematizado en la **Figura 3.19**. Se han ensayado tanto bases de Lewis rígidas como flexibles, todas ellas simétricas. Dentro del primer grupo se encuentran los ligandos 4,4'-bipiridina y *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (o *trans*-dppene).<sup>\*</sup> El segundo grupo comprende el compuesto 1,2-bis(difenilfosfino)etano (o dppe) y las diaminas 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina),<sup>†</sup> etilendiamina y 1,3-diaminopropan-2-ol.<sup>‡</sup>

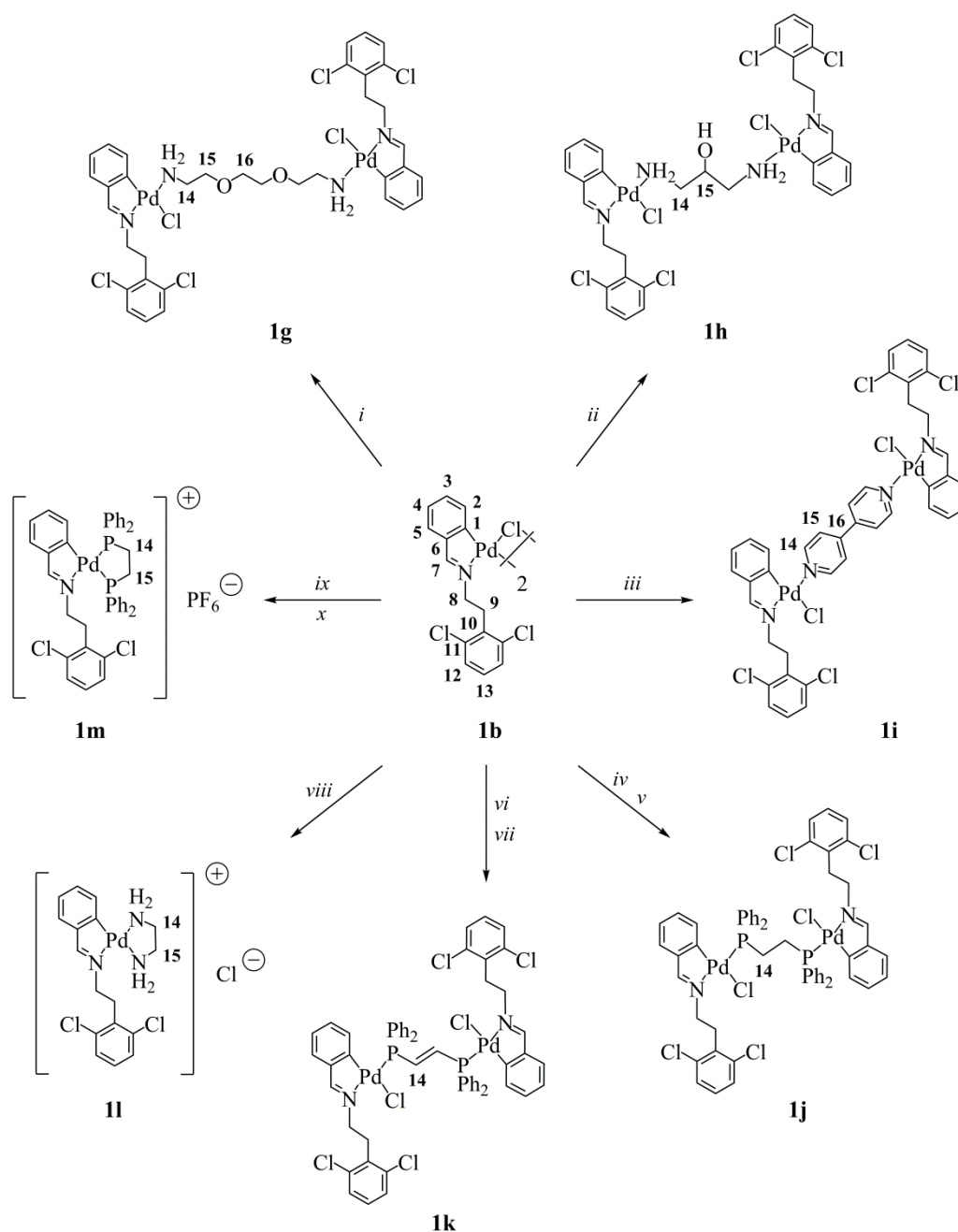
Los complejos dinucleares **1g–1k**, donde la base de Lewis une dos entidades ciclopaladadas idénticas, se han preparado empleando una relación molar 1:1 entre el ligando y el compuesto ciclometalado de partida **1b**. Es de notar la alta estereoselectividad del proceso pues, en todos los casos, la base de Lewis L<sup>∧</sup>L se dispone *trans* al nitrógeno imínico. Paralelamente, conviene resaltar la elevada quimioselectividad de estas reacciones, en especial la de aquellas en las que participan ligandos flexibles. A pesar de la enorme tendencia de la dppe a actuar como ligando quelato, el complejo con el ligando 1,2-bis(difenilfosfino)etano puente (**1j**) se obtiene con rendimiento elevado al trabajar con la relación molar adecuada (dppe/**1b** = 1), tal como se ha observado en la preparación de otros compuestos ciclopaladados similares.<sup>[74]</sup> No obstante, en ocasiones la síntesis del complejo **1j** condujo a pequeñas cantidades del derivado iónico, que se eliminaron fácilmente eluyendo el producto a través de un lecho de sílica. Otra alternativa es trabajar con un pequeño defecto de

---

\* Cuya fórmula estructural es *trans*-Ph<sub>2</sub>PCH=CHPh<sub>2</sub>.

† De fórmula estructural es NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

‡ Cuya fórmula estructural es NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CHOH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.



**Figura 3.19.** Esquema de reacción de los compuestos *orto*-ciclometalados **1g–1m**. Condiciones de reacción: *i*)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  en relación molar diamina/**1b** = 1,  $\text{CHCl}_3$ , T. amb., 3 h,  $\text{N}_2$ . *ii*)  $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{NH}_2$  en relación molar diamina/**1b** = 1,  $\text{CHCl}_3$ , T. amb., 4 h,  $\text{N}_2$ . *iii*) 4,4'-bpy en relación molar 4,4'-bpy/**1b** = 1,  $\text{CHCl}_3$ , T. amb., 3 h,  $\text{N}_2$ . *iv*)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  en relación molar dppe/**1b** = 1,  $\text{CHCl}_3$ , T. amb., 6 h,  $\text{N}_2$ . *v*) Filtración a través de un lecho de  $\text{SiO}_2$  (eluyentes: acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). *vi*) *trans*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$  en relación molar difosfano/**1b** = 1, acetona, T. amb., 3 h,  $\text{N}_2$ . *vii*) Cromatografía en columna [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH (100:2  $\rightarrow$  100:5, v/v)]. *viii*)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  en relación molar diamina/**1b** = 2,  $\text{CHCl}_3$ , T. amb., 3 h,  $\text{N}_2$ . *ix*)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  en relación molar dppe/**1b** = 2, acetona, T. amb., 4 h,  $\text{N}_2$ . *x*)  $\text{KPF}_6$  (estequiométrico),  $\text{H}_2\text{O}$ , 30 min. La numeración de los átomos es arbitraria.

difosfano, como ya se ha hecho en la preparación de otros complejos ciclopaladados análogos.<sup>[72,77]</sup>

En lo que respecta a los ligandos de cadena flexible 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) y 1,3-diaminopropan-2-ol, la presencia de un nuevo átomo dador conduce a diversas posibilidades de coordinación. Si bien son potenciales ligandos polidentados, en las condiciones experimentales empleadas no es probable que actúen como tales. Tanto el átomo de oxígeno de una función éter como el de un grupo hidroxilo presentan una capacidad de coordinación modesta en comparación con los átomos que compiten por completar la esfera de coordinación del metal. De hecho, la coordinación de un átomo de oxígeno de estas características es fácilmente viable previa extracción del ligando halogenuro mediante la adición de una sal de plata o de talio, como ya se ha descrito en la bibliografía para otros halurocomplejos similares de paladio(II).<sup>[96]</sup> La caracterización de los complejos **1g** y **1h**, que se tratará en los siguientes apartados, indica, en efecto, que la diamina actúa como ligando puente entre dos entidades ciclopaladadas idénticas.

En cuanto a la reacción del complejo **1b** con los ligandos rígidos (4,4'-bipiridina y *trans*-dppene) en relación molar 1:1 se obtuvieron los respectivos complejos dinucleares mostrados en la **Figura 3.19**.

Es interesante destacar la gran tendencia que mostró el ligando *trans*-dppene a actuar de puente incluso al trabajar con una relación molar difosfano:**1b** de 2:1. El análisis del espectro de RMN de <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H dio lugar a un singulete debido a la resonancia de los dos átomos de fósforo equivalentes de la especie dinuclear, y un segundo sistema constituido por dos señales doblete, atribuibles al complejo mononuclear con el difosfano monodentado. Un caso similar se ha descrito anteriormente para un complejo ciclopaladado derivado de la tiosemicarbazona,<sup>[183]</sup> donde se detectó la formación de la especie dinuclear incluso empleando mayores cantidades de difosfano.

Por otro lado, se sintetizaron las especies mononucleares **1l** y **1m**, obtenidas al tratar el compuesto *orto*-ciclopaladado **1b** con la base de Lewis correspondiente en una relación molar 1:2 (**Figura 3.19**). Los compuestos iónicos resultantes mantienen el paladaciclo e incorporan la base de Lewis en forma quelada.

Los compuestos **1g–1m** se obtuvieron con rendimiento elevado (entre 74–90 %) y en condiciones suaves de reacción. Cabe precisar que, tal como ocurrió en la preparación del complejo **1f**, los tiempos de reacción son prolongados a causa de la escasa

solubilidad del compuesto puente cloruro **1b** en los disolventes orgánicos habituales. Los derivados obtenidos son estables al aire y en solución, a excepción del complejo **1h**, cuyas soluciones en cloroformo deuterado mostraron cierta degradación con el tiempo.

### 3.4.2. Caracterización de los complejos **1g–1m**

#### 3.4.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear ha resultado una técnica sumamente útil para caracterizar los nuevos complejos ciclometalados **1g–1m** en solución. La integración y el número de señales del espectro de RMN de protón muestra que los complejos **1g–1k** contienen dos fragmentos metalados equivalentes por cada ligando  $L^{\wedge}L$ , lo que implica una coordinación bis(monodentada) de la base de Lewis. En contraposición, del análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **1l** y **1m** se obtiene una relación entre la base de Lewis y el fragmento *orto*-ciclometalado de 1 a 1.

La característica común a todos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  es la existencia de una señal en el intervalo comprendido entre 7–8 ppm asignable a la resonancia del protón metínico (**Tabla 3.4**). Esta señal se encuentra desplazada entre 0,4–1,0 ppm hacia campos altos respecto al protón imínico de la base de Schiff **1**, cosa que confirma la presencia del enlace nitrógeno–metal. Es destacable que la resonancia del protón  $\text{CH}^7=\text{N}$  en los derivados con fosfanos puente (es decir, **1j** y **1k**) es una señal multiplete, como resultado del acoplamiento virtual con los dos átomos de fósforo de la dppe (en **1j**) y de la *trans*-dppene (en **1k**). Los experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$  han corroborado el acoplamiento con los dos núcleos de fósforo.

De manera análoga a la señal del protón metínico, la señal del protón  $\text{H}^2$  también experimenta un desplazamiento significativo hacia frecuencias bajas en relación con el ligando libre (**1**). Tal como detalla la **Tabla 3.4**, la variación de la posición respecto a la base de Schiff **1** es notoriamente mayor en los complejos **1i**, **1j**, **1k** y **1m**, lo que es coherente con la presencia de anillos aromáticos en la proximidad de  $\text{H}^2$ . Concretamente, el desplazamiento oscila entre 0,75–1,15 ppm si la base de Lewis presenta grupos aromáticos, mientras que en los otros casos el apantallamiento de la señal es marcadamente menor (entre 0,39–0,48 ppm). Nótese que la complejidad de la señal del protón  $\text{H}^2$  en los complejos **1j** y **1k** sugiere la existencia de un acoplamiento virtual con los dos átomos de fósforo del difosfano puente pertinente, lo que se ha confirmado mediante experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ .

**Tabla 3.4.** Desplazamientos químicos de los protones H<sup>2</sup> y CH<sup>7</sup>=N (en ppm) del ligando (E)-N-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (**1**) y de sus derivados ciclotmetalados **1g–1m**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la monoimina libre (**1**) ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                         | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N) | $\delta$ (H <sup>2</sup> )   |                        | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N) | $\delta$ (H <sup>2</sup> ) |
|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| <b>1</b> <sup>a,b</sup> | 8,26 (s) <sup>a</sup>         | 7,40–7,42 (m) <sup>a,c</sup> | <b>1j</b> <sup>a</sup> | 7,52–7,54 (m)                 | 6,30–6,33 (m)              |
|                         | 8,22 (s) <sup>b</sup>         | 7,39–7,45 (m) <sup>b,c</sup> |                        | [–0,73]                       | [–1,10]                    |
| <b>1g</b> <sup>a</sup>  | 7,29 (s)                      | 7,00 (t ap) <sup>d</sup>     | <b>1k</b> <sup>a</sup> | 7,50–7,51 (m)                 | 6,39–6,42 (m)              |
|                         | [–0,97]                       | [–0,41]                      |                        | [–0,76]                       | [–1,00]                    |
| <b>1h</b> <sup>a</sup>  | 7,38 (s)                      | 6,93 (d) <sup>e</sup>        | <b>1l</b> <sup>b</sup> | 7,83 (s)                      | 7,02 (dd) <sup>g</sup>     |
|                         | [–0,88]                       | [–0,48]                      |                        | [–0,39]                       | [–0,40]                    |
| <b>1i</b> <sup>a</sup>  | 7,45 (s)                      | 6,26 (d) <sup>f</sup>        | <b>1m</b> <sup>a</sup> | 7,41 (d) <sup>h</sup>         | 6,60–6,66 (m)              |
|                         | [–0,81]                       | [–1,15]                      |                        | [–0,85]                       | [–0,78]                    |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en cloroformo deuterado (400 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H obtenido en metanol-*d*<sub>4</sub> (400 MHz, 298 K). <sup>c</sup> Señal solapada con la resonancia del protón H<sup>3</sup>. <sup>d</sup> Señal solapada con la resonancia del protón H<sup>4</sup> (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,1 Hz). <sup>e</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5 Hz. <sup>f</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz. <sup>g</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,9 Hz. <sup>h</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP<sub>trans</sub>N</sub> = 7,4 Hz.

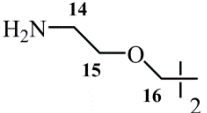
En cuanto a los rasgos comunes de los espectros de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H de los complejos tratados en este apartado, destaca la resonancia del carbono metalado (C<sup>1</sup>) en relación con la señal análoga en la base de Schiff **1**, pues experimenta un desplazamiento hacia campos bajos que va acompañado de una pérdida de intensidad. Tal como recoge la **Tabla B.1** del Apéndice B, el desapantallamiento de la señal es del orden de 27–30 ppm para los complejos neutros **1g–1k**. Puede observarse que el complejo iónico **1m** presenta un desapantallamiento más marcado (ca. 38 ppm) respecto a la monoimina **1**. Este valor se ajusta a los desplazamientos observados en otros complejos ciclopaladados con difosfanos quelados.<sup>[51,53]</sup> La quelación del ligando **1** en los complejos **1g–1m** también provoca un desapantallamiento de 10–12 ppm de la señal del carbono C<sup>6</sup>, y de 12–18 ppm en el caso del carbono imínico (**Tabla B.1** del Apéndice B).

Por otro lado, la complejidad de ciertas señales del fragmento *N*-bencilideno (C<sup>2</sup> y C<sup>3</sup>, **Tabla B.1** del Apéndice B) en los complejos **1j** y **1k** ponen de manifiesto la

inequivalencia magnética de los átomos de fósforo, ya observada en el espectro de RMN de protón.

En lo que respecta al análisis de la unidad distintiva de cada complejo que conforma la familia **1g–1m** (es decir, la base de Lewis  $L\hat{\ }L$ ), se han comparado los desplazamientos químicos de protón, carbono-13 y, si procede, fósforo-31 de la base de Lewis  $L\hat{\ }L$  libre y coordinada (consúltese la **Tabla 3.5**, además de las **Tablas B.2–B.6** del Apéndice B). En líneas generales, puede observarse que el desapantallamiento que experimentan las señales como consecuencia de la coordinación al centro de paladio(II) es mayor cuanto más cerca del metal se encuentre el átomo en cuestión. Un ejemplo muy ilustrativo es el caso del complejo **1g** (**Tabla 3.5**). Como es de esperar, el desapantallamiento más acentuado lo experimenta el grupo amino, directamente unido al centro metálico, seguido del grupo metileno contiguo ( $\text{CH}_2^{14}$ ). En contraposición, repárese en que el desplazamiento hacia campos bajos es prácticamente despreciable en el grupo metileno  $\text{CH}_2^{16}$ , tanto en el espectro de RMN de protón como de carbono-13.

**Tabla 3.5.** Desplazamientos químicos seleccionados (en ppm) del ligando 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) libre y del compuesto ciclometalado **1g**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diamina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|   |                     | $\delta(\text{NH}_2)$             | $\delta(\text{CH}_2^{14})$        | $\delta(\text{CH}_2^{15})$                | $\delta(\text{CH}_2^{16})$   |
|---|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------|
|  | $\delta_{\text{H}}$ | 1,46 ( <i>s a</i> )               | 2,88 ( <i>t</i> ) <sup>b</sup>    | 3,52 ( <i>t</i> ) <sup>b</sup>            | 3,64 ( <i>s</i> )            |
|   | $\delta_{\text{C}}$ | –                                 | 41,8 ( <i>s</i> )                 | 73,5 ( <i>s</i> )                         | 70,2 ( <i>s</i> )            |
| <b>1g</b> <sup>a</sup>  | $\delta_{\text{H}}$ | 3,39–3,42 ( <i>m</i> )<br>[+1,95] | 3,26–3,31 ( <i>m</i> )<br>[+0,41] | 3,77 ( <i>t</i> ) <sup>c</sup><br>[+0,25] | 3,71 ( <i>s</i> )<br>[+0,07] |
|   | $\delta_{\text{C}}$ | –                                 | 45,6 ( <i>s</i> )<br>[+3,8]       | 70,7 ( <i>s</i> )<br>[–2,8]               | 70,4 ( <i>s</i> )<br>[+0,2]  |

<sup>a</sup> Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  registrados a 298 K en cloroformo deuterado (400 MHz y 101 MHz, respectivamente). <sup>b</sup> Constante de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 5,2$  Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 4,6$  Hz.

En lo concerniente a los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  de los complejos fosforados, la equivalencia química de los dos átomos de fósforo en los compuestos **1j** y **1k** conduce a

una señal singulete en torno a 35 ppm. En contraposición, el complejo iónico **1m** muestra dos señales doblete centradas a *ca.* 43 ppm y 62 ppm, que, según la bibliografía,<sup>[52]</sup> se atribuyen respectivamente al átomo de fósforo en posición *trans* al carbono metalado y al átomo de fósforo ubicado en *trans* al nitrógeno. Destaca a su vez el notable desapantallamiento que sufre la señal correspondiente al átomo de fósforo al unirse al centro metálico [52 ppm (en **1j**) y 43 ppm (en **1k**), en relación con el desplazamiento químico del difosfano libre] (véanse las **Tablas B.4** y **B.5** del Apéndice B). Todavía más acusada es la variación del desplazamiento en el compuesto iónico **1m**, pues la carga formal positiva del complejo, localizada preferentemente sobre el átomo de paladio, es responsable de que éste retire densidad electrónica de los núcleos de fósforo en mayor medida que en los derivados neutros **1j** y **1k** (véase la **Tabla B.4** del Apéndice B).

En el espectro de RMN de protón del complejo con *trans*-dppene puente (**1k**) es de obligada mención el sistema de espín AA'XX' del fragmento PCH=CHP, que da lugar a un triplete aparente centrado a 6,89 ppm ( $J_{HP} = 20,9$  Hz) atribuible a los protones alquénilo. Este comportamiento se ha observado con anterioridad en otros compuestos ciclopaladados [C,N], descritos por Vila y colaboradores, que contienen el ligando puente *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno.<sup>[59,72,77,206]</sup> En consonancia con la bibliografía,<sup>[72]</sup> el átomo de carbono del grupo alquénilo también presenta acoplamiento virtual con los dos núcleos de fósforo. El acoplamiento virtual también se manifiesta en otras señales del complejo **1k**, tales como los protones CH<sup>7</sup>=N y H<sup>2</sup>, el carbono C<sup>2</sup> y en los carbonos *orto*- y *meta*- de los grupos C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

En lo que respecta al compuesto ciclopaladado **1h**, el espectro de RMN de protón muestra cuatro señales multiplete asignables a los protones de los grupos amino y metileno de la diamina puente, lo que concuerda con la naturaleza heterotópica de los protones del grupo NH<sub>2</sub> —por un lado— y del grupo CH<sub>2</sub><sup>14</sup> —por otro—. Entre los desplazamientos químicos del compuesto **1h** destaca principalmente el del protón CH<sup>15</sup>, que experimenta un desapantallamiento inusual (de 1,22 ppm) respecto a la diamina libre (lo que contrasta con el pequeño desapantallamiento de *ca.* 0,30 ppm de los protones metilénicos CH<sub>2</sub><sup>14</sup>, más próximos al metal). Asimismo, la señal del grupo OH se sitúa en una región claramente desapantallada (singulete ancho a 5,38 ppm), debido a las posibles interacciones de enlace de hidrógeno que puede establecer el grupo hidroxilo.

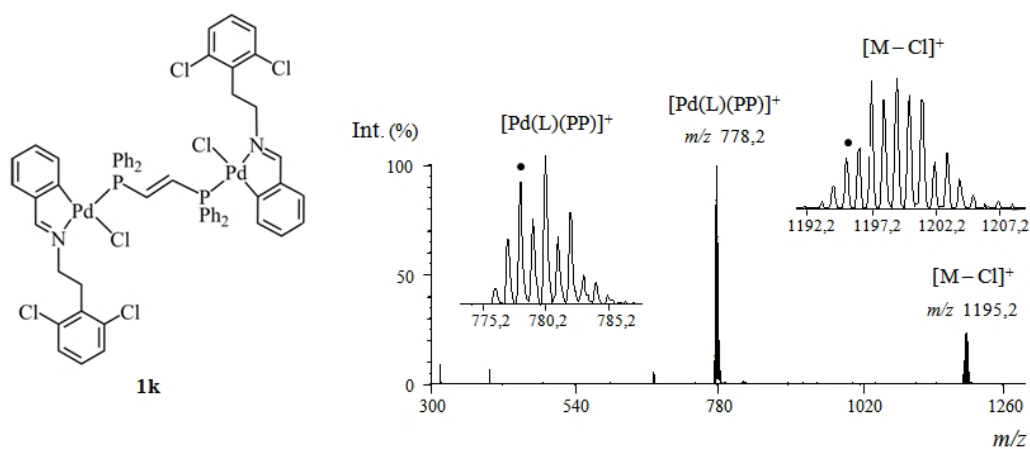


### 3.4.2.2. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas resultó una técnica útil para confirmar la coordinación de las bases de Lewis  $L \widehat{L}$  en los complejos **1g–1m**. Las técnicas empleadas fueron ESI (+) (**1g**, **1i** y **1l**), MALDI TOF (+) (**1h**, **1j**, **1k** y **1m**) y MALDI TOF (-) (**1m**).

Los compuestos *orto*-ciclopaladados **1g** y **1i–1k**, que presentan una base de Lewis puente entre dos unidades metaladas, dieron lugar a una señal correspondiente al ión  $[M - Cl]^+$ , lo que constata la existencia de la especie dinuclear. El complejo **1h**, en cambio, mostró únicamente el fragmento monopositivo  $[Pd(L)(NN)]^+$ ,\* que confirma la coordinación del 1,3-diaminopropan-2-ol al centro metálico. El resto de las señales observadas para estos compuestos corresponden a fragmentos mononucleares que, por lo general, conservan la base de Lewis  $L \widehat{L}$ . Los espectros de masas de los complejos **1g** y **1i** presentan, además, fragmentos debidos a la coordinación de una o dos moléculas de acetonitrilo (que se emplea como disolvente en la ionización por electropulverización).

A continuación se adjunta el espectro de masas MALDI TOF (+) del compuesto ciclotmetalado **1k** (Figura 3.20).



**Figura 3.20.** Espectro de masas MALDI TOF (+) (DHB) del complejo *orto*-ciclopaladado **1k**. En la asignación de los fragmentos, L representa el ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etamina metalado y PP designa el difosfano. El pico monoisotópico se representa con el distintivo «•».

En cuanto a los compuestos mononucleares **1l** y **1m**, que presentan la base de Lewis quelatada, se detectó la señal atribuible al fragmento catiónico  $[Pd(L)(NN)]^+$  (para **1l**,

\* Donde L corresponde al ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etamina metalado y NN designa la diamina 1,3-diaminopropan-2-ol. En la **Figura 8.1** (*Experimental*, Capítulo 8) se puede consultar la nomenclatura específica empleada en las fragmentaciones de los espectros de masas.

donde NN representa la etilendiamina) y  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PP})]^+$  (para **1m**, donde PP designa el ligando dppe), cuya distribución isotópica concuerda con la esperada para una molécula que contiene un átomo de paladio y dos átomos de cloro.

En la **Tabla B.7** del Apéndice B se recogen las fragmentaciones más significativas de los espectros de masas de los complejos **1g–1m**.

### 3.4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

En la **Tabla 3.6** se exponen las vibraciones más representativas de los espectros de infrarrojo de los derivados **1g–1m**.

**Tabla 3.6.** Frecuencias seleccionadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros de infrarrojo de los compuestos ciclometalados **1g–1m**.

|                            | $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ | $\bar{\nu}(\text{NH}_2)$               | $q$ , sens. X <sup>a</sup> | $\bar{\nu}(\text{Pd}-\text{Cl})$ <sup>b</sup> |
|----------------------------|--------------------------------|--|----------------------------|---|
| <b>1g</b> <sup>c,d</sup>   | 1613                           | 3321 <sup>e</sup><br>3263 <sup>f</sup> | –                          | 296   |
| <b>1h</b> <sup>c,d,g</sup> | 1612                           | 3295 <sup>e</sup><br>3237 <sup>f</sup> | –                          | 300   |
| <b>1i</b> <sup>c,d</sup>   | 1608 <sup>h</sup>              | –                                      | –                          | 309   |
| <b>1j</b> <sup>c,d</sup>   | 1626                           | –                                      | 1101                       | 296   |
| <b>1k</b> <sup>c,d</sup>   | 1624                           | –                                      | 1099                       | 302   |
| <b>1l</b> <sup>c</sup>     | 1611                           | 3319<br>3260<br>3214<br>3142           | –                          | –   |
| <b>1m</b> <sup>c</sup>     | 1622                           | –                                      | 1108<br>1103               | –   |

<sup>a</sup> Modo  $q$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>b</sup> Absorción registrada en el rango espectral 200–450  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> En el espectro de infrarrojo medio se emplea KBr como medio dispersante. <sup>d</sup> En el espectro de infrarrojo lejano se emplea polietileno como medio dispersante. <sup>e</sup> Vibración de tensión asimétrica. <sup>f</sup> Vibración de tensión simétrica. <sup>g</sup> También presenta la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (3386  $\text{cm}^{-1}$ ). <sup>h</sup> La banda atribuible a la vibración del enlace C=N del grupo imínico coincide con la vibración de tensión del enlace C=N del ligando puente 4,4'-bipiridina.<sup>[253]</sup>

Como ya se comentó anteriormente en el Apartado 3.3.2.3, la banda más característica de los espectros de infrarrojo de los compuestos *orto*-ciclopaladados estudiados es la correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace del grupo CH=N, cuyo desplazamiento hacia frecuencias menores respecto a la banda análoga de la base de Schiff libre (a  $1645\text{ cm}^{-1}$ ) constata la coordinación del nitrógeno imínico al metal.<sup>[1]</sup> Nótese que la diferencia en la posición de esta banda respecto a la del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina es de *ca.*  $20\text{ cm}^{-1}$  en los complejos que contienen una base de Lewis [*P,P*] (**1j**, **1k** y **1m**) frente a una diferencia de *ca.*  $35\text{ cm}^{-1}$  en aquellos compuestos con bases de Lewis [*N,N*] (**1g**, **1h**, **1i** y **1l**). La razón radica en la mayor influencia *trans* de los ligandos *P*-dadores, que se asocia a un menor debilitamiento del doble enlace CH=N, de manera que su vibración de tensión es, por consiguiente, más energética.

Los complejos que contienen una diamina primaria puente en su estructura [2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) (en **1g**) y 1,3-diaminopropan-2-ol (en **1h**)] dan lugar a dos señales —generalmente agudas— en la región comprendida entre  $3200\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyen a la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo amino. En cuanto al compuesto iónico **1l**, la presencia de dos grupos NH<sub>2</sub> no equivalentes conduce a cuatro bandas debidas a las vibraciones de enlace de este grupo funcional.

Al igual que en los derivados con trifenilfosfano **1e** y **1f**, los espectros de infrarrojo de los complejos **1j** y **1k** revelan una banda intensa a  $1101\text{ cm}^{-1}$  y  $1099\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, atribuible al modo *q* de las vibraciones sensibles a X. La comparación de la intensidad de estas bandas con la respectiva en el difosfano libre confirma la coordinación de la base de Lewis al centro de paladio(II).<sup>\*</sup> La quelación de la *dpe* en el complejo iónico **1m** da lugar a dos absorciones debidas al modo *q*,<sup>[199]</sup> que, en consonancia con la bibliografía, se desplazan a energías más altas en relación con el difosfano libre.<sup>[195,197–200]</sup>

Adicionalmente, el espectro de IR del compuesto **1m** exhibe una banda muy intensa a  $839\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión asimétrica del enlace P–F del contraión PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.<sup>[254]</sup>

---

\* En el difosfano libre, el modo *q* de las vibraciones sensibles a X se sitúa a  $1100\text{ cm}^{-1}$  (*dpe*) y  $1092\text{ cm}^{-1}$  (*trans-dppene*).<sup>[199]</sup>

El análisis de las absorciones atribuibles a las vibraciones de tensión Pd–Cl, características de la zona de infrarrojo lejano, permite establecer el modo de coordinación del ligando cloruro. Los complejos **1g–1k** presentan una única banda localizada aproximadamente a  $300\text{ cm}^{-1}$  (**Tabla 3.6**), que se asigna a la vibración de estiramiento de un enlace Pd–Cl terminal. Por lo general, esta banda es ligeramente más energética que la vibración de tensión Pd–Cl<sub>trans C</sub> del compuesto ciclometalado puente precursor (**1b**).<sup>[190]</sup> En lo que respecta a los complejos **1l** y **1m**, la ausencia de la vibración Pd–Cl corrobora la quelación de la etilendiamina y de la dppe.

Es importante señalar que el complejo **1j**, que contiene un difosfano de cadena relativamente corta, es un compuesto neutro, pues la posición de la banda asignable al estiramiento del enlace Pd–Cl (a  $296\text{ cm}^{-1}$ ) es propia de ligandos cloruro terminales. Se ha desestimado, por lo tanto, la posibilidad de que se trate de una coordinación  $\mu$ -cloruro, ya que ésta hubiera conducido a una banda con una frecuencia de vibración marcadamente inferior (entre  $15\text{--}45\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[205]</sup> a la absorción Pd–Cl<sub>trans C</sub> del compuesto ciclometalado puente precursor **1b** (cuya banda se sitúa a  $264\text{ cm}^{-1}$ ). Hasta la fecha, los ejemplos bibliográficos de compuestos ciclopaladados [C,N] con dos ligandos puente entre los centros metálicos (una base de Lewis [P,P] y un ligando halogenuro) se limitan a complejos cuyos difosfanos de fórmula PPh<sub>2</sub>RPPH<sub>2</sub> presentan una cadena R muy corta (CH<sub>2</sub>, C=CH<sub>2</sub>, CHMe o NMe).<sup>[51,62,64,65,67,205,206,255,256]</sup>

Pese a que en el rango de trabajo del infrarrojo lejano también pueden detectarse las vibraciones de enlace Pd–P y Pd–N, éstas son de difícil interpretación. La asignación inequívoca de las bandas Pd–N podría solventarse mediante el uso de técnicas de marcado isotópico.<sup>[254]</sup>

#### 3.4.2.4. Conductividad molar

Se ha determinado la conductividad molar de los complejos **1g** y **1m** (en acetona anhidra) y del compuesto **1l** (en metanol anhidro). Debido a las limitaciones de solubilidad del complejo ciclometalado **1g**, las medidas de conductividad se realizaron con muestras de concentración  $10^{-4}\text{ M}$ . Para el resto de los complejos se emplearon muestras  $10^{-3}\text{ M}$ .

Los valores de conductividad molar obtenidos para los complejos iónicos **1l** y **1m** concuerdan con los rangos esperados para un electrolito 1:1 ( $89\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $112\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente).<sup>[257,258]</sup> Los intervalos aceptados para electrolitos 1:1

de concentración aproximada de  $10^{-3}$  M son  $80\text{--}115 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (en metanol) y  $100\text{--}140 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (en acetona).<sup>[257,258]</sup>

Por otro lado, se corroboró que el complejo **1g** no presenta propiedades de conductor electrolítico. En consonancia con los resultados observados por resonancia magnética nuclear, se confirma que el fragmento 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) no actúa como ligando quelato puente. Por analogía, cabría esperar que el compuesto ciclopaladado **1h** condujera al mismo resultado. No obstante, las limitaciones de solubilidad del complejo **1h** junto con los problemas de descomposición han impedido determinar la conductividad molar de este compuesto.

En lo que se refiere a los productos **1i**, **1j** y **1k**, no se han podido realizar medidas de conductividad por motivos de baja solubilidad.

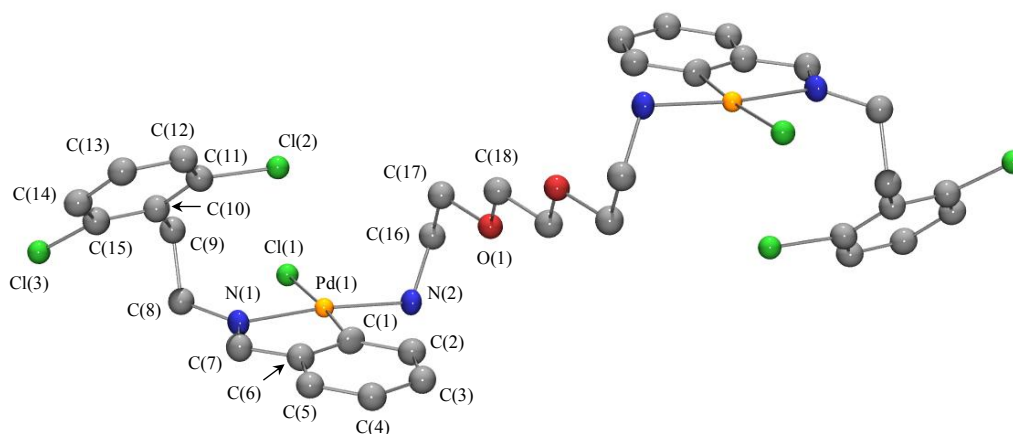
#### 3.4.2.5. *Análisis elemental*

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los derivados **1g–1m** están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

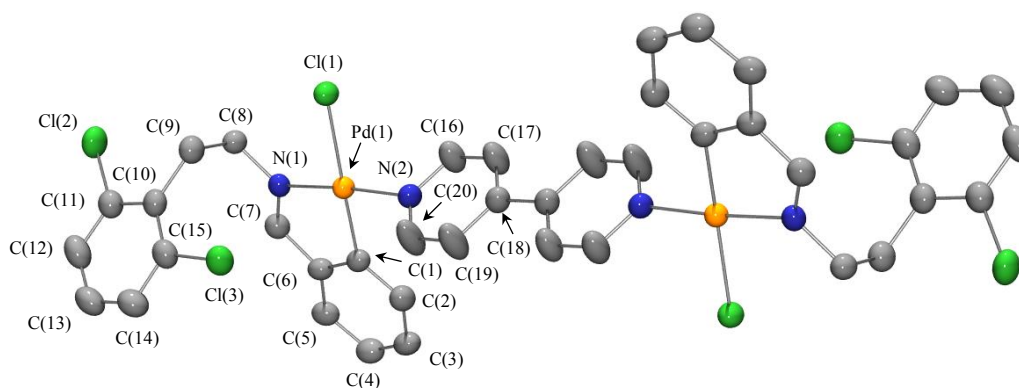
#### 3.4.2.6. *Difracción de rayos X*

Las estructuras cristalinas de los aductos **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>) y **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), resueltas por difracción de rayos X de monocristal, se ilustran en las **Figuras 3.21–3.23**. Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento se recogen en las **Tablas A.2–A.4** del Apéndice A, mientras que las distancias de enlace y los ángulos más representativos se exponen en la **Tabla 3.7**. Estas estructuras pertenecen al sistema triclinico y presentan el grupo espacial  $P\bar{1}$ . Teniendo en cuenta que, en todos los casos, el número de moléculas presentes por celda unidad es 1 ( $Z = 1$ ), es de advertir que se trata de moléculas centrosimétricas. Por otro lado, las moléculas de disolvente de los aductos **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>) presentan desorden, con un factor de ocupación del 50% (en el último caso, sólo en la mitad de las moléculas de solvente).

Los análisis por difracción de rayos X de los compuestos **1g**, **1i** y **1j** confirman las estructuras propuestas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. En todos los casos, la estructura cristalina consiste en un complejo dimetálico donde la base de Lewis  $L\hat{L}$ , dispuesta en posición *trans* al nitrógeno imínico, actúa como ligando puente entre dos centros de paladio(II).

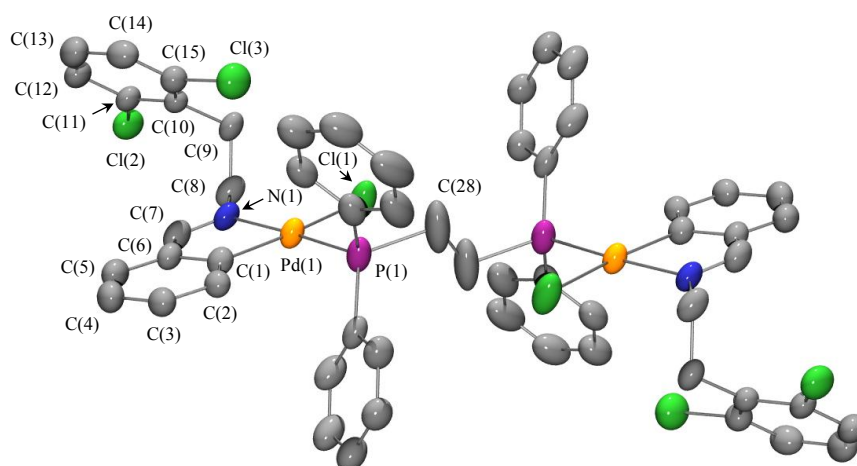


**Figura 3.21.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl})_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N},\kappa\text{N}'\}]$  (**1g**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.



**Figura 3.22.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl})_2\{\mu\text{-}(4,4'\text{-bpy})\}]$  (**1i**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.

Tal como se ha observado en la mayoría de los complejos ciclopaladados con bases de Lewis con coordinación bis(monodentada),<sup>[183,259]</sup> los compuestos **1g**, **1i** y **1j** presentan una disposición *transoide* en estado sólido. No obstante, la bibliografía recoge algún caso donde la disposición *cisoide* se ve estabilizada por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.<sup>[259]</sup>



**Figura 3.23.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl})_2(\mu\text{-dppe})]$  (**1j**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30% del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente, la numeración de los átomos de carbono de los grupos fenilo de la dppe y la numeración de los átomos generados por simetría.

El entorno de coordinación del átomo metálico en los compuestos **1g**, **1i** y **1j** es plano-cuadrado, aunque presenta una ligera distorsión a causa de la quelación (*cf.* los ángulos de mordedura C(1)–Pd(1)–N(1), **Tabla 3.7**). La desviación máxima (en valor absoluto) de un átomo que constituye la esfera de coordinación respecto al plano de coordinación del metal corresponde al carbono C(1) en los complejos **1i** y **1j** (0,078 Å y 0,016 Å, respectivamente), y al átomo de paladio Pd(1) en el complejo **1g** (0,050 Å).

Por otro lado, merecen mención las distancias Pd(1)–N(1) de los compuestos **1g**, **1i** y **1j** (**Tabla 3.7**). Según la bibliografía, cabría esperar un debilitamiento del enlace paladio–nitrógeno imínico comparativamente mayor en el complejo **1j**, como consecuencia de la mayor influencia *trans* que ejerce el fosfano terciario en relación con los ligandos nitrogenados según el orden  $\text{PR}_3 > \text{N}_{(\text{amina primaria})} > \text{N}_{(\text{py})}$ .<sup>[260]</sup> Sin embargo, los valores experimentales de las distancias Pd(1)–N(1) de los compuestos **1g**, **1i** y **1j** [2,091 (5) Å, 2,028 (3) Å y 2,086 (6) Å, respectivamente] no se corresponden con las tendencias descritas en la bibliografía.

**Tabla 3.7.** Selección de distancias de enlace (Å), y ángulos de enlace y de torsión (°) de [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>{μ-NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-κN:κN'}] (**1g**), [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>{μ-(4,4'-bpy)}] (**1i**) y [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>(μ-dppe)] (**1j**). Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

| Distancias de enlace    |             |            |             |
|-------------------------|-------------|------------|-------------|
|                         | <b>1g</b>   | <b>1i</b>  | <b>1j</b>   |
| Pd(1)–C(1)              | 2,003 (3)   | 2,010 (3)  | 2,068 (3)   |
| Pd(1)–N(1)              | 2,091 (5)   | 2,028 (3)  | 2,086 (5)   |
| Pd(1)–Cl(1)             | 2,410 (2)   | 2,409 (2)  | 2,387 (2)   |
| Pd(1)–N(2)              | 2,081 (5)   | 2,054 (3)  | –           |
| Pd(1)–P(1)              | –           | –          | 2,265 (2)   |
| Ángulos de enlace       |             |            |             |
|                         | <b>1g</b>   | <b>1i</b>  | <b>1j</b>   |
| C(1)–Pd(1)–N(1)         | 79,72 (19)  | 81,01 (11) | 80,16 (18)  |
| C(1)–Pd(1)–N(2)         | 94,1 (2)    | 95,66 (11) | –           |
| C(1)–Pd(1)–Cl(1)        | 175,86 (13) | 174,06 (8) | 171,49 (11) |
| C(1)–Pd(1)–P(1)         | –           | –          | 94,22 (12)  |
| N(1)–Pd(1)–N(2)         | 172,5 (2)   | 176,02 (8) | –           |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1)        | 97,03 (16)  | 95,71 (7)  | 91,38 (16)  |
| N(1)–Pd(1)–P(1)         | –           | –          | 174,36 (16) |
| N(2)–Pd(1)–Cl(1)        | 88,92 (16)  | 87,80 (7)  | –           |
| P(1)–Pd(1)–Cl(1)        | –           | –          | 94,24 (7)   |
| Ángulos de torsión      |             |            |             |
|                         | <b>1g</b>   | <b>1i</b>  | <b>1j</b>   |
| C(16)–C(17)–O(1)–C(18)  | –173,0 (6)  | –          | –           |
| C(17)–O(1)–C(18)–C(18') | –176,3 (5)  | –          | –           |
| N(2)–C(16)–C(17)–O(1)   | 57,3 (7)    | –          | –           |
| C(16)–N(2)–Pd(1)–Cl(1)  | 63,3 (4)    | –          | –           |
| Cl(1)–Pd(1)–N(2)–C(16)  | –           | –54,9 (2)  | –           |
| Cl(1)–Pd(1)–P(1)–C(28)  | –           | –          | 10,9 (2)    |

Los átomos generados por simetría llevan adicionalmente el símbolo «l» en su etiqueta. La transformación de simetría para generar el átomo C(18') en **1g** es:  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

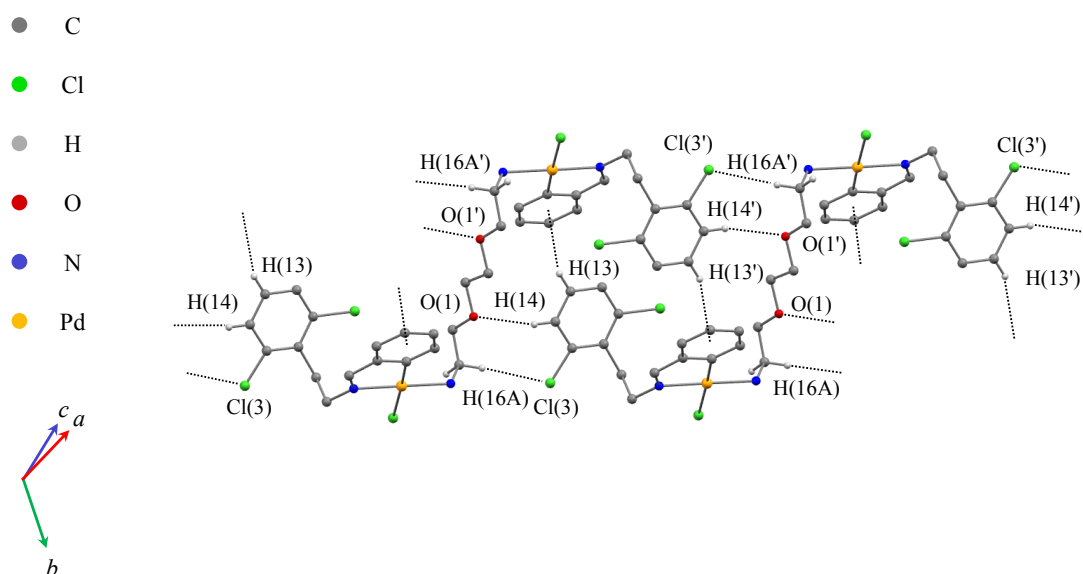


En referencia a la conformación del complejo **1g** (**Figura 3.21**), puede apreciarse que la cadena C(16)–C(17)–O(1)–C(18)–C(18')–O(1')–C(17')–C(16') adopta una disposición en zigzag, tal como se deduce asimismo de los ángulos de torsión C(16)–C(17)–O(1)–C(18) y C(17)–O(1)–C(18)–C(18') [–173,0 (6) ° y –176,3 (5) °, respectivamente]. Nótese que el átomo de N(2), unido directamente al carbono C(16) mediante un enlace sencillo, no es partícipe de esta conformación en zigzag, debido a que, en estado sólido, las moléculas del compuesto **1g** presentan un enlace de hidrógeno N(2)–H(2A)···O(1) intramolecular, que se define según los parámetros  $d_{\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(1)} = 2,503$  (7) Å,  $d_{\text{N}(2)\cdots\text{O}(1)} = 2,900$  (8) Å y  $\alpha_{\text{N}(2)\text{--H}(2\text{A})\cdots\text{O}(1)} = 107,2$  (4) °. Por tanto, el ángulo de torsión N(2)–C(16)–C(17)–O(1) difiere marcadamente de los anteriores [57,3 (7) °]. De acuerdo con la bibliografía, una distancia N···O en torno a 2,85 Å se considera un enlace de hidrógeno de carácter fuerte.<sup>[236]</sup>

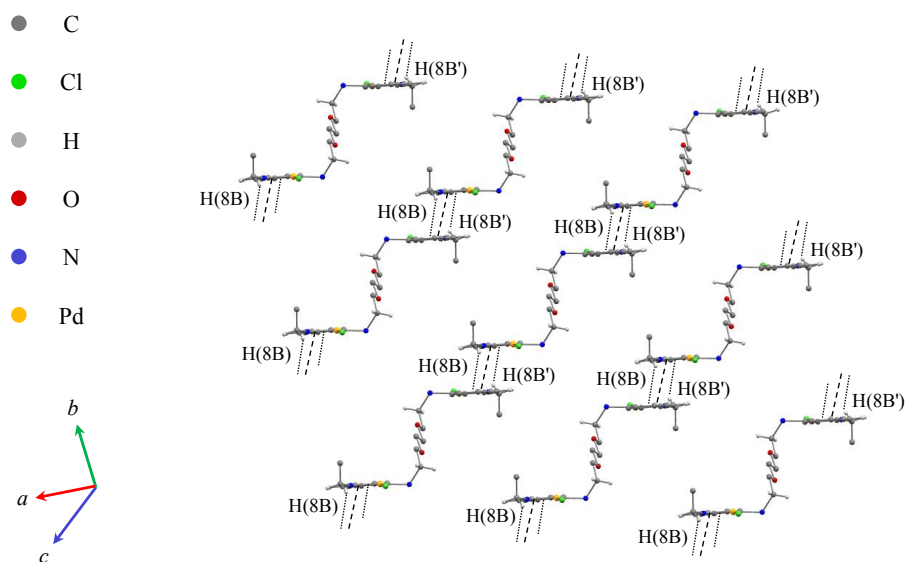
En los complejos **1g**, **1i** y **1j**, la orientación de los fragmentos CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) respecto al metalociclo contiguo se rige por interacciones intramoleculares débiles de tipo C–Cl···π<sub>paladaciclo</sub>. Las distancias Cl(2)···centroide (**1g**) y Cl(3)···centroide (**1i** y **1j**) se encuentran dentro del intervalo esperado para este tipo de interacciones (3,4–3,8 Å).<sup>[261–264]</sup>

Por otro lado, el ángulo diedro que describe el anillo ciclopaladado y el plano que comprende los fragmentos centrales C(16)–C(17)–O(1)–C(18) (**1g**), N(2)–C(16)–C(17)–C(18)–C(19)–C(20) (**1i**) y P(1)–C(28)–C(28')–P(1') (**1j**) toma, respectivamente, el valor de 71,8 °, de 64,01 (13) ° y 73,0 (9) °.

Las moléculas del compuesto **1g** se empaquetan en forma de cadenas que se extienden a lo largo de la dirección [111]. Las interacciones intermoleculares presentes en una misma cadena consisten en enlaces de hidrógeno no convencionales C–H···X (X = O y Cl) y C–H···π, ilustrados en la **Figura 3.24**. Las distancias y ángulos de los contactos C–H···O y C–H···π se ajustan a los rangos bibliográficos comentados en el Apartado 3.3.2.5.<sup>[228,229,233,234,236,238]</sup> Asimismo, la distancia H···Cl del enlace de hidrógeno C(16)–H(16A)···Cl(3) [2,90 (1) Å] se encuentra dentro del intervalo aceptado para una interacción C–H···Cl corta (2,57–2,94 Å).<sup>[235,238]</sup> La unión entre cadenas se establece por interacción π entre anillos ciclopaladados de cadenas vecinas, cuyos centroides se encuentran a una distancia de 3,58 Å y donde el ángulo de deslizamiento β es de 23,7 °. Esta interacción entre cadenas, que da lugar a una red bidimensional, se ve reforzada por interacciones C–H···π entre el C(8)–H(8B) y el sistema π del fenilo metalado [(C(1)→C(6))] (**Figura 3.25**).



**Figura 3.24.** Red de enlaces de hidrógeno no convencionales responsables del empaquetamiento cristalino en forma de cadenas del complejo  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl})_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\}]$  (**1g**), entre los que figuran los contactos  $\text{C}(16)\text{-H}(16\text{A})\cdots\text{Cl}(3)$ ,  $\text{C}(14)\text{-H}(14)\cdots\text{O}(1)$  y  $\text{C}(13)\text{-H}(13)\cdots\pi$ . Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno (salvo los de aquellos grupos implicados en las interacciones intermoleculares que definen una cadena).



**Figura 3.25.** Vista de las interacciones  $\pi$  entre los anillos ciclopaladados (línea discontinua, ----) y de las interacciones  $\text{C-H}\cdots\pi$  (línea punteada, ⋯) responsables de la unión entre cadenas en el compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl})_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\}]$  (**1g**). Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno (salvo los de aquellos grupos implicados en las interacciones intermoleculares) y los anillos fenílicos *orto*-diclorosustituídos.

En lo que respecta a los complejos ciclometalados **1i** y **1j**, el empaquetamiento cristalino es marcadamente más simple que en los casos comentados anteriormente en este capítulo (**1a** y **1g**). Aplicando en la búsqueda de contactos intermoleculares las mismas pautas que en las situaciones anteriores, se concluye que las estructuras **1i** y **1j** no presentan interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$ , C-H $\cdots$  $\pi$ , C-H $\cdots$ N ni C-H $\cdots$ Cl. El empaquetamiento cristalino de estos complejos es el resultado de la unión de moléculas discretas por fuerzas de van der Waals.

Por último, cabe mencionar que, salvo error u omisión, no se han descrito estructuras cristalinas de compuestos ciclometalados que contengan el ligando 2,2'-(etilendioxo)bis(etilamina) actuando como puente. Asimismo, hasta la fecha sólo se han publicado las estructuras cristalinas de dos complejos ciclometalados {[C,N] y [C,N,N], ambos de platino(II)} con el ligando puente 4,4'-bipiridina.<sup>[265,266]</sup> Si bien la síntesis de compuestos ciclometalados con difosfanos puente es un área extensamente explorada por Vila y colaboradores, que han publicado numerosas estructuras cristalinas con una amplia gama de difosfanos puente,<sup>[50,59,65,66,68,77,111,267]</sup> los ejemplos descritos que presentan el ligando 1,2-bis(difenilfosfino)etano con coordinación puente son escasos.<sup>[72,268,269]</sup>

## Bibliografía

- [1] H. Onoue and I. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43 (2), 431–436.
- [2] B. Mu, T. Li, C. Li, P. Liu, W. Shang, and Y. Wu, *Tetrahedron*, **2009**, 65 (12), 2599–2604.
- [3] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, and S. Wimperis, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 633 (1–2), 173–181.
- [4] R. B. Bedford and C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.*, **2001**, (17), 1540–1541.
- [5] H. Weissman and D. Milstein, *Chem. Commun.*, **1999**, (18), 1901–1902.
- [6] J. Dupont, C. S. Consorti, and J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105 (6), 2527–2571.
- [7] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, and D. Holder, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248 (21–24), 2283–2321.
- [8] I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (24), 4055–4082.
- [9] R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, **2003**, (15), 1787–1796.
- [10] C. Nájera and D. A. Alonso, «Application of Cyclopalladated Compounds as Catalysts for Heck and Sonogashira Reactions» (chap. 8). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [11] R. B. Bedford, «Palladacyclic Pre-Catalysts for Suzuki Coupling, Buchwald-Hartwig Amination and Related Reactions» (chap. 9). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [12] A. C. F. Caires, *Anticancer Agents Med. Chem.*, **2007**, 7 (5), 484–491.
- [13] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Appl. Organomet. Chem.*, **1993**, 7 (1), 57–61.
- [14] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (18), 5181–5187.
- [15] M. Á. Peláez, T. Ramírez, M. Martínez, P. Sharma, C. Álvarez, and R. Gutiérrez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630 (10), 1489–1494.
- [16] X. Riera, A. Caubet, C. López, and V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18 (19), 2549–2555.
- [17] A. D. Ryabov, «Cyclopalladated Compounds as Enzyme Prototypes and Anticancer Drugs» (chap. 13). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [18] M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, and C. E. García-Prieto, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 (4), 998–1010.
- [19] J. Buey and P. Espinet, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 507 (1–2), 137–145.
- [20] M. J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros, and J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (5), 1899–1906.
- [21] S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J. L. Gallani, D. Guillon, and B. Donnio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, (8), 1210–1218.
- [22] B. Donnio and D. W. Bruce, «Liquid Crystalline *Ortho*-Palladated Complexes» (chap. 11). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [23] S. A. Hudson and P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93 (3), 861–885.

- [24] F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, and A. Tuzi, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357 (2), 548–556.
- [25] U. Caruso, A. Di Matola, B. Panunzi, A. Roviello, and A. Sirigu, *Polymer*, **2001**, 42 (9), 3973–3980.
- [26] P. Espinet, J. A. Miguel, J. M. Martín-Álvarez, and B. Villacampa, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695 (3), 437–440.
- [27] J. Buey, S. Coco, L. Díez, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, J. A. Miguel, S. García-Granda, A. Tesouro, I. Ledoux, and J. Zyss, *Organometallics*, **1998**, 17 (9), 1750–1755.
- [28] D. P. Lydon, G. W. V. Cave, and J. P. Rourke, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7 (3), 403–406.
- [29] J. Arias, M. Bardají, and P. Espinet, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (23), 4990–4999.
- [30] J. Albert, J. Granell, and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 273 (3), 393–399.
- [31] J. Albert, J. Granell, and J. Sales, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1989**, 19 (10), 1009–1021.
- [32] J. Albert, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1990**, 9 (5), 1405–1413.
- [33] J. Albert, R. M. Ceder, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1992**, 11 (4), 1536–1541.
- [34] J. Albert, J. Granell, G. Muller, D. Sainz, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Tetrahedron: Asymm.*, **1995**, 6 (2), 325–328.
- [35] J. Albert, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Organometallics*, **1995**, 14 (3), 1393–1404.
- [36] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 494 (1–2), 95–103.
- [37] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522 (1), 59–67.
- [38] J. Albert and J. Granell, Synthesis of five- and six-membered palladacycles with anionic C–N bidentate ligands and some applications of optically active metallacycles. In *Trends in Organometallic Chemistry*, J. L. Atwood, R. Corriu, A. H. Cowley, M. F. Lappert, A. Nakamura, and M. Pereyre (Eds.), Research Trends: Trivandrum (India), **1999**.
- [39] J. Albert, J. M. Cadena, J. R. Granell, and X. Solans, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, 11 (9), 1943–1955.
- [40] J. Albert, R. Bosque, J. Granell, and R. Tavera, *Polyhedron*, **2001**, 20 (26–27), 3225–3229.
- [41] J. Albert, J. M. Cadena, A. González, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 277–283.
- [42] J. Albert, L. D'Andrea, J. Granell, R. Tavera, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (14), 3070–3080.
- [43] R. Bosque, C. López, J. Sales, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, (5), 735–745.
- [44] R. Bosque, C. López, and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498 (2), 147–154.
- [45] R. Bosque, C. López, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Organometallics*, **1999**, 18 (7), 1267–1274.
- [46] R. Bosque, M. Benito, and C. López, *New J. Chem.*, **2001**, 25 (6), 827–833.
- [47] S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, 20 (24–25), 2925–2933.
- [48] S. Castro-Juiz, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. J. Suárez, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2009**, 28 (23), 6657–6665.

- [49] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (1), 39–48.
- [50] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654 (1–2), 162–169.
- [51] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, (9), 2389–2401.
- [52] J. J. Fernández, M. Gayoso, J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, J. M. Ortigueira, A. Fernández, and M. López-Torres, *An. Quím.*, **1995**, 91 (5–6), 343–350.
- [53] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, 28 (16), 3607–3613.
- [54] C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *New J. Chem.*, **1998**, 22 (9), 977–982.
- [55] C. López, A. Caubet, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 87–102.
- [56] C. López, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Polyhedron*, **2001**, 20 (9–10), 987–994.
- [57] R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, and J. J. Fernández, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14 (10), 634–639.
- [58] R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. Suárez, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26 (10), 1425–1432.
- [59] L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, J. M. Vila, N. Gómez-Blanco, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (4), 685–700.
- [60] B. Teijido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 71–79.
- [61] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2010**, 29 (15), 3303–3307.
- [62] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696 (3), 764–771.
- [63] J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, and M. Gayoso, *Transition Met. Chem.*, **1986**, 11 (9), 342–346.
- [64] J. M. Vila, M. Gayoso, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, and A. Suárez, *Polyhedron*, **1990**, 9 (22), 2741–2745.
- [65] J. M. Vila, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, M. Gayoso, A. Castiñeiras, W. Hiller, and J. Strähle, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 179 (2), 171–178.
- [66] J. M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N. A. Bailey, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 448 (1–2), 233–239.
- [67] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Fernández, N. A. Bailey, and H. Adams, *Polyhedron*, **1993**, 12 (2), 171–180.
- [68] J. M. Vila, M. Gayoso, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, N. A. Bailey, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471 (1–2), 259–263.
- [69] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556 (1–2), 31–39.
- [70] J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 239–248.

- [71] J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, and R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22 (2), 241–246.
- [72] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665 (1–2), 76–86.
- [73] G. Zhao, Q. G. Wang, and T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, (7), 1241–1247.
- [74] R. Bosque, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453 (1), 147–154.
- [75] R. Ares, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (24), 3655–3667.
- [76] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, L. Naya, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (20), 4197–4208.
- [77] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (22), 2309–2315.
- [78] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, A. Suárez, R. Mosteiro, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665 (1–2), 87–94.
- [79] J. Spencer, A. Casini, O. Zava, R. P. Rathnam, S. K. Velhanda, M. Pfeffer, S. K. Callear, M. B. Hursthouse, and P. J. Dyson, *Dalton Trans.*, **2009**, (48), 10731–10735.
- [80] A. Fernández, P. Uría, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 620 (1–2), 8–19.
- [81] K. Selvakumar and S. Vancheesan, *Polyhedron*, **1996**, 15 (22), 3979–3986.
- [82] X. Chang, Y. Wang, Y. Jiang, Y. Guo, D. Song, and F. Verpoort, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 713, 134–142.
- [83] C. López, A. Pawelczyk, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6 (5), 451–454.
- [84] R. Akaba, H. Sakuragi, and K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58 (6), 1711–1716.
- [85] C. M. Anderson, M. Crespo, M. C. Jennings, A. J. Lough, G. Ferguson, and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1991**, 10 (8), 2672–2679.
- [86] M. Crespo, C. Grande, and A. Klein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (10), 1629–1637.
- [87] N. Kise, H. Oike, E. Okazaki, M. Yoshimoto, and T. Shono, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60 (13), 3980–3992.
- [88] M. Kobayashi, M. Yoshida, and H. Minato, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41 (20), 3322–3324.
- [89] V. Koleva, T. Dudev, and I. Wawer, *J. Mol. Struct.*, **1997**, 412 (1–2), 153–159.
- [90] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, and R. Martínez, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Masson: Barcelona (Spain), **2004**.
- [91] V. Sharma and M. S. Y. Khan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36 (7–8), 651–658.
- [92] P. A. S. Smith and C. V. Dang, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41 (11), 2013–2015.
- [93] M. Crespo, M. Martínez, and J. Sales, *Organometallics*, **1992**, 11 (3), 1288–1295.
- [94] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (22), 3597–3607.
- [95] G. Tennant, «Imines, Nitrones, Nitriles, and Isocyanides» (chap. 8). In *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds* (vol. 2), D. Barton and W. D. Ollis (Eds.), Pergamon Press: Norwich, **1979**.

- [96] C. Catiuela, L. R. Falvello, J. C. Ginés, R. Navarro, and E. P. Urriolabeitia, *New J. Chem.*, **2001**, 25 (2), 344–352.
- [97] A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612 (1–2), 85–95.
- [98] C. López, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650 (1–2), 258–267.
- [99] C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681 (1–2), 82–90.
- [100] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, and C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88 (12), 2775–2786.
- [101] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (22), 3533–3539.
- [102] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45 (9), 581–587.
- [103] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45 (10), 643–648.
- [104] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 403–425.
- [105] R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (8), 1827–1836.
- [106] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, and A. T. Hutton, *Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005*, M. A. Ciriano and P. R. Polo (Eds.), Prentice Hall, Zaragoza: Spain, **2007**.
- [107] Y. Fuchita, H. Tsuchiya, and A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 233 (1–2), 91–96.
- [108] J. Vicente and I. Saura-Llamas, *Comments Inorg. Chem.*, **2007**, 28 (1–2), 39–72.
- [109] S. Pérez, R. Bosque, C. López, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 625 (1), 67–76.
- [110] M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, and M. T. Pereira, *Organometallics*, **2001**, 20 (7), 1350–1353.
- [111] M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, and J. M. Vila, *Organometallics*, **2002**, 21 (17), 3628–3636.
- [112] V. V. Dunina, L. G. Kuz'mina, M. Y. Kazakova, O. N. Gorunova, Y. K. Grishin, and E. I. Kazakova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, (6), 1029–1039.
- [113] J. Albert, J. Granell, A. Luque, J. Mínguez, R. Moragas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522 (1), 87–95.
- [114] J. Albert, L. D'Andrea, G. García, J. Granell, A. Rahmouni, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Polyhedron*, **2009**, 28 (13), 2559–2564.
- [115] J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, S. Delgado, J. Granell, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8 (10), 2279–2287.
- [116] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, G. Muller, D. Panyella, and C. Sañudo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, (6), 1283–1286.
- [117] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, G. Muller, J. I. Ordinas, D. Panyella, C. Puerta, C. Sañudo, and P. Valerga, *Organometallics*, **1999**, 18 (17), 3511–3518.
- [118] J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, J. R. Granell, G. Muller, and J. I. Ordinas, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, 11 (16), 3335–3343.
- [119] J. Albert, J. M. Cadena, S. Delgado, and J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 603 (2), 235–239.
- [120] K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, and S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99 (24), 7876–7886.



- [121] J. Albert, J. Granell, and G. Muller, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (10), 2101–2106.
- [122] S. B. Wild, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 166, 291–311.
- [123] J. Albert, R. Bosque, M. J. Cadena, S. Delgado, and J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 634 (1), 83–89.
- [124] V. V. Dunina, L. G. Kuz'mina, M. Y. Kazakova, Y. K. Grishin, Y. A. Veits, and E. I. Kazakova, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, 8 (15), 2537–2545.
- [125] F. Levrat, H. Stoeckli-Evans, and N. Engel, *Tetrahedron: Asymm.*, **2002**, 13 (21), 2335–2344.
- [126] J. Dupont, M. Pfeffer, L. Theurel, M. A. Rotteveel, A. De Cian, and J. Fisher, *New J. Chem.*, **1991**, 15 (7), 551–558.
- [127] M. Minakawa, K. Takenaka, and Y. Uozumi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, (12), 1629–1631.
- [128] L. Battan, S. Fantasia, M. Manassero, A. Pasini, and M. Sansoni, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358 (3), 555–564.
- [129] R. Navarro and E. P. Urriolabeitia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (23), 4111–4122.
- [130] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (3), 712–713.
- [131] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, and P. G. Jones, *Organometallics*, **1997**, 16 (10), 2127–2138.
- [132] N. J. DeStefano and J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10 (5), 998–1003.
- [133] J. A. Davies and F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **1981**, 81 (1), 79–90.
- [134] J. L. Burmeister and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3 (11), 1587–1593.
- [135] J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland, and M. C. Ramírez de Arellano, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 (10), 3066–3075.
- [136] J. Vicente, J. A. Abad, E. Martínez-Viviente, and P. G. Jones, *Organometallics*, **2002**, 21 (21), 4454–4467.
- [137] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, and M. C. Ramírez de Arellano, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 164–172.
- [138] J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland, and M. C. Ramírez de Arellano, *Chem. Commun.*, **1997**, (10), 959–960.
- [139] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, D. Bautista, C. Ramírez de Arellano, and P. G. Jones, *Organometallics*, **2009**, 28 (14), 4175–4195.
- [140] J. Vicente, J. A. Abad, F. S. Hernández-Mata, and P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (15), 3848–3849.
- [141] J. M. Casas, J. Forniés, S. Fuertes, A. Martín, and V. Sicilia, *Organometallics*, **2007**, 26 (7), 1674–1685.
- [142] M. Crespo, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681 (1–2), 143–149.
- [143] J. Albert, J. Granell, A. Luque, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Polyhedron*, **2006**, 25 (3), 793–800.
- [144] J. Dehand, J. Fischer, M. Pfeffer, A. Mitschler, and M. Zinsius, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15 (11), 2675–2681.
- [145] J. Granell, D. Sainz, J. Sales, X. Solans, and M. Font-Altava, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, (9), 1785–1790.
- [146] X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, E. Freisinger, M. Willermann, and B. Lippert, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 629 (1–2), 97–108.
- [147] J. M. Vila, M. T. Pereira, G. Alberdi, M. Mariño, J. J. Fernández, M. López-Torres, and R. Ares, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 659 (1–2), 67–72.

- [148] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26 (7), 895–901.
- [149] D. J. de Geest, B. J. O'Keefe, and P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579 (1–2), 97–105.
- [150] P. G. Evans, N. A. Brown, G. J. Clarkson, C. P. Newman, and J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (6), 1251–1256.
- [151] J. Zhou, Q. Wang, and H. Sun, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (6), m821.
- [152] M. A. Ciriano, P. Espinet, E. Lalinde, M. B. Ros, and J. L. Serrano, *J. Mol. Struct.*, **1989**, 196, 327–341.
- [153] M. Lousame, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, and J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, (9), 2055–2062.
- [154] A. D. Ryabov, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26 (8), 1252–1260.
- [155] J. Selbin, K. Abboud, S. F. Watkins, M. A. Gutiérrez, and F. R. Fronczek, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 241 (2), 259–268.
- [156] J. Ruiz, N. Cutillas, V. Rodríguez, J. Sampedro, G. López, P. A. Chaloner, and P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (17), 2939–2946.
- [157] J. Ruiz, J. Lorenzo, L. Sanglas, N. Cutillas, C. Vicente, M. D. Villa, F. X. Avilés, G. López, V. Moreno, J. Pérez, and D. Bautista, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45 (16), 6347–6360.
- [158] A. J. Deeming, M. N. Meah, P. A. Bates, and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, (8), 2193–2199.
- [159] B. J. O'Keefe and P. J. Steel, *Organometallics*, **1998**, 17 (16), 3621–3623.
- [160] J. Albert, L. D'Andrea, J. Bautista, A. González, J. Granell, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Organometallics*, **2008**, 27 (19), 5108–5117.
- [161] J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, and J. H. Rodríguez, *Organometallics*, **1992**, 11 (9), 3013–3018.
- [162] F. Zamora, S. Luna, P. Amo-Ochoa, L. A. Martínez-Cruz, and A. Vegas, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522 (1), 97–103.
- [163] C. Navarro-Ranninger, F. Zamora, I. López-Solera, A. Monge, and J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506 (1–2), 149–154.
- [164] A. D. Ryabov, L. G. Kuz'mina, V. A. Polyakov, G. M. Kazankov, E. S. Ryabova, M. Pfeffer, and R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, (6), 999–1006.
- [165] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1999**, 18 (17), 3337–3341.
- [166] B. J. O'Keefe and P. J. Steel, *Acta Cryst.*, **2000**, C56 (12), 1440–1441.
- [167] M. Dinçer, N. Özdemir, M. E. Günay, and B. Çetinkaya, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (2), m381.
- [168] R. F. Carina, A. F. Williams, and G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548 (1), 45–48.
- [169] D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, and K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (6), 965–980.
- [170] G. Balavoine and J. C. Clinet, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 390 (3), C84–C88.
- [171] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, and L. New, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, (11), 1490–1496.
- [172] J. Albert, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 (2), 422–429.
- [173] J. Albert, J. Granell, and R. Tavera, *Polyhedron*, **2003**, 22 (2), 287–291.

- [174] K. P. Vollhardt and N. E. Schore, *Química orgánica*, 3<sup>rd</sup> ed., Omega: Spain, **2000**.
- [175] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, and R. G. Cooks, *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall: USA, **1998**.
- [176] J. Vicente, I. Saura-Llamas, and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, (23), 3619–3624.
- [177] O. N. Gorunova, K. J. Keuseman, B. M. Goebel, N. A. Kataeva, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, V. V. Dunina, and I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (14), 2382–2394.
- [178] J. M. Valk, F. Maassarani, P. van der Sluis, A. L. Spek, J. Boersma, and G. van Koten, *Organometallics*, **1994**, 13 (6), 2320–2329.
- [179] C. L. Chen, Y. H. Liu, S. M. Peng, and S. T. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (10), 1806–1815.
- [180] D. C. R. Hockless, P. A. Gugger, P. H. Leung, R. C. Mayadunne, M. Pabel, and S. B. Wild, *Tetrahedron*, **1997**, 53 (11), 4083–4094.
- [181] A. D. Ryabov and A. K. Yatsimirsky, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23 (6), 789–790.
- [182] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26 (4), 398–404.
- [183] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, and H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (23), 4193–4201.
- [184] D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595 (2), 199–207.
- [185] A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 1–12.
- [186] J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, P. G. Jones, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1997**, 16 (5), 826–833.
- [187] J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Cuadrado, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **2003**, 22 (26), 5513–5517.
- [188] M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, D. Vázquez-García, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (20), 2063–2069.
- [189] C. López and R. Bosque, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 524 (1–2), 247–252.
- [190] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: USA, **1997**.
- [191] G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33 (3), 227–250.
- [192] K. Ito and H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, **1956**, 34 (1), 170–178.
- [193] C. B. Anderson and B. J. Burreson, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7 (1), 181–187.
- [194] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1350–1356.
- [195] R. Faggiani, H. E. Howard-Lock, C. J. L. Lock, and M. A. Turner, *Can. J. Chem.*, **1987**, 65 (7), 1568–1575.
- [196] G. B. Deacon, R. A. Jones, and P. E. Rogasch, *Aust. J. Chem.*, **1963**, 16 (3), 360–370.
- [197] G. B. Deacon and J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta A*, **1968**, 24 (7), 845–852.
- [198] R. J. H. Clark and A. J. Hempleman, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27 (13), 2225–2229.
- [199] A. J. Carty, *Can. J. Chem.*, **1967**, 45 (24), 3187–3192.
- [200] P. P. Singh, S. P. Yadav, and S. B. Sharma, *Aust. J. Chem.*, **1977**, 30 (9), 1921–1928.
- [201] R. D. Kross and V. A. Fassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77 (22), 5858–5860.

- [202] R. Bosque, *Preparación y ciclopaladación de bases de Schiff derivadas del ferroceno* (Ph.D. dissertation), J. Sales and C. López (Supvs.), Barcelona (Spain): Universidad de Barcelona, Departamento de Química Inorgánica, **1994**.
- [203] S. Pérez, *Síntesis, caracterización y estudio de las aplicaciones de compuestos heteropolimetálicos derivados del ferroceno* (Ph.D. dissertation), C. López and A. Caubet (Supvs.), Barcelona (Spain): Universidad de Barcelona, Departamento de Química Inorgánica, **2005**.
- [204] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, and J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506 (1–2), 165–174.
- [205] L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (9–10), 1273–1282.
- [206] J. M. Vila, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, and J. J. Fernández, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 185–192.
- [207] J. Dehand, M. Pfeffer, and J. Shamir, *Spectrochim. Acta*, **1977**, 33A (12), 1101–1102.
- [208] T. G. Appleton, H. C. Clark, and L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **1973**, 10 (3–4), 335–422.
- [209] M. J. Tredwell, M. Gulias, N. Gaunt-Bremeyer, C. C. C. Johansson, B. S. L. Collins, and M. J. Gaunt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50 (5), 1076–1079.
- [210] J. E. Bercaw, M. W. Day, S. R. Golisz, N. Hazari, L. M. Henling, J. A. Labinger, S. J. Schofer, and S. Virgil, *Organometallics*, **2009**, 28 (17), 5017–5024.
- [211] J. M. Chitanda, D. E. Prokopchuk, J. Wilson-Quail, and S. R. Foley, *Organometallics*, **2008**, 27 (10), 2337–2345.
- [212] A. Moyano, M. Rosol, R. M. Moreno, C. López, and M. A. Maestro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44 (12), 1865–1869.
- [213] R. Giri, J. Liang, J. G. Lei, J. J. Li, D. H. Wang, X. Chen, I. Clement-Naggar, C. Guo, B. M. Foxman, and J. Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44 (45), 7420–7424.
- [214] R. Giri, X. Chen, and J. Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44 (14), 2112–2115.
- [215] C. Huang, N. Chernyak, A. S. Dudnik, and V. Gevorgyan, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, 353 (8), 1285–1305.
- [216] J. A. Jordan-Hore, C. C. C. Johansson, M. Gulias, E. M. Beck, and M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (48), 16184–16186.
- [217] M. Rosol and A. Moyano, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 (9), 2291–2296.
- [218] M. T. Alonso, O. Juanes, J. de Mendoza, and J. C. Rodríguez-Ubis, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 430 (3), 349–355.
- [219] Y. Fuchita, K. Hiraki, and Y. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 280 (2), C51–C53.
- [220] M. Pfeffer, E. Wehman, and G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 282 (1), 127–131.
- [221] M. V. Marinho, M. I. Yoshida, K. J. Guedes, K. Krambrock, A. J. Bortoluzzi, M. Hörner, F. C. Machado, and W. M. Teles, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43 (4), 1539–1544.
- [222] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, M. Klinga, and J. M. Moreno, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, (3), 441–445.
- [223] Y. H. Wang and F. Lu, *Acta Cryst.*, **2004**, C60 (11), m557–m559.
- [224] T. K. Maji, S. Sain, G. Mostafa, T. H. Lu, J. Ribas, M. Monfort, and N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42 (3), 709–716.

- [225] M. Alvarino, W. Maringgele, S. Dechert, and F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633 (13–14), 2178–2186.
- [226] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Álvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, (21), 2832–2838.
- [227] A. Crispini and M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, (1), 75–80.
- [228] M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6 (27), 130–158.
- [229] M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, and H. Suezawa, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11 (9), 1757–1788.
- [230] J. Ran and M. W. Wong, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110 (31), 9702–9709.
- [231] O. Takahashi, Y. Kohno, S. Iwasaki, K. Saito, M. Iwaoka, S. Tomoda, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, and M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74 (12), 2421–2430.
- [232] T. Murahashi and H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231 (1–2), 207–228.
- [233] J. Lewiński, J. Zachara, I. Justyniak, and M. Dranka, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249 (11–12), 1185–1199.
- [234] F. M. Raymo, M. D. Bartberger, K. N. Houk, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (38), 9264–9267.
- [235] R. Taylor and O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104 (19), 5063–5070.
- [236] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24 (10), 290–296.
- [237] S. Goswami and A. K. Mahapatra, *Supramol. Chem.*, **1999**, 11 (1), 25–33.
- [238] G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.*, **2003**, 9 (2–3), 135–176.
- [239] T. Steiner, *Chem. Commun.*, **1997**, (8), 727–734.
- [240] K. Biradha, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5 (66), 374–384.
- [241] A. K. Thakur and R. Kishore, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42 (28), 4691–4694.
- [242] S. G. Srivatsan, S. Verma, and M. Parvez, *Acta Cryst.*, **2002**, C58 (7), o378–o380.
- [243] J. Marek, D. Hulová, J. Dostál, and R. Marek, *Acta Cryst.*, **2003**, C59 (10), o583–o585.
- [244] L. Zhao, Q. F. Yu, and Q. Wu, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (12), o2308.
- [245] W. J. Xu, X. J. Liao, J. Z. Diao, L. Zhou, and S. H. Xu, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (11), o2178.
- [246] T. Steiner, *Crystallogr. Rev.*, **2003**, 9 (2–3), 177–228.
- [247] M. Domagala, S. Grabowski, K. Urbaniak, and G. Mloston, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107 (15), 2730–2736.
- [248] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, (21), 3885–3896.
- [249] T. Dorn, C. Janiak, and K. Abu-Shandi, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, 7 (106), 633–641.
- [250] S. Banerjee, A. Ghosh, B. Wu, P. G. Lassahn, and C. Janiak, *Polyhedron*, **2005**, 24 (5), 593–599.
- [251] M. L. Tong, H. K. Lee, X. M. Che, R. B. Huang, and T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (21), 3657–3659.
- [252] H. W. Roesky and M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236 (1–2), 91–119.
- [253] T. Tanaka, Y. Matsumura, R. Okawara, Y. Musya, and S. Kinumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41 (7), 1497–1501.
- [254] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: New York (USA), **1986**.
- [255] J. F. Ma and Y. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 299 (2), 164–171.

- [256] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, A. Suárez, J. J. Fernández, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 547 (2), 297–307.
- [257] R. J. Angelici, *Técnica y síntesis en química inorgánica*, 2<sup>nd</sup> ed., Ed. Reverté: Barcelona (Spain), **1979**.
- [258] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7 (1), 81–122.
- [259] J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, M. López-Torres, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (13), 2891–2901.
- [260] P. K. Sajith and C. H. Suresh, *Dalton Trans.*, **2010**, 39 (3), 815–822.
- [261] R. Saleem, G. Shabir, M. Hanif, G. Qadeer, and W. Y. Wong, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (12), o2400.
- [262] F. A. Shah, M. N. Tahir, S. Ali, and M. A. Kashmiri, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (5), o787.
- [263] N. Boechat, M. M. Bastos, L. C. Maciel, W. B. Kover, S. M. S. V. Wardell, and J. L. Wardell, *J. Chem. Crystallogr.*, **2011**, 41 (6), 874–879.
- [264] H. Matter, M. Nazaré, S. Güssregen, D. W. Will, H. Schreuder, A. Bauer, M. Urmann, K. Ritter, M. Wagner, and V. Wehner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48 (16), 2911–2916.
- [265] M. D. Meijer, E. de Wolf, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, and G. van Koten, *Organometallics*, **2001**, 20 (20), 4198–4206.
- [266] H. Jude, J. A. K. Bauer, and W. B. Connick, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43 (2), 725–733.
- [267] J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (12), 2721–2733.
- [268] L. A. Adrio, A. Amoedo, J. M. Antelo, J. J. Fernández, J. Martínez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631 (11), 2204–2209.
- [269] J. Spencer, R. P. Rathnam, M. Motukuri, A. K. Kotha, S. C. W. Richardson, A. Hazrati, J. A. Hartley, L. Male, and M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, **2009**, (22), 4299–4303.

**SUMMARY (Chapter 3):** *Monometallated compounds derived from (E)-N-benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine*

This chapter describes the synthesis and full characterisation of new endocyclic five-membered cyclopalladated compounds derived from (*E*)-*N*-benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine (**1**). Reactivity studies of the corresponding chlorido-bridged complex with rigid and flexible [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases are also reported.

Monoimine **1** was prepared following Schiff's classical condensation method by reaction of 2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine and benzaldehyde in a 1:1 molar ratio. Ligand **1** was characterised by conventional spectroscopic techniques (1D and 2D NMR, IR, and MS) and elemental analysis. A <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY experiment confirmed that monoimine **1** adopted the less sterically hindered *E* configuration.

Cyclopalladation reaction of monoimine **1** was performed in glacial acetic acid at 60°C using palladium(II) acetate (1:1). C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H bond activation led to the formation of the acetato-bridged *ortho*-cyclometallated dinuclear complex of formula [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}(μ-O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>] (**1a**) with a high yield (80%). The CH<sup>7</sup>=N resonance in the <sup>1</sup>H NMR spectrum was shifted to lower frequencies (as compared to the free ligand **1**) upon coordination of the imine group to the palladium centre. Formation of the Pd-N bond was also confirmed by a shift to lower wavenumbers of the  $\bar{\nu}$  (C=N) stretching vibration. The IR spectrum also exhibited the characteristic symmetric and asymmetric stretching modes of the bridging acetato ligand. The *transoid* isomer in an open-book conformation was observed in both solid state and solution. The most noticeable feature of the <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR spectrum was the downfield shift of both the metallated and imine carbon atoms (C<sup>1</sup> and CH<sup>7</sup>=N), thereby indicating that metallation had occurred. The metathesis reaction of dinuclear complex **1a** with an excess of lithium chloride proceeded smoothly, generating the chlorido-bridged analogue **1b** with a good yield. The <sup>1</sup>H NMR spectrum showed two sets of signals which, in accordance with the literature, were ascribed to the *cis* and *trans* geometrical isomers. The far-infrared spectrum of **1b** revealed two  $\bar{\nu}$  (Pd-Cl) bands at 264 cm<sup>-1</sup> and 296 cm<sup>-1</sup>, consistent with an asymmetric Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bridging unit.

Compounds **1a** and **1b** readily underwent bridge cleavage reactions as a result of treatment with monodentate Lewis bases. Mononuclear *trans-N,L* complexes with the

formula  $[\text{Pd}(\overset{\wedge}{\text{C}}\text{N})\text{L}(\text{X})]^*$  (**1c**: X = OAc, L = py-*d*<sub>5</sub>; **1d**: X = Cl, L = py-*d*<sub>5</sub>; **1e**: X = OAc, L = PPh<sub>3</sub>; and **1f**: X = Cl, L = PPh<sub>3</sub>) were synthesised. *In situ* preparation of compounds **1c** and **1d** performed by addition of an excess of py-*d*<sub>5</sub> to a solution of dinuclear complexes **1a** and **1b**, respectively, allowed rapid verification that cyclopalladation had taken place.

In the <sup>1</sup>H NMR spectra, the shielding effect of the aromatic proton adjacent to the metallated carbon atom (H<sup>2</sup>), caused by the magnetic anisotropy of the pyridine ring (**1c** and **1d**) or the PPh<sub>3</sub> (**1e** and **1f**), confirmed the *cis* arrangement of the incoming monodentate ligand relative to the palladated phenyl ring. The rest of the metallated phenyl protons were also affected by this shielding, but to a lesser extent. The H<sup>2</sup> and CH<sup>7</sup>=N resonances of compounds **1e** and **1f** appeared as a doublet (for CH<sup>7</sup>=N) or doublet of doublets (for H<sup>2</sup>), due to coupling with the phosphorus nucleus.

The unidentate coordination mode of the acetato ligand in **1e** was inferred from the frequency difference of the carboxylato stretching vibrations. The IR spectra of complexes with the formula  $[\text{Pd}(\overset{\wedge}{\text{C}}\text{N})(\text{PPh}_3)\text{X}]$  (X = OAc (**1e**) and Cl (**1f**)) showed an intense band at approximately 1095 cm<sup>-1</sup> and three additional bands in the 470–550 cm<sup>-1</sup> region, which were assigned using the Whiffen notation (as the *q* and *y* X-sensitive modes, respectively).

For complexes **1a**, **1b**, **1e**, and **1f**, the MALDI TOF (+) spectra showed, among others, fragment ion peaks assigned to  $[\text{M} - \text{X}]^+$  (X = OAc or Cl), which covered approximately 15 *m/z* units due to the presence of the numerous palladium isotopes.

The reaction of the chlorido-bridged *ortho*-cyclopalladated complex **1b** with a variety of rigid and flexible [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases was also explored. Equimolar amounts of **1b** and the corresponding symmetric Lewis base produced high yields of a dinuclear compound with the formula *trans-N,L*- $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl}]_2\{\mu\text{-(L}\overset{\wedge}{\text{L}})\}$  (where L<sup>^</sup>L = NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (**1g**), NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CHOH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (**1h**), 4,4'-bipyridine (**1i**), Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (**1j**), and *trans*-Ph<sub>2</sub>PCH=CHPPh<sub>2</sub> (**1k**)). These reactions showed high chemo- and stereoselectivity, especially those involving the aforementioned potentially polydentate diamines, which could alternatively act as chelating, bridging ligands.

\*  $\overset{\wedge}{\text{C}}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ .



Additionally, mononuclear ionic complexes with the formula  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{L})]\text{X}$  (**1l**: L =  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , X = Cl; **1m**: L =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ , X =  $\text{PF}_6$ ) were isolated after treatment of halido-bridged compound **1b** with the appropriate chelating ligand in a 1:2 molar ratio. Conductivity measurements of **1l** (in anhydrous methanol) and **1m** (in anhydrous acetone) showed values in good agreement with those of 1:1 electrolytes.

All the compounds were air stable in the solid state and in solution, except for complex **1h**, which underwent slow decomposition in chloroform. All the products were fully characterised using spectroscopic techniques (1D and 2D NMR, MS, and IR) and their elemental analyses were as expected.

Compared to the uncoordinated Schiff base **1**, the upfield shift of the  $\text{CH}^7=\text{N}$  group in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of **1g–1k**, together with the absence of the  $\text{H}^1$  resonance, confirmed that cyclometallation was maintained.  $^1\text{H}$  NMR characterisation also revealed that complexes **1g–1k** consist of two symmetrically equivalent *ortho*-cyclometallated units linked by the bridging Lewis base, which binds in *trans* to the imine nitrogen. It is noteworthy that both the  $\text{H}^2$  and  $\text{CH}^7=\text{N}$  signals appeared as multiplets in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of complexes **1j** and **1k**, due to the virtual coupling with the two phosphorus nuclei of the bridging ligand. The virtual coupling effect was verified by  $^{31}\text{P}$ -decoupled  $^1\text{H}$  NMR experiments. Also, in complex **1k**, the AA'XX' spin system of the  $\text{PCH}=\text{CHP}$  framework gave rise to an apparent triplet. The  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spectra of compounds **1j** and **1k** were also affected by virtual coupling, as some carbon atoms unexpectedly showed a complex multiplet structure. As for the  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  NMR spectra, they displayed a singlet in both cases, shifted to higher frequencies than those of the corresponding free diphosphane, in agreement with coordination of the phosphorus to the metal centre. These data corroborated that the phosphorus nuclei were chemically equivalent, thereby confirming the bridging mode of the  $[\text{P},\text{P}]$  ligand.

As for complex **1h**, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum revealed four multiplets ascribed to the amino and methylene groups. However, the most remarkable feature of the spectrum is the unusual deshielding of the  $\text{H}^{15}$  resonance as compared to the free diamine ( $|\Delta\delta| = 1.22$  ppm). The hydroxyl group, which can be involved in different hydrogen bond interactions, also showed a pronounced downfield shift (broad singlet at 5.38 ppm).

Regarding complexes **1l** and **1m**, the  $^1\text{H}$  NMR data were consistent with the proposed mononuclear structures. The  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  spectrum of **1m** showed two doublets,

suggesting the two phosphorus atoms were non-equivalent. The doublets were assigned on the assumption that a ligand of greater *trans* influence would shift the resonance of the phosphorus in *trans* to a lower frequency.

The dinuclear structure of complexes **1g** and **1i–1k** was also supported by mass spectrometry, as cationic fragments assigned to  $[M - Cl]^+$  were detected. By contrast, the mass spectrum of **1h** revealed the presence of the monopositive peak  $[Pd(L)(NN)]^+$  (where L = cyclometallated ligand, and NN = 1,3-diaminopropan-2-ol). The mononuclear complexes **1l** and **1m** showed the cationic fragments  $[Pd(L)(NN)]^+$  (**1l**) and  $[Pd(L)(PP)]^+$  (**1m**) (where L = cyclometallated ligand, NN = ethylenediamine, and PP = dppe). The isotopic patterns of all the peaks were in good agreement with the expected structures.

The major feature in the infrared spectra of complexes **1g–1m** is the C=N stretching vibration of the imine group, which appears at lower wavenumbers than the corresponding band in the unbound parent Schiff base **1**, suggesting a decrease in the C=N bond order upon coordination. This band was shifted approximately  $20\text{ cm}^{-1}$  in the complexes containing a  $[P,P]$  Lewis base, whereas in compounds bearing an  $[N,N]$  ligand the C=N stretching vibration was shifted  $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ . These results are in agreement with the greater *trans* influence of the *P*-donor ligands. Complexes **1g** and **1h** also exhibited two bands assigned to the asymmetric and symmetric stretching modes of the amino group. Ionic complex **1l** showed duplicity of these absorptions, as expected due to chelation. Similarly, the chelating dppe ligand in complex **1m** led to two intense bands at *ca.*  $1100\text{ cm}^{-1}$  attributed to the *q* X-sensitive modes. This vibration mode was also observed in complexes **1j** and **1k**, but as a strong single band.

Furthermore, far-infrared spectra were acquired in order to assess the coordination mode of the chlorido ligand. Some related  $[C,N]$  cyclopalladated complexes with a halido-bridged ligand and a short bridging diphosphane have been described in the literature. Notwithstanding, complexes **1g–1m** exhibited a single Pd–Cl stretching vibration at around  $300\text{ cm}^{-1}$ , in accordance with a terminal halido ligand. As for complexes **1l** and **1m**, absence of the Pd–Cl absorption further supported chelation.

Molar conductivity measurements in acetone showed that compound **1g** was a non-electrolyte, thus ruling out the formation of the corresponding tridentate or bis(tridentate) derivative. The low solubility of complex **1h** precluded conductivity measurements.

In addition, the crystal structures of **1a**, **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>), and **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were determined by single-crystal X-ray diffraction, confirming the molecular structures

suggested by spectroscopic techniques. The crystal structure of **1a** consists of two crystallographically nonequivalent cyclopalladated moieties in a *transoid* arrangement bridged by two  $\mu_{1,3}$ -carboxylato ligands, resulting in a folded structure. The proximity of the Schiff bases due to the dinuclear nature of the complex leads to interligand repulsions, which results in the coordination planes of the palladium atoms being tilted at an angle of 25.0 (2)°. The crystal structure of **1a** features supramolecular double chains along the *a* axis with strong  $\pi$ - $\pi$  intrachain interactions. Other intermolecular weak interactions of the type C-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$  $\pi$  are also described.

As for adducts **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>), and **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), their crystal structures contain centrosymmetric dimetallated molecules linked by the corresponding bridging Lewis base, which is coordinated in *trans* to the imine nitrogen. The dihedral angle between the palladacyclic ring and the plane containing the central fragments C(16)–C(17)–O(1)–C(18) (**1g**), N(2)–C(16)–C(17)–C(18)–C(19)–C(20) (**1i**) and P(1)–C(28)–C(28')–P(1') (**1j**) is 71.8°, 64.01 (13)° and 73.0 (9)°, respectively.

For compound **1g**, a hydrogen intramolecular bond involving N(2)–H(2A) $\cdots$ O(1) was found in the solid state. In addition, weak intramolecular C–Cl $\cdots$  $\pi$  interactions induce orientation of the CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) fragment. Molecules of **1g** form chains aligned along the [111] direction, which are mainly governed by weak C–H $\cdots$ X (X = O, Cl) and C–H $\cdots$  $\pi$  contacts. Interchain  $\pi$ - $\pi$  and C–H $\cdots$  $\pi$  interactions are also reported. As opposed to the multiple intermolecular interactions present in **1g**, the crystal structures of complexes **1i** and **1j** consist of discrete molecules separated by normal van der Waals distances. In all cases, interactions between solvent molecules, as well as interactions between cyclometallated molecules and the solvent, are left out.

All the crystal structures revealed that *endo* five-membered palladacycles are nearly coplanar with the palladium coordination plane and the phenyl metallated ring. Each palladium(II) atom is in a slightly distorted square-planar environment. The angles between adjacent atoms in the coordination sphere of palladium are close to the expected value of 90°, with the most noticeable distortion being the C–Pd–N angle, as a consequence of chelation. The bond distances and bond angles of the metallacycle are in accordance with reported values. Also, some selected bond lengths are discussed in terms of *trans* influence.

## CAPÍTULO 4

---

*Compuestos dimetalados derivados de diiminas simétricas  
de fórmula general  $(ArCH=NZ)_2$  {donde  $Z = CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ }*

## CHAPTER 4

*Dimetallated compounds derived from symmetric diimines  
with the general formula  $(ArCH=NZ)_2$  (where  $Z = CH_2$  or  $(CH_2)_2OCH_2$ )*

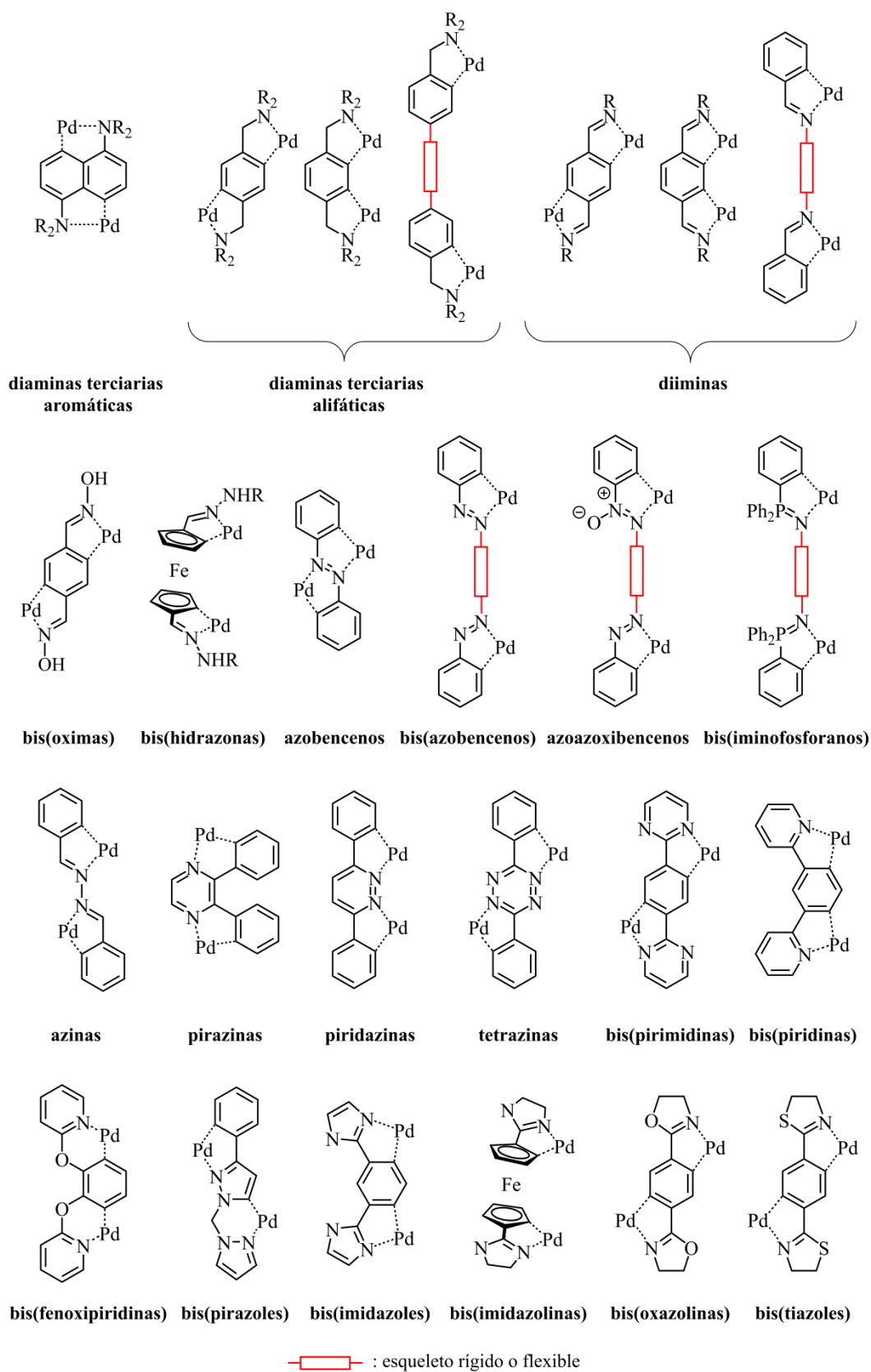


#### 4.1. Introducción

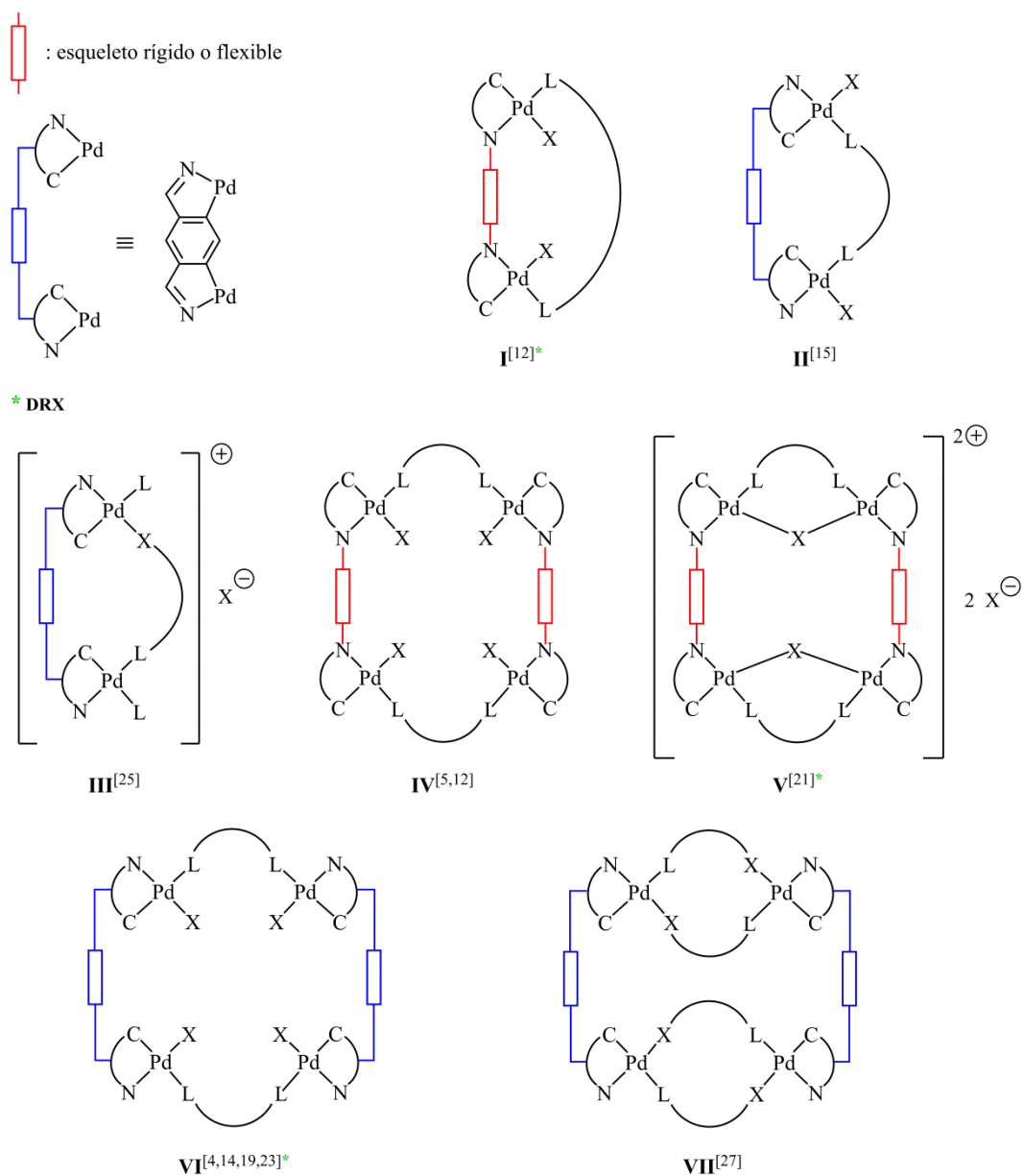
Gran parte del interés que ha suscitado la síntesis y reactividad de complejos dicitometalados proviene de su versatilidad para actuar como bloques de ensamblaje en el diseño de metalomacrociclos estructuralmente más complejos.<sup>[1-5]</sup> Comparativamente, sin embargo, los compuestos dimetalados bis-[*C,N*] se han tratado en la bibliografía en mucha menor extensión que los complejos ciclopaladados [*C,N*]. Así y todo, se han descrito reacciones de dicitometalación para una gran variedad de ligandos, tales como diaminas,<sup>[6-10]</sup> diiminas,<sup>[4,11-35]</sup> bis(oximas),<sup>[8]</sup> bis(hidrazonas),<sup>[36]</sup> azobencenos,<sup>[2,37-40]</sup> bis(azobencenos),<sup>[41]</sup> azoazobencenos,<sup>[41]</sup> bis(iminofosforanos),<sup>[42]</sup> azinas,<sup>[35,43-47]</sup> pirazinas,<sup>[48]</sup> piridazinas,<sup>[49-51]</sup> tetrazinas,<sup>[51]</sup> bis(pirimidinas),<sup>[51,52]</sup> bis(piridinas),<sup>[53,54]</sup> bis(fenoxipiridinas),<sup>[55-57]</sup> bis(pirazoles),<sup>[58]</sup> bis(imidazoles),<sup>[1]</sup> bis(imidazolininas),<sup>[59-61]</sup> bis(oxazolininas)<sup>[62]</sup> y bis(tiazoles),<sup>[63]</sup> entre otros (véase la **Figura 4.1**).

No obstante, la reactividad de los complejos dimetalados frente a bases de Lewis potencialmente bis(monodentadas) es un área poco explorada. En lo que respecta a las diiminas ciclopaladadas *endo*, destacan principalmente los estudios de reactividad de Vila y colaboradores con difosfanos puente,<sup>[4,5,12,14,15,19,21,23]</sup> así como algunas aportaciones de Nag y colaboradores con pirazoles o azidos puente.<sup>[25,27]</sup> En la **Figura 4.2** se representan esquemáticamente las estructuras que se han descrito hasta la fecha, salvo error u omisión, para las diiminas *orto*-ciclopaladadas bis-[*C,N*] *endo* de cinco eslabones con bases de Lewis actuando como puente.

En el presente capítulo se describe la síntesis y caracterización de diiminas *orto*-ciclopaladadas *endo* de cinco eslabones mediante activación intramolecular de enlaces  $\sigma(C_{sp^2, fenilo}-H)$ , así como la preparación de otros derivados dimetalados dinucleares. Los ligandos utilizados, de esqueleto flexible, presentan la fórmula general  $(ArCH=NZ)_2$  [donde Ar = arilo, y Z =  $CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ ]. Asimismo, se detallan estudios de reactividad de los complejos dicitometalados con puentes cloruro frente a bases de Lewis potencialmente bis(monodentadas).



**Figura 4.1.** Estructura general de algunos ligandos bis-[C,N] empleados en reacciones de dicitopalaación.



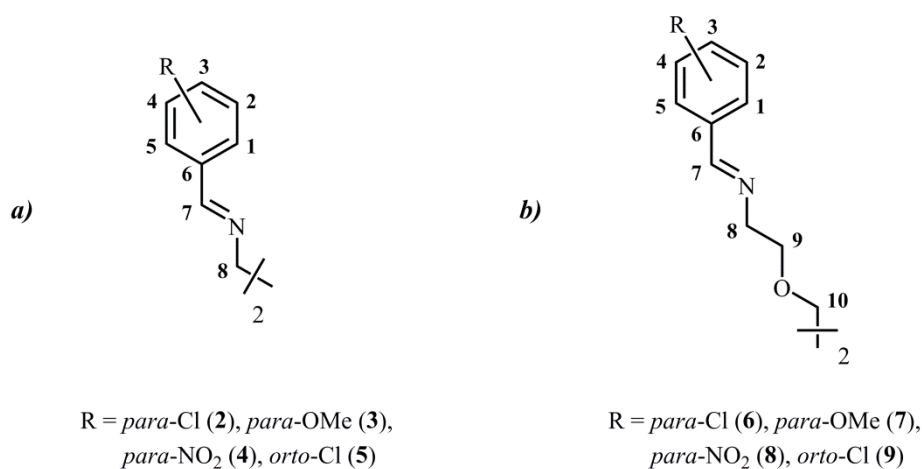
**Figura 4.2.** Fórmulas estructurales esquemáticas de diiminas diciclopaladadas bis-[C,N] con bases de Lewis bis(monodentadas) descritas hasta la fecha en la bibliografía. En general, la base de Lewis  $L \hat{L}$  es un difosfano [tal como  $Ph_2P(CH_2)_n PPh_2$  o  $Ph_2PC(=CH_2)PPh_2$ ], la base de Lewis  $L \hat{X}$  designa una molécula de pirazol desprotonada o un ligando azido, y el ligando aniónico X es Cl, Br o OAc.



## 4.2. Síntesis y caracterización de diiminas simétricas de fórmula general $(\text{ArCH}=\text{NZ})_2$ {donde $\text{Z} = \text{CH}_2$ o $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ }

### 4.2.1. Preparación de las diiminas simétricas 2–9

La **Figura 4.3** recoge los ligandos tratados en el presente capítulo. Entre éstos, las diiminas **2–8** se han preparado con anterioridad en la bibliografía mediante el clásico método de condensación de H. Schiff.<sup>[64–81]\*</sup> Se ha descrito la síntesis de estos compuestos en distintos disolventes (etanol<sup>[64,66,70,76,77,81]</sup> y benceno<sup>[65,67,68,73]</sup> —los más utilizados—, seguidos de tolueno,<sup>[71,78]</sup> diclorometano<sup>[69,75]</sup> y agua)<sup>[80]</sup> e incluso se han preparado en ausencia de solvente.<sup>[79]</sup> Por lo general se emplean condiciones de reflujo,<sup>[64,65,67,70,76,78,81]</sup> aunque también se han publicado algunas síntesis a temperatura ambiente<sup>[69,71,74,75,77,80]</sup> y con radiación de microondas.<sup>[79]</sup> Los tiempos de reacción son muy variables en función de la temperatura de trabajo (desde pocos minutos, si se emplea un tratamiento térmico de microondas, a 1–12 horas en condiciones de reflujo). Los rendimientos de estos productos oscilan entre el 60–99%.



**Figura 4.3.** Diiminas simétricas **2–9** preparadas por el clásico método de condensación de H. Schiff. La numeración de los átomos es arbitraria.

En esta tesis, los ligandos **2–9** se han preparado a partir del aldehído aromático y la diamina primaria correspondientes en relación molar 2:1 a reflujo de etanol absoluto (**2–5**) o de metanol (ligandos **6–9**) durante aproximadamente 3 horas. Los rendimientos obtenidos oscilan entre el 88 % y el 99 %, salvo para el compuesto **3** (63 %). A diferencia

\* Las diiminas simétricas **2–5**, **7** y **8** también pueden adquirirse comercialmente.

de los otros ligandos, la diimina **3** se purificó por recristalización debido a la formación de la monoimina correspondiente, de fórmula  $(4-CH_3O)C_6H_4CH=NCH_2CH_2NH_2$ .

Cabe señalar que las estructuras cristalinas de las diiminas  $(RC_6H_4CH=NCH_2)_2$  { $R = para\text{-Cl}$  (**2**),  $para\text{-OMe}$  (**3**),  $para\text{-NO}_2$  (**4**) y  $orto\text{-Cl}$  (**5**)} se encuentran descritas en la bibliografía.<sup>[66,82-84]</sup> Los intentos para obtener cristales de los restantes ligandos (**6-8**), aptos para difracción de rayos X, condujeron a resinas o sólidos no cristalinos.

#### 4.2.2. Caracterización de las diiminas simétricas 2-9

Si bien existen referencias bibliográficas de los ligandos **2-7** que aportan datos relacionados con la caracterización,<sup>[64-67,69-72,75-77,80,82]</sup> en ningún caso se dispone de una caracterización completa (sea en la resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ , en la espectroscopia de infrarrojo, o en la espectrometría de masas).

##### 4.2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C\text{-}\{^1H\}$  de las bases de Schiff de fórmula general  $(ArCH=NZ)_2$  {donde  $Z = CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ } revelaron la equivalencia de los dos grupos imínicos, así como del resto de los distintos grupos, lo que demuestra la equivalencia química entre las dos mitades que componen la molécula y la formación de un solo estereoisómero.

En la **Tabla 4.1** se recogen los desplazamientos químicos de RMN de  $^1H$  del grupo  $CH^7=N$  de los ligandos **2-9**, que están en consonancia con los datos bibliográficos.<sup>[65,67,70-72]</sup> Entre estos valores destaca el desplazamiento a campos más bajos del protón imínico de los compuestos **5** y **9**, notoriamente influido por el carácter electroceptor del sustituyente cloro en posición *orto*, tal como se ha observado en *N*-bencilidenbencilaminas *orto*-clorosustituidas.<sup>[85,86]</sup> Conforme a la bibliografía, este desplazamiento también podría deberse a la existencia de un enlace de hidrógeno no convencional  $C-H\cdots Cl$  entre el protón imínico y el átomo de cloro en posición *orto*.<sup>[85,87,88]</sup>

La distinta sustitución de los anillos aromáticos de las bases de Schiff estudiadas ha constatado la naturaleza electroceptora o electrodadora de los sustituyentes según la secuencia  $NO_2 > Cl > OMe$ , pues los efectos electrónicos pueden deducirse fácilmente a partir de la comparación de los desplazamientos de los protones aromáticos  $H^1$  y  $H^2$  en las diiminas bis(*para*-sustituidas) (**2-4** y **6-8**). Cabe destacar el fuerte carácter

**Tabla 4.1.** Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (en ppm) para las diiminas **2-9**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis.

|                        | <b>2</b>                          | <b>3</b>                          | <b>4</b>                          | <b>5</b>                           | <b>6</b>                          | <b>7</b>                          | <b>8</b>                          | <b>9</b>                           |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| $\delta_{\text{H}}^a$  |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                                   |                                   |                                    |
| $\text{H}^1$           | 7,62<br>( <i>d</i> ) <sup>b</sup> | 7,63<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 7,86<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 8,01<br>( <i>dd</i> ) <sup>d</sup> | 7,65<br>( <i>d</i> ) <sup>b</sup> | 7,66<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 7,89<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 8,01<br>( <i>dd</i> ) <sup>e</sup> |
| $\text{H}^2$           | 7,35<br>( <i>d</i> ) <sup>b</sup> | 6,89<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 8,25<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 7,24–7,35<br>( <i>m</i> )          | 7,36<br>( <i>d</i> ) <sup>b</sup> | 6,91<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 8,25<br>( <i>d</i> ) <sup>c</sup> | 7,25–7,37<br>( <i>m</i> )          |
| $\text{CH}^7=\text{N}$ | 8,23<br>( <i>s</i> )              | 8,20<br>( <i>s</i> )              | 8,34<br>( <i>s</i> )              | 8,73<br>( <i>s</i> )               | 8,23<br>( <i>s</i> )              | 8,20<br>( <i>s</i> )              | 8,36<br>( <i>s</i> )              | 8,72<br>( <i>s</i> )               |
| $\delta_{\text{C}}^f$  |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                                   |                                   |                                    |
| $\text{C}^3$           | 136,6<br>( <i>s</i> )             | 161,5<br>( <i>s</i> )             | 149,1<br>( <i>s</i> )             | 131,5<br>( <i>s</i> )              | 136,6<br>( <i>s</i> )             | 161,5<br>( <i>s</i> )             | 149,0<br>( <i>s</i> )             | 131,4<br>( <i>s</i> )              |
| $\text{CH}^7=\text{N}$ | 161,3<br>( <i>s</i> )             | 161,9<br>( <i>s</i> )             | 160,4<br>( <i>s</i> )             | 159,6<br>( <i>s</i> )              | 161,3<br>( <i>s</i> )             | 162,0<br>( <i>s</i> )             | 160,3<br>( <i>s</i> )             | 159,4<br>( <i>s</i> )              |

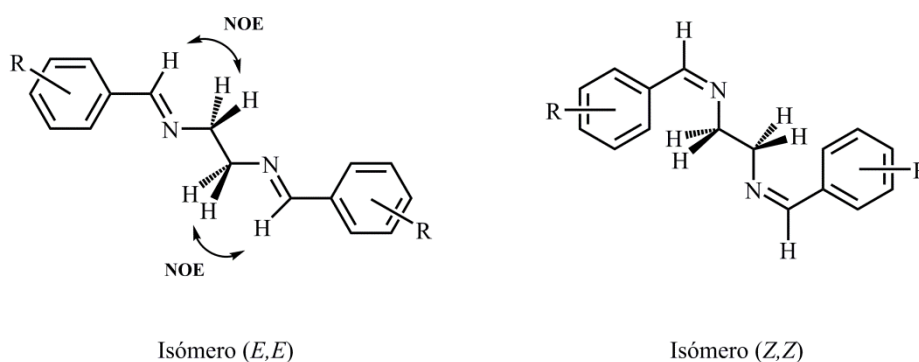
<sup>a</sup> Registrado a 400 MHz, en cloroformo deuterado y a 298 K. <sup>b</sup> Constante de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 8,4$  Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 8,8$  Hz. <sup>d</sup> Constantes de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 7,7$  Hz y  $^4J_{\text{HH}} = 1,6$  Hz. <sup>e</sup> Constantes de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 7,6$  Hz y  $^4J_{\text{HH}} = 1,8$  Hz. <sup>f</sup> Registrado a 101 MHz, en cloroformo deuterado y a 298 K.

electroatractor del grupo nitro, que afecta principalmente al protón en posición *orto* respecto al grupo electroceptor (es decir,  $\text{H}^2$ ), desplazándolo a campos bajos. Para el resto de los compuestos se observa que el protón  $\text{H}^1$  resuena a frecuencias más altas que el protón aromático  $\text{H}^2$ , de acuerdo con el marcado efecto desapantallante que ejerce el grupo  $\text{CH}^7=\text{N}$ .

Un ejemplo muy ilustrativo sobre el distinto efecto de un sustituyente en las diferentes posiciones de un anillo aromático es el de las aldminas bis(*para*-metoxisustituidas) (**3** y **7**). Por efectos mesoméricos puede explicarse el apantallamiento del protón  $\text{H}^2$ , al mismo tiempo que justifica el fuerte desapantallamiento que experimenta el carbono unido directamente al grupo metoxi ( $\text{C}^3$ ) (véase la **Tabla 4.1**).

En lo que respecta a la cadena alifática de los compuestos **2-9**, el espectro de RMN de protón pone de manifiesto la equivalencia a temperatura ambiente de los protones metilénicos  $\text{CH}_2^8-\text{N}$  (diiminas **2-5**) y  $\text{CH}_2^{10}-\text{O}$  (diiminas **6-9**), al conducir éstos a señales singulete. El resto de las señales de los grupos metileno de las aldminas **6-9** ( $\text{CH}_2^8-\text{N}$  y  $\text{CH}_2^9-\text{O}$ ) aparecen solapadas.

El experimento NOESY  $^1H$ - $^1H$  ha resultado de gran utilidad en la elucidación estructural de las diiminas **2–9**. Si bien el isómero (*E,Z*) queda desestimado al no observar ninguna duplicidad de señales en los espectros de protón y carbono-13, los únicos isómeros configuracionales posibles son los estereoisómeros (*E,E*) y (*Z,Z*). Tal como detalla la **Figura 4.4**, puede apreciarse que sólo el estereoisómero (*E,E*) presenta proximidad espacial entre el protón imínico y el grupo metileno vecino ( $CH_2^8-N$ ). De esta manera, se ha confirmado la configuración (*E,E*) de las bases de Schiff **2–9** en disolución, ya que, en todos los casos, se observa acoplamiento dipolar entre dichos protones.



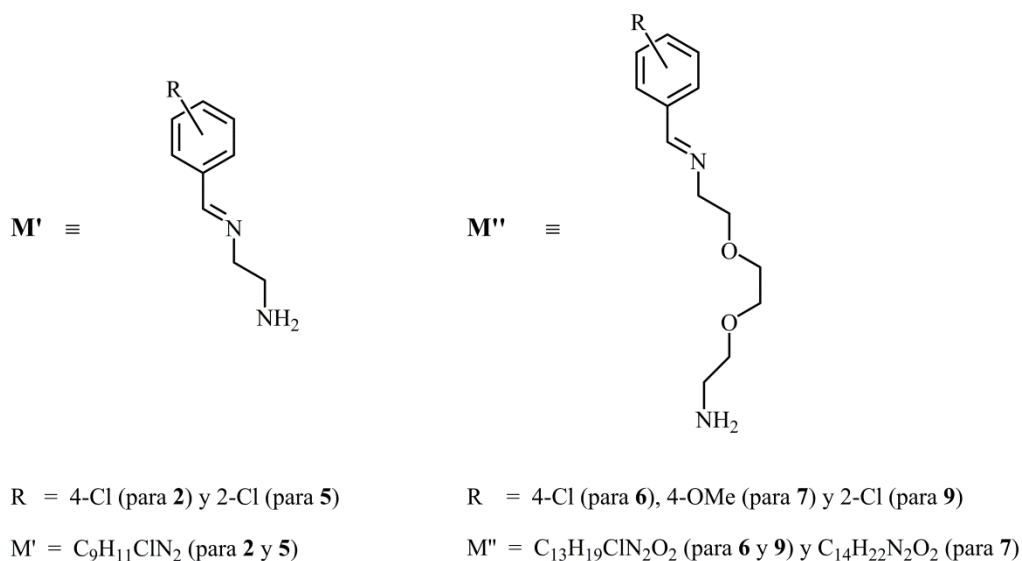
**Figura 4.4.** Isómeros configuracionales (*E,E*) y (*Z,Z*) de la familia *N,N'*-bis(benciliden)-etano-1,2-diamina. Nótese que la correlación NOE entre el protón imínico y los protones metilénicos sólo es viable, por cercanía espacial, para el estereoisómero (*E,E*).

En la **Tabla 4.1** también se recogen los desplazamientos químicos del átomo de carbono metínico, que se encuentran dentro del intervalo descrito para otras iminas aromáticas.<sup>[18,19,89–97]</sup>

#### 4.2.2.2. Espectrometría de masas

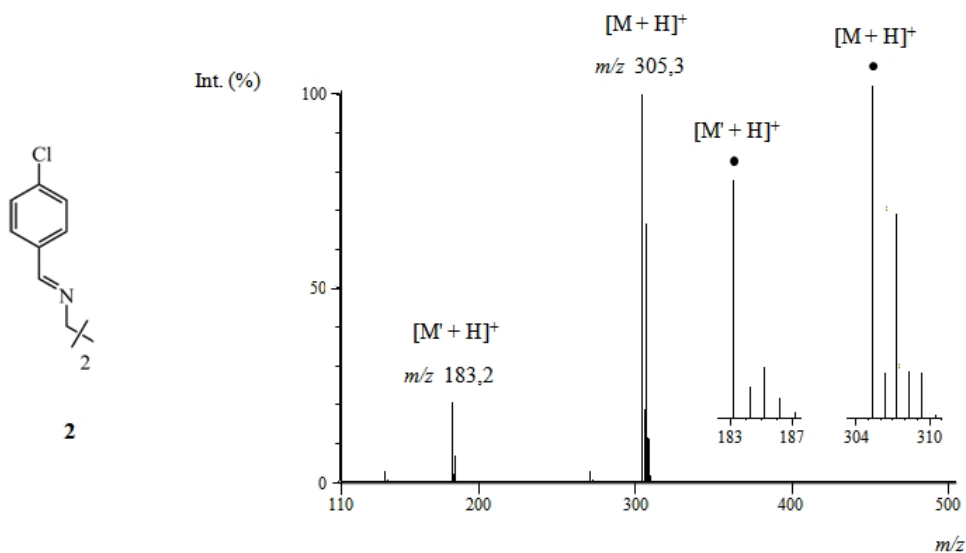
Las técnicas empleadas para registrar los espectros de masas de los ligandos estudiados en este capítulo son ionización por electropulverización (o ESI, para las diiminas **2**, **5–7** y **9**) e ionización química (o CI, para las diiminas **3**, **4** y **8**), ambas en modo positivo. En todos los casos se observa el pico correspondiente a  $[M + H]^+$ .

En los espectros de masas registrados mediante *electrospray* se detectó un fragmento debido a la monoimina protonada, como resultado de la hidrólisis de una función imina. Este fragmento se ha representado como  $[M' + H]^+$  (para **2** y **5**) y  $[M'' + H]^+$  (para **6**, **7** y **9**) (**Figura 4.5**). Dado que los espectros de RMN de protón mostraron una elevada



**Figura 4.5.** Monoiminas detectadas en los espectros ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)} de los ligandos **2**, **5–7** y **9**.

pureza de los ligandos, la hidrólisis de una función imina se atribuyó a las condiciones de trabajo de la técnica de masas {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}. En la **Figura 4.6** se ilustra el espectro ESI (+) del ligando **2**.



**Figura 4.6.** Espectro de masas ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)} del ligando **2**. En las ampliaciones de las señales, el pico monoisotópico se indica con el distintivo «•».

Pese a producir mayor fragmentación que la ionización por electropulverización, la ionización química resultó más adecuada para este tipo de ligandos. Los espectros de masas de las diiminas **3**, **4** y **8** no mostraron ningún indicio de hidrólisis y revelaron como pico mayoritario el fragmento correspondiente a la diimina protonada,  $[M + H]^+$ .

Por otro lado, el espectro de masas de la diimina bis(*para*-nitrosustituida) **4** presenta picos característicos derivados de la fragmentación de los sustituyentes nitro ( $[M - NO + H]^+$  y  $[M - 2 NO + H]^+$ ).<sup>[97]</sup>

#### 4.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

En primera instancia, se ha constatado que la frecuencia de vibración del estiramiento del enlace C=N es ligeramente mayor en las diiminas de fórmula general  $(ArCH=NZ)_2$  derivadas de la 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) {ligandos **6–9**, donde  $Z = (CH_2)_2OCH_2$ } que en su análoga correspondiente (ligandos **2–5**, donde  $Z = CH_2$ ) (**Tabla B.8** del Apéndice B). Esta diferencia de 4–11  $cm^{-1}$  puede ser consecuencia del carácter electrodonador ligeramente mayor de las diiminas con cadena alifática larga (es decir, los ligandos **6–9**), que provoca un cierto fortalecimiento del doble enlace carbono–nitrógeno.

Los espectros de infrarrojo de los ligandos **4** y **8** presentan adicionalmente dos bandas intensas de anchura media correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos nitro. Para los nitrocompuestos aromáticos, estas bandas se localizan en las regiones 1310–1360  $cm^{-1}$  y 1490–1560  $cm^{-1}$ , respectivamente.<sup>[97]</sup>

En cuanto a los ligandos con grupos éter (**3** y **6–9**), se observan bandas intensas —a veces desdobladas— atribuibles al estiramiento simétrico y asimétrico de la entidad C–O–C. Así, los espectros de infrarrojo de los compuestos bis(metoxisustituidos) **3** y **7** revelan bandas debidas al estiramiento asimétrico y simétrico de la entidad  $CH_3-O-C_{ar}$  en las regiones 1200–1275  $cm^{-1}$  y 1020–1075  $cm^{-1}$ ,<sup>[97]</sup> respectivamente. En cambio, las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de la entidad  $CH_2-O-CH_2$  presente en las diiminas **6–9** aparecen respectivamente dentro del intervalo 1085–1150  $cm^{-1}$  y 870–1055  $cm^{-1}$ .<sup>[97]</sup>

A grandes rasgos, en la región comprendida entre 2840–3000  $cm^{-1}$  los espectros muestran las vibraciones de enlace características de los grupos metileno.<sup>[97]</sup> En el caso de las

diiminas bis(metoxisustituidas), estas bandas se encuentran solapadas con las vibraciones de tensión C–H del grupo CH<sub>3</sub>–O, que se observan en el rango 2815–2850 cm<sup>-1</sup>.<sup>[97]</sup>

#### 4.2.2.4. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los ligandos 2–9 son consistentes con los valores esperados para las fórmulas propuestas.

### 4.3. Síntesis y caracterización de compuestos dimetalados derivados de las diiminas simétricas 2–9

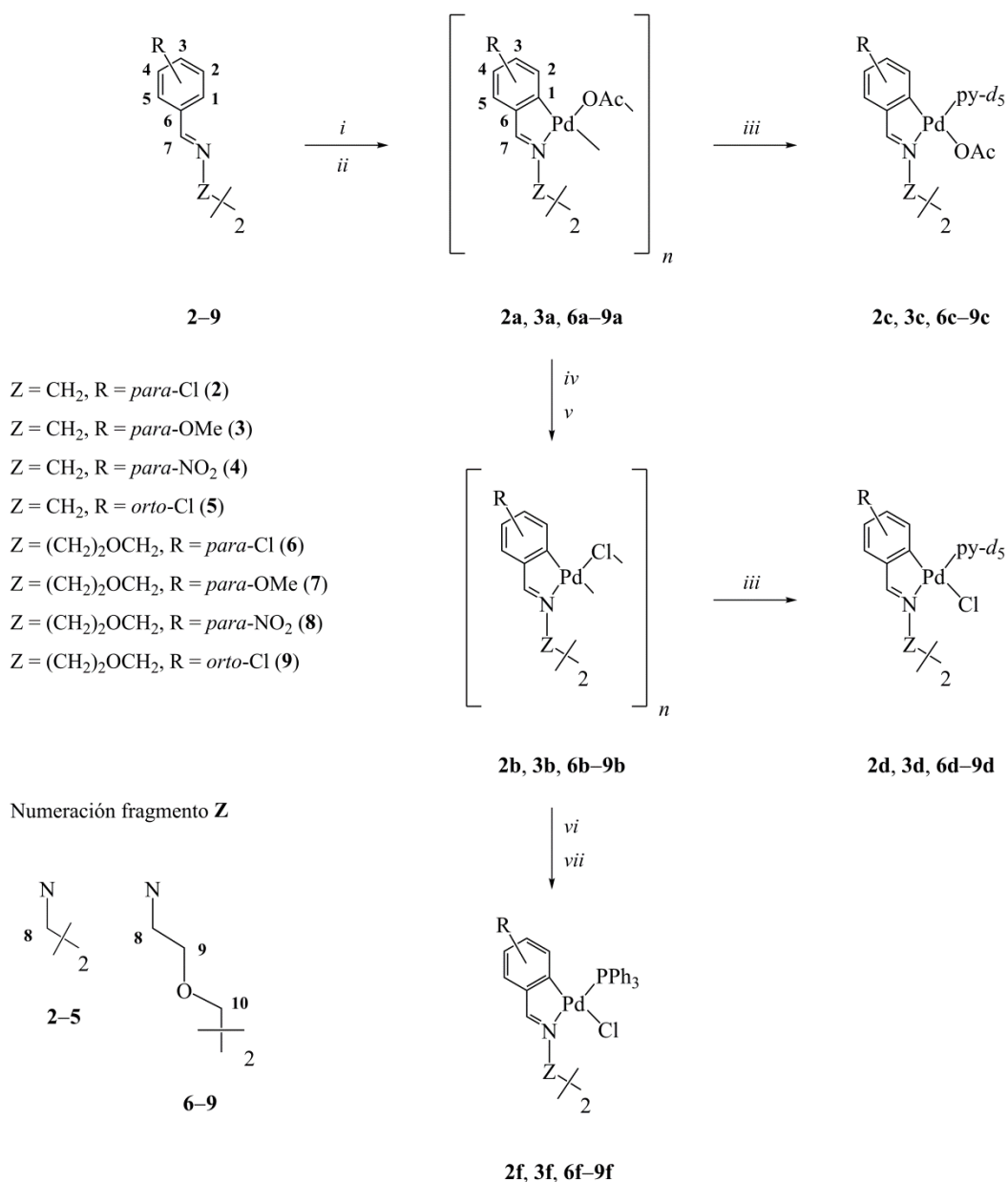
En este apartado se tratará la síntesis y caracterización de los compuestos dimetalados derivados de los ligandos de fórmula general (ArCH=NZ)<sub>2</sub> {donde Z = CH<sub>2</sub> (2–5) o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> (6–9)}, cuyo esquema de reacción se recoge en la **Figura 4.7**.

#### 4.3.1. Preparación de los compuestos dimetalados derivados de las diiminas simétricas 2–9

Con la finalidad de establecer unas condiciones que sirvan inicialmente como modelo en la síntesis de los compuestos diciclometalados puente acetato, se ha realizado un estudio sobre las condiciones de reacción para la formación del compuesto **2a**, donde se ha variado fundamentalmente el disolvente, el tiempo de reacción y la temperatura.

Las distintas síntesis se han ensayado en tolueno (a 60 °C), ácido acético (a 60 °C y a reflujo), acetona (a temperatura ambiente) y cloroformo (a temperatura ambiente y reflujo), empleando una relación molar Pd(OAc)<sub>2</sub>:diimina de 2:1. El tiempo de reacción osciló entre 1–6 horas, 18 h, 24 h y 1 semana, según el caso. Los rendimientos más elevados se registraron trabajando con tolueno recién destilado (entre el 47–77%).

Las síntesis realizadas en ácido acético y cloroformo condujeron a importantes cantidades de 4-clorobenzaldehído, lo que dio lugar a bajos rendimientos del compuesto diciclometalado **2a** (15–34 %). En consecuencia, para estos últimos ensayos, los espectros de protón en presencia de piridina deuterada (para dar *in situ* el compuesto **2c**) revelaron un porcentaje notable de compuesto monometalado donde se ha hidrolizado

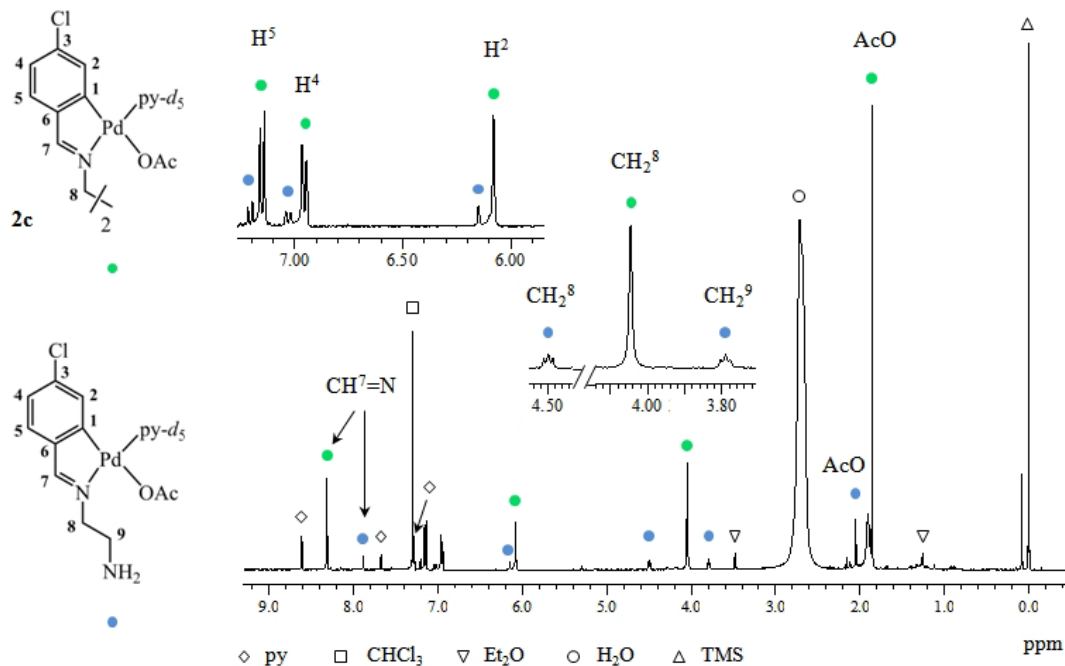


**Figura 4.7.** Esquema de reacción de los compuestos dimetalados derivados de los ligandos **2-9**, donde la numeración de los átomos es arbitraria. Condiciones de reacción: *i*)  $Pd(OAc)_2$  en relación molar  $Pd(OAc)_2$ /diimina = 2,  $N_2$  (**2a**, **3a** y **6a**: tolueno, 60 °C, 2-5 h; **7a** y **8a**: ácido acético, 60°C, 5-6 h; **9a**: ácido acético, T. amb., 2 días). *ii*) Cromatografía en columna ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ :MeOH)\* (**2a**, **3a**, **6a** y **7a**) o filtración por lecho de sílica (**8a**). *iii*) Exceso de  $py-d_5$ ,  $CDCl_3$ , T. amb. (preparación *in situ*). *iv*) Exceso de LiCl, acetona (salvo en **9b**: acetona/ $CHCl_3$ ), T. amb (**2b**, **3b**, **6b** y **7b**: 1-2 días; **8b** y **9b**: ca. 1-2 h). *v*) Filtración por lecho de sílica (**2b** y **6b**). *vi*)  $PPh_3$  en relación molar  $PPh_3$ /unidad dicitometalada = 2, cloroformo, T. amb (**2f**, **3f**, **6f** y **8f**: 1-4 h; **7f** y **9f**: 30 min). *vii*) Cromatografía en columna [ $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ :MeOH (**2f**, **3f** y **6f**), AcOEt:hexano (**8f**)].\*

\* Las condiciones específicas de la cromatografía en columna se detallan para cada caso en *Experimental* (Capítulo 8).



una función imina (véase la **Figura 4.8**).<sup>\*</sup> La integración de la señal atribuible al grupo  $\text{CH}^7=\text{N}$  de la especie dimetalada frente a la monometalada varía entre 1:0,05 —en el mejor de los casos— y 1:0,21; lo que supone entre un 10–40 % de moléculas monometaladas frente a las dimetaladas.



**Figura 4.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K) de una muestra del complejo dimetalado **2a** en presencia de un exceso de  $\text{py-}d_5$  (*i. e.*, preparación *in situ* del complejo dinuclear **2c**). Obsérvese la presencia de un segundo sistema atribuible al derivado monometalado representado en la imagen.

Asimismo, durante la síntesis del compuesto **2a** en acetona (1 semana a temperatura ambiente) también se detectó una cantidad destacable de aldehído. Aun en condiciones suaves de temperatura, la hidrólisis del ligando **2** es elevada. Transcurrida dicha semana, todavía se observa la presencia de diimina libre. Debido a los tiempos largos de reacción

<sup>\*</sup> Como ya se comentará más adelante, los complejos puente acetato sintetizados en este capítulo presentan un comportamiento fluxional en solución, que se asocia a la labilidad de los ligandos acetato. Dado que la existencia de varias especies en equilibrio complica sustancialmente el análisis de los espectros a temperatura ambiente, la caracterización de estos complejos se realiza indirectamente a partir de la preparación *in situ* a escala de tubo de RMN de su derivado dinuclear de fórmula general  $[\{\text{Pd}(\text{ArCH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py-}d_5)\}_2]$   $\{\text{Z} = \text{CH}_2$  (**2c** y **3c**) o  $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$  (**6c-9c**) $\}$ .

requeridos y al alto porcentaje de hidrólisis del ligando se desestima la preparación del complejo **2a** en estas condiciones.

La reacción de hidrólisis de la diimina hace imprescindible purificar el compuesto puente acetato **2a** por cromatografía en columna. Además de eliminar el pequeño exceso de agente paladante, también es necesario eliminar el paladio metálico que se forma en algunas ocasiones. Se trata de algunas preparativas realizadas en condiciones más severas (por ejemplo, a reflujo de ácido acético durante una hora), donde se observa la aparición de grandes cantidades de paladio(0), u otras síntesis en condiciones no tan enérgicas donde se aprecia un oscurecimiento de la mezcla de reacción al alargar demasiado los tiempos de reacción. La cromatografía en columna también es efectiva para separar posibles impurezas de productos de coordinación entre la diimina y centros de paladio(II). Estos productos se han detectado, principalmente, al emplear condiciones suaves de reacción (como en la síntesis realizada en cloroformo, a temperatura ambiente y durante una semana).

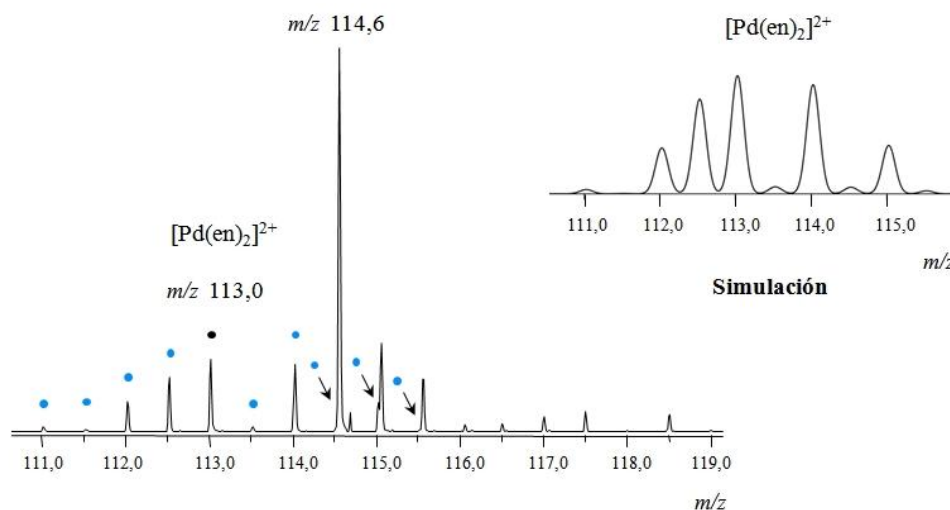
Tal como detalla la **Figura 4.7**, la preparación de los compuestos **2a**, **3a** y **6a–9a** se llevó a cabo por acción de acetato de paladio(II) con la diimina correspondiente en relación molar 2:1. La reacción de ciclometalación se realizó a 60 °C en tolueno (**2a**, **3a** y **6a**) o en ácido acético glacial (**7a** y **8a**), y el tiempo de reacción osciló entre 2 y 6 horas (**2a**, **3a** y **6a–8a**). Para el compuesto **9a** se obtuvieron rendimientos aceptables en ácido acético glacial a temperatura ambiente durante 2 días. Los productos, purificados generalmente por cromatografía en columna, se aislaron puros y con rendimientos entre 31–77 %. Vistos los resultados extraídos de las distintas preparativas del complejo **2a**, es de esperar que los rendimientos obtenidos en ácido acético en la síntesis de los compuestos **7a–9a** (31–43 %) puedan mejorarse en tolueno recién destilado.

Asimismo se intentaron aislar los complejos puente acetato derivados de las diiminas **4** y **5**  $\{(RC_6H_4CH=NCH_2)_2$ , donde R = *para*-NO<sub>2</sub> (**4**) o *orto*-Cl (**5**)}. No obstante, los resultados difieren notablemente de los obtenidos para sus análogas 4-cloro y 4-metoxisustituidas (**2a** y **3a**, respectivamente).

En primer lugar, y pese a la similitud estructural con el complejo **2a**, hubo ciertas complicaciones en la síntesis del compuesto **5a** (aun trabajando con las mismas condiciones que condujeron a un rendimiento del 77 % en el caso del compuesto diciclometalado **2a**). Después de varias horas de reacción en tolueno a 60 °C, se detectaron cantidades destacables de 2-clorobenzaldehído así como diimina libre

(además del complejo diciclometalado). Ateniéndose a la bibliografía, llama la atención la elevada proporción de ligando al cabo de cuatro horas de reacción, pues se ha descrito que la interacción  $N=CH\cdots Cl$  existente en las iminas *orto*-clorosustituidas facilitan, en principio, el proceso de metalación al reforzar la planaridad del fragmento bencilideno en el compuesto de coordinación intermedio, lo que provoca un acercamiento del centro metálico al enlace C–H susceptible de activar.<sup>[85,88]</sup> Todos los intentos de optimización de la síntesis del complejo **5a** condujeron a cantidades importantes de aldehído y de producto de coordinación de la diimina (dando lugar a rendimientos de **5a** inferiores al 10% tras su purificación por columna).

Otro aspecto fundamental que ha repercutido negativamente en el rendimiento del complejo **5a** es la formación de grandes cantidades de un precipitado durante la síntesis. El espectro de masas del sólido reveló la presencia de la especie dicatiónica  $[Pd(en)_2]^{2+}$  ( $m/z$  113,0) así como del fragmento  $[Pd(en)(OAc)]^+$  ( $m/z$  225,0). A pesar de que los picos correspondientes presentan cierto solapamiento con otra señal no identificada (a  $m/z$  114,6 y  $m/z$  227,1), se ha podido constatar que la distribución isotópica se ajusta a la esperada. La **Figura 4.9** muestra el pico asignable al catión bis(etilendiamina)paladio(II) ( $m/z$  113,0). La detección de complejos de coordinación con ligandos acetato y etilendiamina también se constató por espectroscopia de infrarrojo.



**Figura 4.9.** Fragmento de relación  $m/z$  113,0 del espectro de masas ESI (+) ( $H_2O:CH_3CN$ , 1:1) del subproducto obtenido durante la síntesis del complejo puente acetato **5a**. Nótese la separación de 0,5 unidades ( $\Delta m/z$ ) entre los picos de la señal  $m/z$  113,0, de acuerdo con la naturaleza dicatiónica de la especie  $[Pd(en)_2]^{2+}$ . Las señales marcadas con un punto de color azul (o negro, en el caso del pico monoisotópico) pertenecen al fragmento  $[Pd(en)_2]^{2+}$ , que cubre alrededor de 10 unidades de  $m/z$  debido a los numerosos isótopos del paladio.<sup>[98–100]</sup>

En lo que respecta a la reacción de ciclopaladación del ligando **4**, los ensayos realizados en ácido acético (a 60 °C o a reflujo, con distintos tiempos de reacción) y tolueno (a 60 °C, 24 h) condujeron a cantidades apreciables de 4-nitrobenzaldehído —sobre todo los ensayos en ácido acético—, además de producto de coordinación de la diimina con centros de paladio(II). También se observó un sistema menor correspondiente al producto díciclometalado deseado, que descompuso al intentar aislarlo por cromatografía en columna.

La sustitución de los ligandos acetato en los compuestos **2a**, **3a** y **6a–9a** por puentes cloruro tiene lugar en condiciones suaves de reacción (**Figura 4.7**). La reacción de metátesis se lleva a cabo tratando el correspondiente puente acetato con un exceso de cloruro de litio (debido al carácter higroscópico de la sal), en acetona y a temperatura ambiente. Como ya se comentó en el capítulo anterior, los derivados puente cloruro suelen ser bastante más insolubles que su precursor puente acetato, lo que habitualmente dificulta su purificación por cromatografía en columna. En estos casos, el exceso de sales líticas se elimina lavando el producto con pequeñas porciones de H<sub>2</sub>O, seguido de acetona o etanol. Únicamente en las preparativas de los complejos **2b** y **6b** las mezclas de reacción se filtraron a través de un lecho corto de sílica. Los productos díciclometalados puente cloruro, estables al aire, se obtuvieron con buenos rendimientos (60–92%).

Asimismo, la adición de trifenilfosfano sobre una suspensión a temperatura ambiente de los compuestos puente cloruro (**2b**, **3b** y **6b–9b**) en CHCl<sub>3</sub> y en relación molar PPh<sub>3</sub>/unidad díciclometalada = 2 condujeron a los derivados dinucleares de fórmula general  $[\{Pd(ArCH=NZ-\kappa C, \kappa N)Cl(PPh_3)\}_2]$  {Ar = arilo; Z = CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>} (**Figura 4.7**). Los nuevos complejos (**2f**, **3f** y **6f–9f**) mantienen el metalacilo y, de acuerdo con el efecto antisimbiótico,<sup>[101–104]</sup> incorporan el monofosfano en posición *trans* al nitrógeno imínico. Los productos se obtuvieron con elevada pureza, en la mayoría de los casos tras purificarlos por cromatografía en columna.

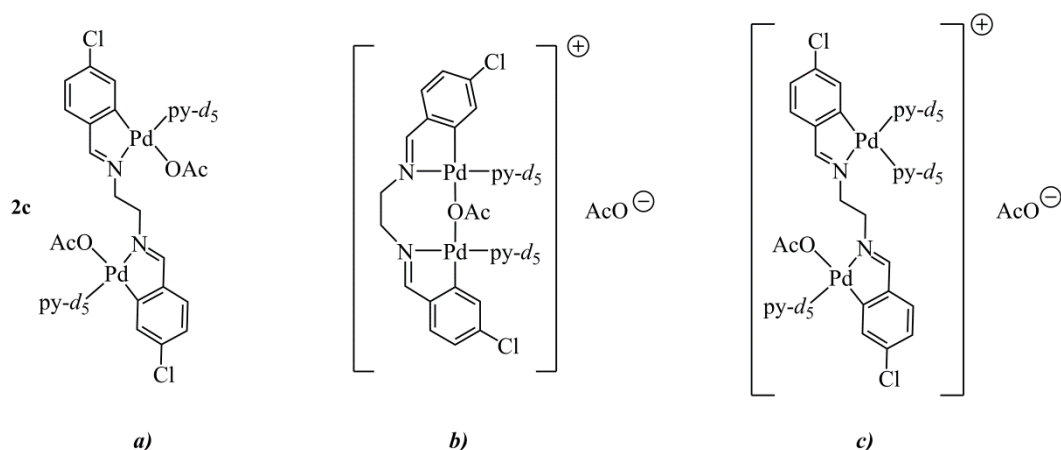
En la **Figura 4.7** puede observarse que las fórmulas generales de los compuestos con ligandos puente presentan un subíndice *n*,  $[(\{Pd(ArCH=NZ-\kappa C, \kappa N)(\mu-X)\}_2)_n]$  {Ar = arilo; X = OAc o Cl; Z = CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>; *n* = 1, 2, ...}. Sobre la nuclearidad de estos complejos se ahondará en el Apartado 4.3.2.6.

### 4.3.2. Caracterización de los compuestos dimetalados derivados de las diiminas simétricas 2, 3 y 6–9

#### 4.3.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

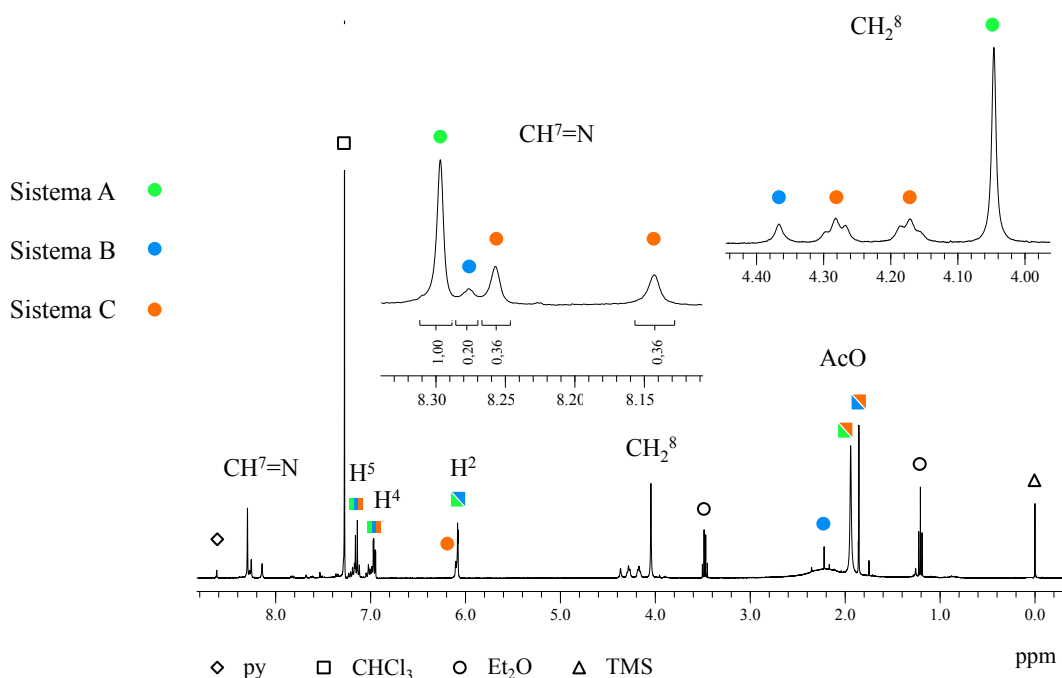
Antes de proceder al análisis detallado de los espectros de resonancia magnética nuclear, es preciso señalar la dificultad de interpretar los espectros de protón de los compuestos dimetalados puente acetato (**2a**, **3a** y **6a–9a**) —contrariamente a lo observado en el Capítulo 3 para el complejo monometalado **1a**—. La complejidad de los espectros de los derivados dimetalados puente acetato, ya documentada en la bibliografía,<sup>[105]</sup> ha de estar relacionada con la amplia variedad de especies que pueden mostrar estos compuestos en solución. Además de la posibilidad de que presenten isomería configuracional, la labilidad de los ligandos acetato puede conducir a equilibrios dinámicos responsables del ensanchamiento de las señales de los espectros de RMN y donde se vean implicadas especies de distinta nuclearidad.<sup>[106]</sup> En consonancia con estos resultados, el espectro de carbono-13 del complejo **6a** en cloroformo deuterado muestra tantos grupos de señales como carbonos de distinta naturaleza, pero la casi totalidad de las señales posee una estructura sumamente compleja. Por esta razón, la caracterización por resonancia magnética nuclear de los complejos **2a**, **3a** y **6a–9a** se realiza indirectamente a partir de la preparación *in situ* a escala de tubo de RMN del derivado dinuclear  $[\{\text{Pd}(\text{ArCH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py}-d_5)\}_2]$  {Ar = arilo sustituido; Z = CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}, más soluble y fácil de caracterizar.<sup>[107]</sup> La escisión de los puentes acetato por acción de una base de Lewis monodentada restringe el amplio abanico de posibilidades estructurales de los complejos puente, y constituye una opción rápida y eficaz para ratificar la formación de las unidades *orto*-ciclometaladas.

A pesar de la notoria simplificación de los espectros al adicionar piridina deuterada, en ocasiones aparecen otros sistemas secundarios en el espectro de RMN de protón del complejo con acetato terminal **2c**. Cabe tener presente que la acción de un exceso de cloruro de litio sobre el complejo puente acetato **2a** (del cual procede **2c**), seguida de una caracterización *in situ* con piridina deuterada, conduce a un único derivado con cloruro terminal **2d**. De esta manera, y tras descartar en primera instancia la presencia del complejo puente cloruro **2b** en la muestra, se propone que los sistemas secundarios en el espectro de protón del complejo **2c** puedan ser el resultado de equilibrios entre las especies dimetaladas representadas en la **Figura 4.10**. Aunque el compuesto mayoritario es, por lo general, el complejo dimetalado neutro **2c** (**Figura 4.10a**), e incluso a veces es



**Figura 4.10.** Posibles especies dimetaladas existentes en una solución del compuesto puente acetato **2a** en  $CDCl_3$  y en exceso de piridina deuterada: *a)* complejo neutro **2c** (sistema A), *b)* complejo iónico con un acetato puente (sistema B), y *c)* complejo iónico con un acetato terminal (sistema C).

la única especie existente en solución, en ocasiones se ha observado la presencia de otros sistemas en proporciones destacables, como es el caso ilustrado en la **Figura 4.11**.



**Figura 4.11.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$  +  $py-d_5$ , 298 K) de una muestra del complejo dimetalado **2a** en presencia de un exceso de piridina deuterada. Obsérvese la coexistencia de tres especies dimetaladas en proporción 1,00:0,20:0,72. El sistema A (en verde) corresponde al complejo neutro **2c**, el sistema B (en azul) pudiera tratarse del complejo iónico con un acetato puente ilustrado en la **Figura 4.10b**, y el sistema C (en naranja) representaría el complejo iónico con un acetato terminal (véase la **Figura 4.10c**). La asignación de los sistemas secundarios no es inequívoca.

Las señales más informativas del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la **Figura 4.11** son las debidas a los protones metínicos, pues se observan cuatro señales singulete —dos de ellas de la misma intensidad— en proporción 1,00:0,20:0,36:0,36. El singulete de mayor integración (sistema A) se asigna de manera inequívoca al complejo dimetalado neutro **2c** (**Figura 4.10a**). El sistema B (singulete de menor integración) puede tratarse del complejo iónico con un acetato puente entre los dos centros de paladio(II) (véase la **Figura 4.10b**). Este sistema presenta otra señal singulete debida al grupo  $\text{CH}_2^8$  y dos singuletes correspondientes a los grupos acetato: uno a 2,22 ppm —cuyo desplazamiento se ajusta a los valores habituales de los grupos acetato puente—<sup>[12,57,90,108,109]</sup> y otro a 1,86 ppm —que podría corresponder a un acetato iónico.<sup>[110]</sup>

El desdoblamiento de la señal del protón metínico que experimenta el complejo en el último sistema (sistema C) concuerda con la propuesta de la **Figura 4.10c**. Asimismo se ve desdoblada la señal de los protones metilénicos, dando lugar a dos tripletes anchos. A este sistema pertenecerían también las señales alifáticas singulete localizadas a 1,86 ppm y 1,94 ppm, que corresponderían a los grupos acetato de la molécula propuesta, aunque el análisis de las integraciones se ve afectado por la presencia de la señal del agua.

Cabe comentar que las señales aromáticas localizadas a campo alto, debidas a los protones  $\text{H}^2$ , aparecen parcial o totalmente solapadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la **Figura 4.11**, lo que dificulta la identificación de los tres sistemas en esta región. La presencia en esta zona de las señales atribuibles a los protones  $\text{H}^2$  pondría de manifiesto la presencia de alguna entidad aromática en las proximidades de  $\text{H}^2$ , lo que concuerda con las fórmulas propuestas en la **Figura 4.10**. No obstante, es preciso señalar que, por comparación con otros espectros donde estas especies aparecen en otras proporciones, se ha podido constatar el apantallamiento de los protones  $\text{H}^2$  para los tres sistemas existentes en solución.

De todos modos, vista la gran gama de acuacomplejos de paladio(II) descritos en la bibliografía,<sup>[111]</sup> se ha realizado un ensayo a nivel de tubo de RMN para valorar la posibilidad de que una de las especies secundarias en solución pudiera ser un acuacomplejo diciclometalado. Para ello, se ha registrado un primer espectro de protón del compuesto puente acetato **2a** en cloroformo deuterado en presencia de piridina- $d_5$ , y seguidamente se ha realizado un segundo espectro de esta misma muestra añadiendo una gota de agua deuterada. Se ha observado que ninguno de los sistemas presentes en solución aumenta de proporción con relación al resto, lo que confirmaría que ninguna de las tres especies contiene agua coordinada. No obstante, se detecta la aparición de una nueva señal en la

región de los protones metínicos, lo que indica que se puede producir la entrada de alguna molécula de agua en la esfera de coordinación del paladio si se favorecen las condiciones para desplazar el equilibrio hacia la formación de un acuacomplejo.

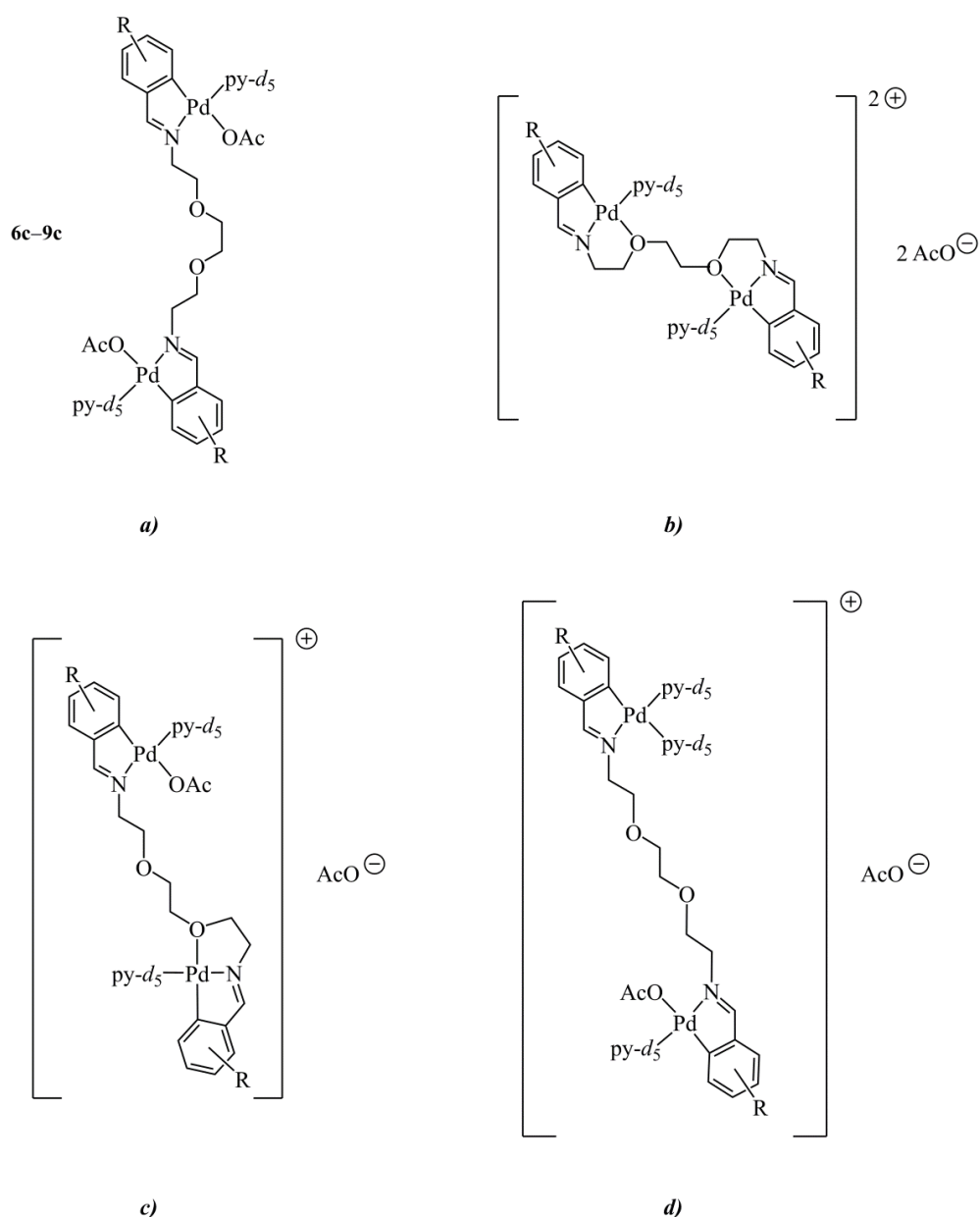
Cabe decir que, si bien el complejo análogo bis(*para*-metoxisustituido) **3a** podría comportarse de manera similar al ciclotmetalado **2a** en presencia de piridina deuterada, no se ha observado ningún sistema secundario durante su caracterización por resonancia magnética nuclear.

En lo que respecta a los complejos diciclotmetalados puente acetato derivados de los ligandos con funciones éter en la cadena alifática (**6a–9a**), el análisis de los espectros de RMN de protón en presencia de piridina deuterada conduce a propuestas estructurales de distinta naturaleza a las anteriormente comentadas. Si bien en la mayoría de los casos se obtiene como única especie el complejo dimetalado neutro **6c–9c**, algunas veces también se ha observado la presencia de otros sistemas menores. Teniendo en cuenta las posibilidades coordinativas de las diiminas **6–9**, es razonable plantear la existencia de equilibrios en solución entre las especies dimetaladas ilustradas en la **Figura 4.12a–c**, donde los grupos éter compiten con los ligandos acetato por una posición en la esfera de coordinación del metal. Tal como se propuso en los párrafos precedentes para el complejo dimetalado **2a**, también es plausible la existencia de la especie representada en la **Figura 4.12d**.

Por lo general se observa únicamente un sistema secundario, cuyas señales podrían corresponder al complejo con dos unidades ciclopaladadas [*C,N,O*] de la **Figura 4.12b**. Al igual que el complejo dimetalado neutro **6c–9c**, esta especie presenta un singulete (en torno a 8 ppm) debido a la equivalencia de los grupos  $CH^7=N$ , además de una señal aromática situada a campos altos que se asigna a los protones en posición *orto* al carbono metalado. Difiere en particular el desplazamiento de un grupo metileno, que se encuentra más desapantallado que en el complejo neutro, lo que estaría de acuerdo con la coordinación del oxígeno de la función éter al centro de paladio(II). Se ha descartado que este sistema secundario corresponda a una contaminación por el compuesto puente cloruro.

En alguna ocasión aparece un tercer juego de señales en el espectro de RMN de protón en presencia de piridina- $d_5$ . En éste resaltan particularmente dos singuletes de la misma intensidad localizados en la región de los protones imínicos. Si bien a partir del apantallamiento de los protones aromáticos  $H^2$  se deduce la diciclopaladación del ligando, la inequivalencia química de los grupos metínicos podría explicarse con la

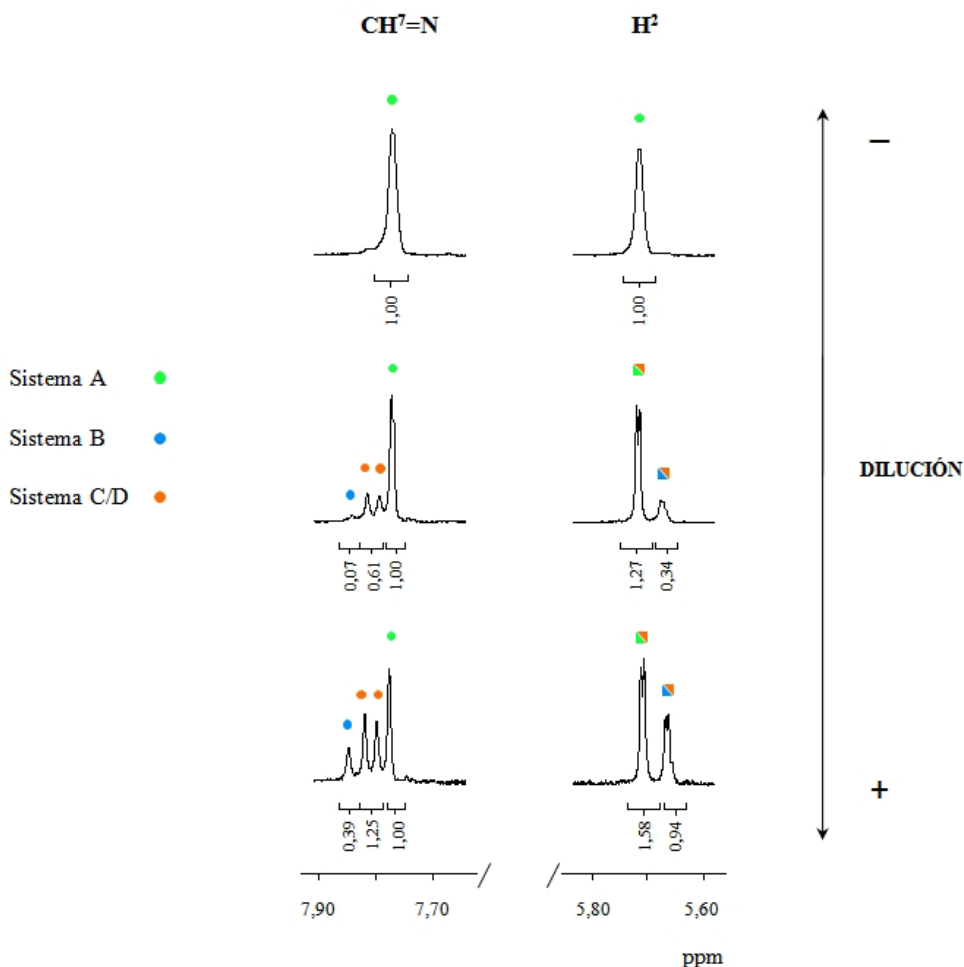




**Figura 4.12.** Posibles especies dimetaladas existentes en una solución de los compuestos puente acetato **6a-9a** en CDCl<sub>3</sub> y en exceso de piridina deuterada: *a*) complejo neutro bis(bidentado) **6c-9c** (sistema A), *b*) complejo iónico bis(tridentado) (sistema B), *c*) complejo iónico tridentado (sistema C), y *d*) complejo iónico bis(bidentado) (sistema D).

estructura propuesta en la **Figura 4.12c**, donde el ligando se coordina de manera bidentada a un centro de paladio (ciclopaladado [C,N]) y de forma tridentada al otro centro metálico (ciclopaladado [C,N,O]). Como el análisis de la zona alifática es de difícil interpretación, la asignación de los dos singuletes de intensidad 1:1 de los protones metínicos también podría concordar con el complejo iónico bis(bidentado) de

la **Figura 4.12d**, donde una molécula de piridina ha desplazado en el complejo neutro un grupo acetato situado en posición *trans* al carbono metalado. Los espectros de RMN de protón de la **Figura 4.13** (en  $CDCl_3$  con  $py-d_5$ ) corresponden a uno de los casos aislados donde se detectó la coexistencia de tres especies en solución. La realización del espectro a distintas concentraciones muestra cómo varía la proporción relativa de los distintos sistemas.



**Figura 4.13.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3 + py-d_5$ , 298 K) de una muestra del complejo dimetalado **7a** en presencia de un exceso de piridina deuterada. Obsérvese la proporción relativa de los distintos sistemas en solución al variar la concentración de la muestra. El sistema A (en verde) representa el complejo neutro **7c**, el sistema B (en azul) podría tratarse del complejo iónico bis(tridentado) ilustrado en la **Figura 4.12b**, y el sistema C/D (en naranja) podría corresponder al complejo iónico tridentado o al complejo iónico bis(bidentado) (véanse las **Figuras 4.12c** y **d**). La asignación de los sistemas secundarios no es inequívoca.

Es importante señalar que, en todos los casos, la acción de un exceso de cloruro de litio sobre los complejos puente acetato **6a–9a** ha conducido a un único producto (los derivados puente cloruro, **6b–9b**).

En referencia a la caracterización de los complejos con ligandos cloruro actuando como puentes (**2b**, **3b** y **6b–9b**), la escasa solubilidad de los compuestos ha impedido su caracterización en cloroformo. En estos casos, la *orto*-ciclometalación se ha constatado mediante la preparación *in situ* de los complejos dinucleares de fórmula general  $[\{\text{Pd}(\text{ArCH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})\text{Cl}(\text{py}-d_5)\}_2]$   $\{\text{Z} = \text{CH}_2$  (**2d** y **3d**) o  $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$  (**6d–9d**) $\}$ . A diferencia de los espectros de los derivados dinucleares con piridina y acetato terminal, los espectros de los complejos **2d**, **3d** y **6d–9d** muestran una sola especie en solución.

Únicamente los complejos puente cloruro **2b** y **6b** permitieron registrar sus espectros de protón en acetona- $d_6$  y en ausencia de piridina.\* El espectro del complejo **2b** muestra una sola serie de señales en la región comprendida entre 4,0–8,5 ppm (es decir, una señal correspondiente al protón imínico, una para el grupo metileno  $\text{CH}_2^8$  y una señal para cada protón aromático).† Con todo, se observa una o incluso a veces varias señales en torno a 3 ppm, de difícil integración a causa del solapamiento parcial de las señales. Teniendo en cuenta el notable incremento de solubilidad del complejo **2b** al pasar de cloroformo a acetona, que podría estar relacionado con la capacidad coordinativa de la acetona, podría suponerse la existencia de un proceso fluxional que involucre la escisión de los puentes cloruro. Por supuesto, en este proceso también pueden participar moléculas de agua presentes en el disolvente. De hecho, en alguna ocasión sólo se observa una señal singulete (ancha) en torno a 3 ppm, de integración 2 respecto al protón imínico, que bien podría asignarse a una molécula de agua coordinada.‡ El mismo

\* El complejo dicitometalado **6b** es parcialmente soluble en acetona, mientras que el compuesto **2b** da lugar a soluciones de color amarillo. Ambos compuestos son insolubles en cloroformo.

† Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, acetona- $d_6$ , 298 K) del complejo **2b**,  $\delta$  (ppm): 8,17 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ); 7,84 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1,6$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ); 7,20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ); 6,95 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2,0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ); 4,28 (s, 2 H,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ); 2,99 (s a, 2 H,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

‡ Esta señal se encuentra más desapantallada que la que se espera para el agua no coordinada en acetona- $d_6$  (a 2,81 ppm).<sup>[97]</sup>

resultado se extrae de la observación del espectro de RMN de protón del complejo **6b**.<sup>\*</sup> Cabe indicar que ambos complejos dimetalados (**2b** y **6b**) exhiben un solo sistema de señales en sendos espectros de carbono-13.<sup>†</sup> En consonancia con estos resultados, anteriormente en la bibliografía Vicente y colaboradores propusieron la formación de especies mononucleares al disolver una amina primaria ciclopaladada puente bromuro en acetona deuterada.<sup>[112]</sup>

El resto de los complejos dimetalados puente cloruro (**3b** y **7b–9b**), muy poco solubles en acetona, dio lugar a espectros de RMN de <sup>1</sup>H con señales muy anchas que ponen de manifiesto la existencia de un proceso fluxional a temperatura ambiente. La escasa solubilidad en acetona-*d*<sub>6</sub> impidió registrar un espectro de RMN de carbono-13 con una relación señal/ruido aceptable.

Una vez comentadas las complicaciones que presenta la caracterización de los complejos dimetalados puente sintetizados, así como la de sus derivados con piridina-*d*<sub>5</sub>, se procederá a analizar en detalle los espectros de los complejos dimetalados de fórmula general  $[ \{ Pd(ArCH=NZ-\kappa C, \kappa N)(L)(X) \}_2 ]$  {Ar = arilo sustituido; L = py-*d*<sub>5</sub> o PPh<sub>3</sub>; X = OAc o Cl; Z = CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}. Puede decirse que, a grandes rasgos, la resonancia magnética nuclear ha permitido confirmar: *a*) la coordinación del nitrógeno al centro metálico, *b*) la formación del compuesto bis(*orto*-ciclopaladado), *c*) el efecto de la sustitución del fenilo metalado, y *d*) la disposición *cis* en relación con el carbono metalado de la molécula de trifenilfosfano (compuestos **2f**, **3f** y **6f–9f**) o de la piridina-*d*<sub>5</sub> (complejos **2c**, **2d**, **3c**, **3d**, **6c–9c** y **6d–9d**).

En los espectros de RMN de protón de los complejos puente acetato **2a**, **3a** y **6a–9a**, realizados en presencia de piridina-*d*<sub>5</sub> para formar *in situ* los derivados dinucleares **2c**, **3c** y **6c–9c**, puede observarse un desplazamiento a campos altos de la señal del protón CH<sup>7</sup>=N respecto a su análoga en la base de Schiff libre (**Tabla B.9** del Apéndice B).

---

<sup>\*</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298 K) del complejo **6b**,  $\delta$  (ppm): 8,14 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N); 7,80 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1,9 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>); 7,43 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8,0 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>); 7,00 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2,1 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>); 3,90–3,87 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N); 3,80–3,78 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O); 3,54 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O); 2,99 (*s a*, parcialmente solapada, H<sub>2</sub>O).

<sup>†</sup> Espectros de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H (101 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298 K). Complejo **2b**,  $\delta$  (ppm): 177,7 (*s*, CH<sup>7</sup>=N); 160,5 (*s*, C<sup>1</sup>); 147,2 (*s*, C<sup>6</sup>); 136,1 (*s*, C<sup>2</sup>); 135,9 (*s*, C<sup>3</sup>); 129,7 (*s*, C<sup>5</sup>); 125,1 (*s*, C<sup>4</sup>); 61,0 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). Complejo **6b**,  $\delta$  (ppm): 177,6 (*s*, CH<sup>7</sup>=N); 160,5 (*s*, C<sup>1</sup>); 147,9 (*s*, C<sup>6</sup>); 135,8 (*s*, C<sup>2</sup>); 135,7 (*s*, C<sup>3</sup>); 129,9 (*s*, C<sup>5</sup>); 125,1 (*s*, C<sup>4</sup>); 72,2 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O); 71,1 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O); 60,8 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N).

El apantallamiento que habitualmente experimenta el protón imínico también se observa en los derivados dinucleares con cloruro y piridina terminales (**2d**, **3d** y **6d–9d**), así como en los complejos dinucleares con trifenilfosfano (**2f**, **3f** y **6f–9f**). Sin embargo, en estos últimos el apantallamiento de los protones metínicos no es tan acusado, pues el debilitamiento del doble enlace  $\text{CH}^7=\text{N}$  es más leve debido a la mayor influencia *trans* del trifenilfosfano con respecto a la piridina.

Asimismo, el enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{N})$  repercute ligeramente en los desplazamientos de la cadena alquílica del nitrógeno,<sup>[113]</sup> pues por lo general se observa un desapantallamiento de los protones metilénicos de los complejos con piridina o trifenilfosfano terminal. Como cabe esperar, este efecto es menos pronunciado en los protones  $\text{CH}_2^9-\text{O}$  y, en especial, en  $\text{CH}_2^{10}-\text{O}$  (**Tabla B.9** del Apéndice B).

Por otro lado, la formación del bis(*orto*-metalacilo) a partir de las diiminas **2**, **3** y **6–9** se constata, en primera instancia, por la variación en la multiplicidad e integración de las señales de los anillos fenílicos y, en segundo lugar, por el fuerte apantallamiento que experimenta el protón adyacente al carbono metalado ( $\text{H}^2$ )<sup>[114–118]</sup> en los espectros de RMN de protón de los complejos **2c**, **3c** y **6c–9c** (**Tabla B.10** del Apéndice B). La anisotropía magnética del anillo piridínico produce un desplazamiento de la señal  $\text{H}^2$  hacia campos altos (entre 1,2–1,3 ppm). Esta misma tendencia se observa en los compuestos **2d**, **3d** y **6d–9d**, cuyas señales debidas a los protones  $\text{H}^2$  sufren un desplazamiento entre 1,1–1,4 ppm respecto a la diimina libre. De manera similar, es de notar el apantallamiento que experimentan los protones  $\text{H}^2$  de los complejos **2f**, **3f** y **6f–9f** (*ca.* 0,9–1,1 ppm), dado que se encuentran próximos a la región apantallante generada por los grupos fenilo del trifenilfosfano.<sup>[90,119–122]</sup> Tal como recoge la **Tabla B.10** del Apéndice B, el resto de los protones aromáticos del arilo metalado también notan —aunque en menor extensión— el efecto apantallante de la piridina o del trifenilfosfano, según el caso.

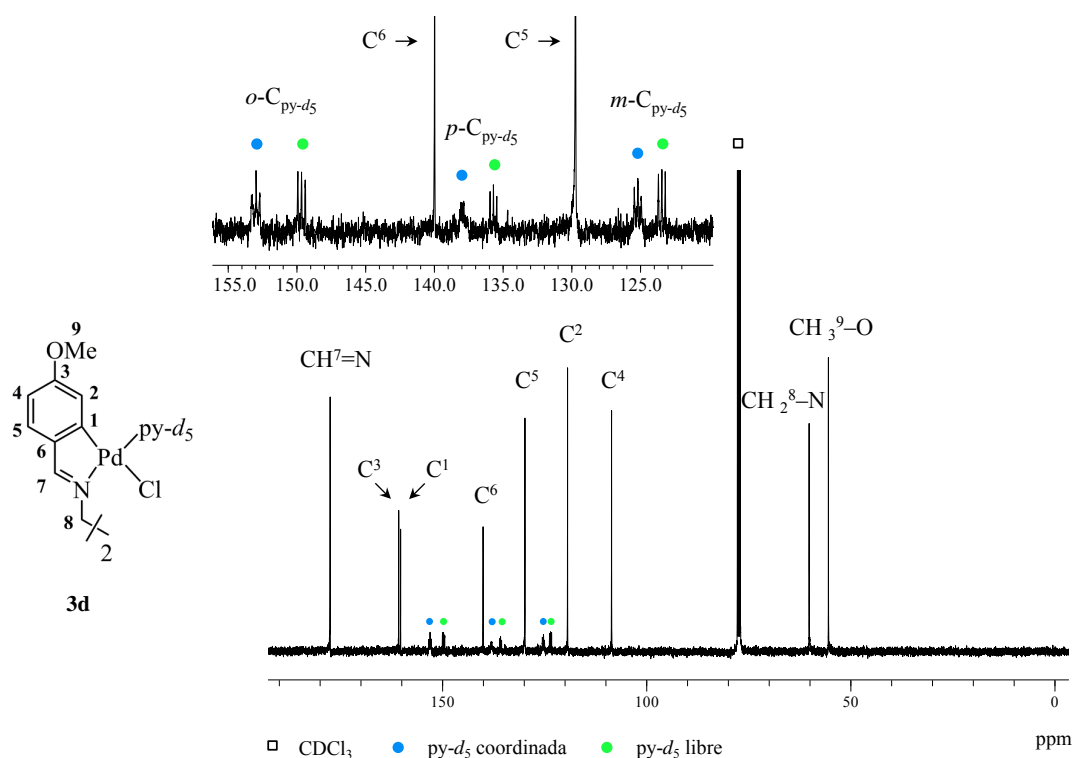
Para los complejos con trifenilfosfano (**2f**, **3f** y **6f–9f**), las señales debidas al protón imínico y al protón aromático  $\text{H}^2$  presentan acoplamiento con un núcleo de fósforo. Las constantes de acoplamiento  $^4J_{\text{HP}}$  observadas están en concordancia con los valores publicados para otros compuestos análogos,<sup>[16,90,123–126]</sup> lo que confirma la disposición *cis* de la molécula de trifenilfosfano respecto al carbono metalado.

En lo que respecta a los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$  de los derivados **2f**, **3f** y **6f–9f**, es importante señalar que la obtención de una señal singulete demuestra la equivalencia

de los dos átomos de fósforo, de acuerdo con la naturaleza simétrica de los complejos. Los desplazamientos químicos de fósforo-31 para las moléculas **2f**, **3f** y **6f–9f** se sitúan entre 39–42 ppm (**Tabla B.11** del Apéndice B), lo que se corresponde con los valores publicados para otras iminas ciclopaladadas *endo* de cinco eslabones que presentan un ligando  $PPh_3$  en posición *trans* al nitrógeno imínico.<sup>[16,23,123,127,128]</sup>

En cuanto a los espectros de RMN de carbono-13 de los compuestos dicitometalados, asignados mediante experimentos HSQC y HMBC ( $^1H$ - $^{13}C$ ), son consistentes con los resultados obtenidos en los espectros de protón y fósforo-31, pues confirman la coordinación del nitrógeno al centro metálico y la formación del compuesto bis(*orto*-ciclopaladado). La señal del carbono imínico se desplaza *ca.* 13–17 ppm hacia campos bajos respecto a su posición en el ligando libre (**Tabla B.11** del Apéndice B). Adicionalmente, se observa una pérdida de intensidad de la resonancia atribuible al carbono metalado ( $C^1$ ) y el desplazamiento de esta señal a campos menores respecto a la base de Schiff libre (entre 28–32 ppm).<sup>[113]</sup> Esta tabla también proporciona los valores de las señales atribuibles al grupo acetato (**2c**, **3c** y **6c–9c**), de los que forman parte un singulete en torno a 178 ppm característico del grupo carbonilo y un singulete localizado a *ca.* 25 ppm asignable al carbono metílico. En el caso particular del complejo dinuclear **8c**, sin embargo, no se ha detectado la señal debida al carbono del grupo carboxilato y, además, la resonancia del carbono metílico se presenta como una señal ancha centrada a 24 ppm. Este resultado apoya la existencia de los equilibrios propuestos anteriormente para la familia de diiminas ciclopaladadas con funciones éter, donde estos grupos pueden llegar a desplazar los ligandos acetato para formar complejos de tipo  $[C,N,O]$ .

En la **Figura 4.14** se presenta el espectro de carbono-13 del complejo **3d**, donde se han podido detectar las señales de la piridina coordinada —más desapantalladas que sus análogas en la piridina libre—. Compárese la multiplicidad e intensidad relativa de las señales de los carbonos de la piridina deuterada coordinada y libre. Puede observarse que, como resultado del acoplamiento a un enlace entre el átomo de carbono y el deuterio ( $^1J_{CD}$ ), la piridina libre muestra tres tripletes de intensidad 1:1:1. En contraposición, las señales debidas a los carbonos *o*- $C_{py-d_5}$  y *m*- $C_{py-d_5}$  de la piridina coordinada da lugar a falsos tripletes, pues no presentan intensidad 1:1:1. De ahí se desprende que, una vez enlazada la piridina al metal, el acoplamiento a dos enlaces entre el átomo de carbono y el deuterio ( $^2J_{CD}$ ) es significativo. Este efecto es más evidente en la señal correspondiente al carbono *p*- $C_{py-d_5}$ . Al presentar este carbono dos átomos de



**Figura 4.14.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del complejo dimetalado **3d**. Nótese que las señales de los átomos de carbono del anillo piridínico presentan acoplamiento con uno o más núcleos de deuterio. La constante de acoplamiento aparente  $J_{\text{CD}}$  del carbono piridínico en posición *orto* al nitrógeno tiene un valor de 28,0 Hz.

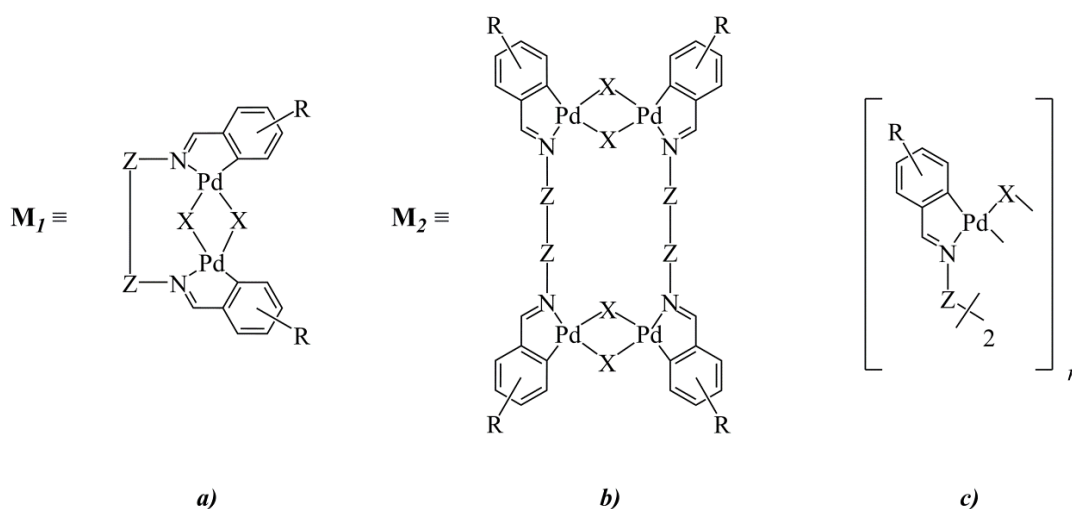
deuterio en posición *orto*, el triplete de intensidad 1:1:1 que revelaba el carbono *para* de la piridina libre se transforma en un multiplete de difícil interpretación.

Cabe decir que también se han detectado las señales propias de la piridina coordinada en los espectros de los compuestos **2c**, **2d**, **6c**, **7c** y **7d**. Sin embargo, en ocasiones, los espectros de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de los complejos dicitopaladados con piridina presentan señales anchas atribuibles a los carbonos piridínicos o, simplemente, éstas no se observan. Como ya se comentó en el Capítulo 3, esto podría deberse a un rápido intercambio entre la piridina deuterada coordinada y la piridina libre, que se encuentra en exceso.

#### 4.3.2.2. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica informativa en lo concerniente a la nuclearidad de los compuestos dimetalados con ligandos puente. Así, los complejos dimetalados de fórmula general  $[(\{\text{Pd}(\text{ArCH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\mu\text{-X})\}_2)_n]$   $\{\text{X} = \text{OAc}$  o  $\text{Cl}$ ,

$Z = CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ } pueden presentar varias alternativas estructurales, que se ilustran en la **Figura 4.15**. La estructura más simple es un compuesto dinuclear de paladio(II), donde los átomos de paladio de una misma unidad dimetalada están enlazados mediante dos puentes acetato o cloruro (**Figura 4.15a**). Debido a que presenta una sola unidad dimetalada, este fragmento se representará como  $M_1$  (pues, en la fórmula general,  $n$  toma el valor de 1). La **Figura 4.15b** muestra un compuesto tetranuclear de paladio(II), que presenta dos unidades dimetaladas unidas por cuatro ligandos puente ( $M_2$ ). Los complejos dimetalados también pueden adoptar una estructura polimérica, más compleja que las anteriores, y que, por lo general, va asociada a una gran insolubilidad del producto (**Figura 4.15c**).<sup>[9,10,14,23,43]</sup>



$Z = CH_2$ ,  $X = OAc$ ,  $R = para\text{-Cl}$  (**2a**),  $para\text{-OMe}$  (**3a**)

$Z = CH_2$ ,  $X = Cl$ ,  $R = para\text{-Cl}$  (**2b**),  $para\text{-OMe}$  (**3b**)

$Z = (CH_2)_2OCH_2$ ,  $X = OAc$ ,  $R = para\text{-Cl}$  (**6a**),  $para\text{-OMe}$  (**7a**),  $para\text{-NO}_2$  (**8a**),  $orto\text{-Cl}$  (**9a**)

$Z = (CH_2)_2OCH_2$ ,  $X = Cl$ ,  $R = para\text{-Cl}$  (**6b**),  $para\text{-OMe}$  (**7b**),  $para\text{-NO}_2$  (**8b**),  $orto\text{-Cl}$  (**9b**)

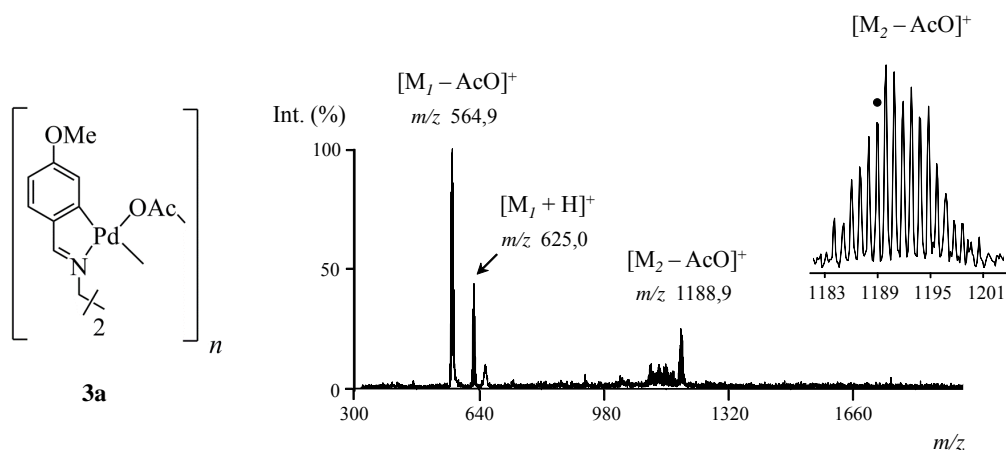
**Figura 4.15.** Posible nuclearidad de los compuestos dimetalados puente: *a*) compuesto dinuclear de paladio(II), *b*) compuesto tetranuclear de paladio(II), y *c*) compuesto polimérico.\*

Generalmente, el fragmento común a todos los espectros de masas de los complejos dimetalados puente es el debido al catión dipaladado  $[M_1 - X]^+$ . El fragmento

\* Para simplificar la figura se ha optado por representar la forma *cisoides* del complejo dinuclear y tetranuclear. Más adelante, en el Apartado 4.3.2.6, se discutirán en detalle las distintas alternativas estructurales de los complejos puente en función de la longitud y flexibilidad de la cadena alifática  $Z$ .



tetranuclear  $[M_2 - X]^+$ , sin embargo, se ha detectado tan sólo en los espectros de los compuestos derivados de las diiminas simétricas  $(ArCH=NCH_2)_2$  (es decir, en los complejos puente acetato **2a** y **3a**, y los complejos puente cloruro **2b** y **3b**). La distribución isotópica del pico  $[M_2 - X]^+$  concuerda con la de una entidad  $\{Pd_4Cl_4\}$  (**2a**),  $\{Pd_4\}$  (**3a**),  $\{Pd_4Cl_7\}$  (**2b**) y  $\{Pd_4Cl_3\}$  (**3b**). A modo de ejemplo, se presenta el espectro de masas del compuesto **3a** (Figura 4.16).



**Figura 4.16.** Espectro de masas MALDI TOF (+) (DCTB) del complejo puente acetato **3a**. El pico monoisotópico se indica con el distintivo «•».

Ahora bien, en primera instancia, la presencia del catión tetrapaladado  $[M_2 - X]^+$  en los espectros de masas de los complejos **2a**, **2b**, **3a** y **3b** no excluye la posibilidad de que este fragmento pueda provenir de uno de mayor nuclearidad<sup>[14,119]</sup> o de que, incluso, pueda tratarse de un clúster iónico.\* En la bibliografía se recogen otros ejemplos de complejos dicitetrapaladados puente derivados de ligandos quelato bis- $[C,M]$  donde se han detectado los fragmentos tetranucleares  $[M_2]^+$  o  $[M_2 - X]^+$  ( $X = AcO$  o  $Cl$ ).<sup>[12,15,53,63]</sup>

En lo que respecta a los complejos dinucleares con trifenilfosfano (**2f**, **3f** y **6f-9f**), las fragmentaciones más significativas de los espectros de masas son los iones  $[M - Cl]^+$ ,  $[M - Cl - PPh_3]^+$  y  $[M - Cl - 2 PPh_3]^+$ .

\* La posibilidad de que el fragmento  $[M_2 - X]^+$  pudiera corresponder a un clúster iónico sería válida únicamente para los complejos puente acetato **2a** y **3a**, dado que, como se comentará más adelante, sus análogos puente cloruro (**2b** y **3b**) no pueden formar complejos dinucleares.

En la **Tabla B.12** del Apéndice B se recogen las fragmentaciones más representativas de los espectros de masas {MALDI TOF (+) y ESI(+)} de los complejos dimetalados tratados en este capítulo.

#### 4.3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo ha resultado una técnica útil para constatar: *a*) la coordinación del nitrógeno al centro metálico, *b*) el modo de coordinación del ligando acetato (compuestos **2a**, **3a** y **6a–9a**), y *c*) la presencia de un solo ligando  $PPh_3$  en la esfera de coordinación del metal (compuestos **2f**, **3f** y **6f–9f**). La **Tabla B.13** del Apéndice B recoge las frecuencias obtenidas por espectroscopia de infrarrojo que se comentarán en este apartado.

Para los compuestos dimetalados estudiados, la banda debida a la vibración de tensión del enlace  $C=N$  se sitúa en el intervalo  $1602–1622\text{ cm}^{-1}$ . En la **Tabla B.13** del Apéndice B puede observarse que los complejos dimetalados puente acetato y puente cloruro experimentan un desplazamiento entre  $28–44\text{ cm}^{-1}$  de esta banda con respecto a la diimina libre. Sin embargo, en los derivados con trifenilfosfano el desplazamiento de esta banda es menos acusado ( $18–32\text{ cm}^{-1}$ ), lo que se atribuye a la mayor influencia *trans* del trifenilfosfano con respecto al ligando acetato o cloruro puentes.

En los complejos puente acetato **2a**, **3a** y **6a–9a**, la diferencia de frecuencias entre la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo carboxilato ( $\Delta\bar{\nu} = 141–156\text{ cm}^{-1}$ ) está de acuerdo con una coordinación puente de los ligandos acetato.<sup>[129]</sup>

Como cabe esperar, los espectros de infrarrojo de los derivados con trifenilfosfano (**2f**, **3f** y **6f–9f**) muestran una banda intensa en torno a  $1096\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo *q* de las vibraciones sensibles a X. Asimismo, la forma característica de las bandas  $\gamma$  (en la región comprendida entre  $495–535\text{ cm}^{-1}$ ) indica la existencia de un único ligando  $PPh_3$  en la esfera de coordinación del paladio.<sup>[113,130]</sup>

Por otro lado, los derivados dimetalados bis(*para*-nitrosustituidos) (**8a**, **8b** y **8f**) presentan dos bandas intensas correspondientes a las vibraciones de estiramiento

asimétrico y simétrico de los grupos nitro. De conformidad con la bibliografía,<sup>[97]</sup> estas bandas se localizan en las regiones 1490–1560 cm<sup>-1</sup> y 1310–1360 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

En lo que respecta a los compuestos dipaladados bis(metoxisustituidos) (familias **3** y **7**), los espectros de infrarrojo revelan dos bandas en las regiones 1217–1268 cm<sup>-1</sup> y 1027–1037 cm<sup>-1</sup>, que concuerdan con los intervalos aceptados para el estiramiento asimétrico y simétrico de la entidad CH<sub>3</sub>-O-C<sub>ar</sub>.<sup>[97]</sup>

Las absorciones atribuibles a las vibraciones de tensión  $\bar{\nu}$  (Pd-L) (L = O, Cl o P), que aparecen en el intervalo 200–400 cm<sup>-1</sup>, se encuentran fuera de la ventana espectral del espectrofotómetro empleado.

#### 4.3.2.4. *Análisis elemental*

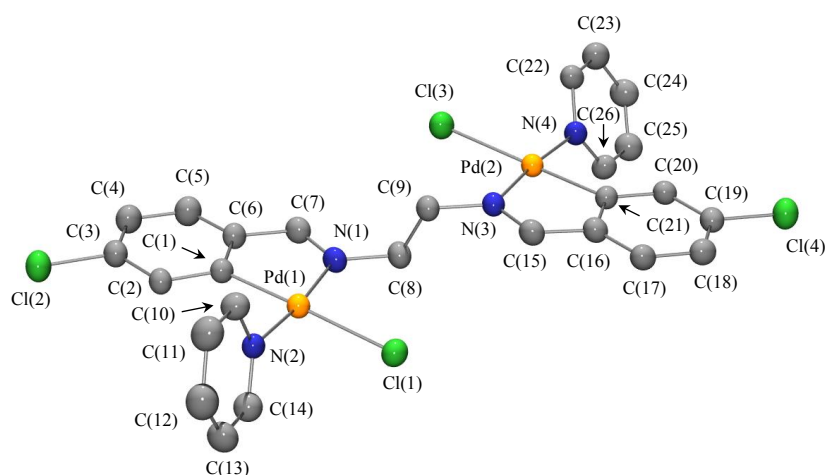
Por lo general, los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las diiminas ciclopaladadas concuerdan con los valores esperados para las fórmulas propuestas. Estos resultados se recogen en el Capítulo 8 (*Experimental*).

Cabe señalar que no pudieron obtenerse resultados aceptables para los compuestos dimetalados puente cloruro **2b** y **6b–9b**. En contraposición, los análisis elementales del resto de los complejos puente acetato (**2a**, **3a** y **6a–9a**) y puente cloruro (**3b**) confirmaron la incorporación de dos unidades «PdX» (X = OAc o Cl) por cada ligando diimina.

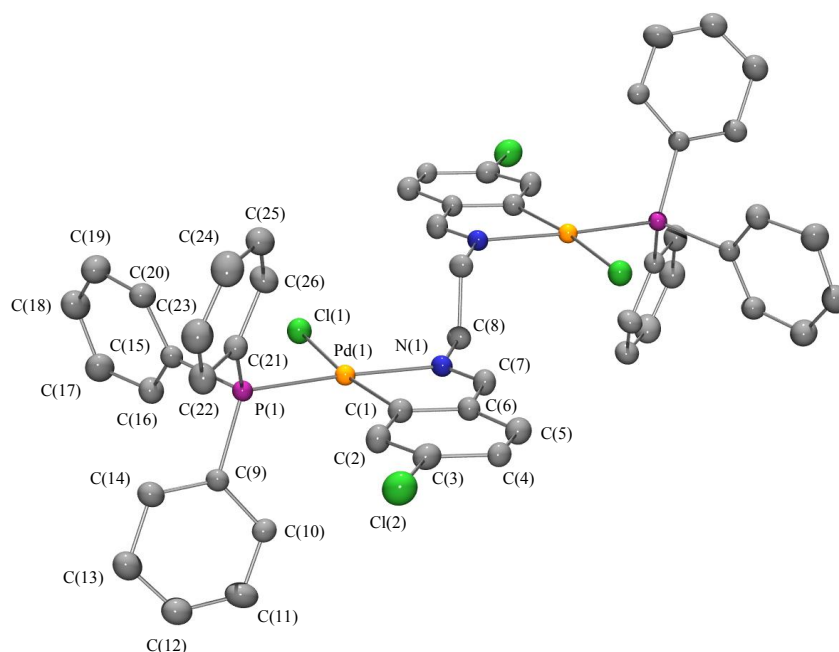
Los análisis elementales de los complejos con trifenilfosfano (**2f**, **3f** y **6f–9f**) están de acuerdo con la fórmula propuesta, [ $\{\text{Pd}(\text{ArCH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)\}_2$ ] {Z = CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}.

#### 4.3.2.5. *Difracción de rayos X*

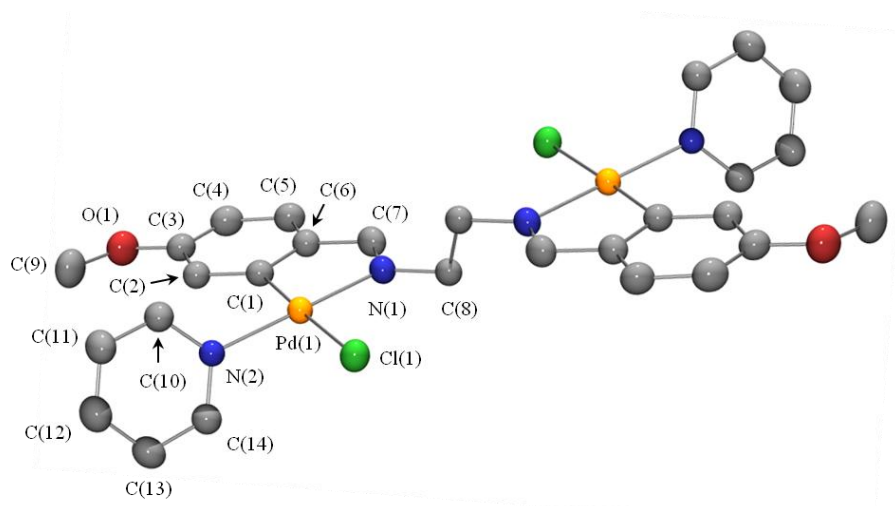
A continuación se presentan las estructuras cristalinas de los aductos **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>), **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>), **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>), (2 × **6d**)·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O y **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, resueltas por difracción de rayos X de monocristal e ilustradas en las **Figuras 4.17–4.21**. Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento se recogen en las **Tablas A.5–A.9** del Apéndice A. En la **Tabla B.14** del Apéndice B se exponen las distancias de enlace, así como los ángulos de enlace y de torsión más representativos. Estos valores se encuentran dentro de los intervalos esperados para compuestos ciclopaladados *endo* de cinco



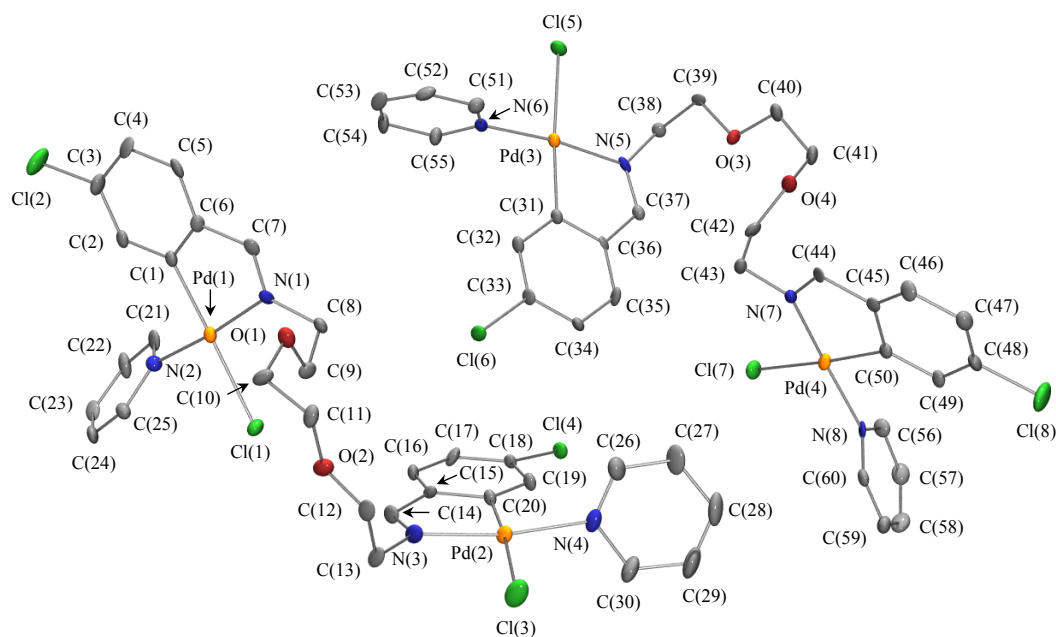
**Figura 4.17.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[\{Pd(Cl)(4-ClC_6H_3CH=NCH_2-\kappa C, \kappa N)(py-d_5)\}_2]$  (**2d**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, así como las moléculas de disolvente.



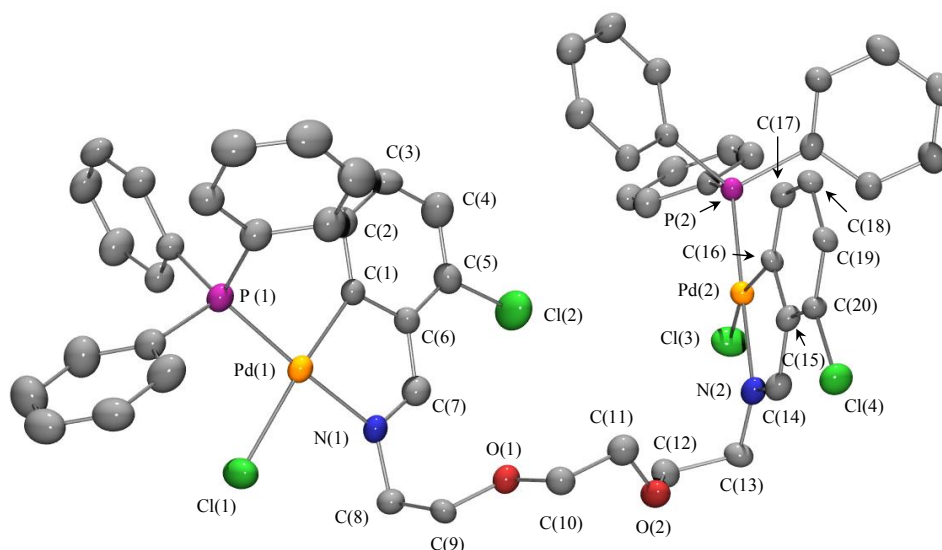
**Figura 4.18.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[\{Pd(Cl)(4-ClC_6H_3CH=NCH_2-\kappa C, \kappa N)(PPh_3)\}_2]$  (**2f**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.



**Figura 4.19.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[\text{Pd}\{4\text{-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_3\text{CH=NCH}_2\text{-}\kappa\text{C,}\kappa\text{N}\}\text{Cl(py-}d_5\text{)}]_2$  (**3d**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, así como las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.



**Figura 4.20.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C,}\kappa\text{N}\}\text{(py-}d_5\text{)}]_2$  (**6d**) con la numeración de los átomos, constituido por dos moléculas cristalográficamente no equivalentes. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, así como las moléculas de disolvente.

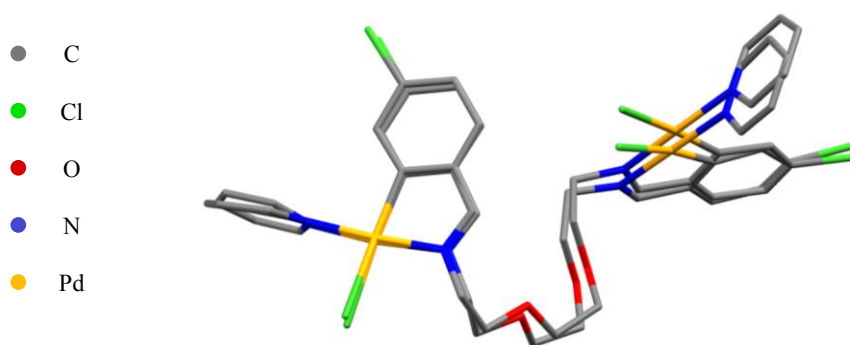


**Figura 4.21.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[\{Pd(Cl)\{2-ClC_6H_3CH=N(CH_2)_2OCH_2-\kappa C, \kappa N\}(PPh_3)\}_2]$  (**9f**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos de carbono de los ligandos  $PPh_3$ .

eslabones.<sup>[12,14,15,56,63,131]</sup> Cabe decir que no se ha podido determinar la posición de las moléculas de disolvente del aducto  $(2 \times \mathbf{6d}) \cdot CHCl_3 \cdot H_2O$ . La molécula de cloroformo está desordenada en tres posiciones, con un factor de ocupación del 50 %, 37 % y 13 %, mientras que la molécula de agua presenta dos posiciones ocupadas en un porcentaje del 56 % y el 44 %.

Es importante destacar que la estructura cristalina del complejo dimetalado **6d** presenta dos moléculas cristalográficamente no equivalentes, ambas representadas en la **Figura 4.20**, cuyas distancias y ángulos de enlace más significativos pueden contrastarse en la **Tabla B.14** del Apéndice B. La superposición de estas moléculas, ilustrada en la **Figura 4.22**, muestra visualmente las diferencias entre ambas estructuras —donde se ha procurado hacer coincidir los paladaciclos de la izquierda de la imagen.

Los análisis de difracción de rayos X de los compuestos **2d**, **2f**, **3d**, **6d** y **9f** confirman las estructuras propuestas a partir de los estudios espectroscópicos. En todos los casos, la estructura cristalina consiste en un complejo dinuclear de paladio(II) donde la diimina actúa como ligando dianiónico quelato bis- $[C,N]$ . La esfera de coordinación del metal la



**Figura 4.22.** Superposición de las dos moléculas cristalográficamente no equivalentes del compuesto  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{py-}d_5)\}_2]$  (**6d**). Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio.

completan una molécula de piridina deuterada (**2d**, **3d** y **6d**) o de trifenilfosfano (**2f** y **9f**), en *trans* al nitrógeno imínico, y un ligando cloruro terminal.

Cada átomo de paladio presenta una geometría plano-cuadrada ligeramente distorsionada donde los ángulos de enlace entre átomos adyacentes en su esfera de coordinación se encuentran dentro del intervalo  $80,74$  (18)– $96,39$  (13) ° (para el complejo **2d**),  $82,3$  (2)– $95,59$  (14) ° (**3d**),  $80,44$  (14)– $94,49$  (12) ° (**3f**),  $80,3$  (6)– $96,9$  (4) ° (**6d**) y  $81,1$  (2)– $96,34$  (13) ° (**9f**). Como cabe esperar, el valor más pequeño de cada intervalo corresponde al ángulo de mordedura del ligando quelato y está de acuerdo con los valores bibliográficos.<sup>[13–15,132]</sup> Se puede considerar que el átomo metálico es prácticamente coplanar a sus cuatro átomos adyacentes. Así y todo, en algunas estructuras se observa que la posición del ligando cloruro se desvía ligeramente del plano que define el resto de los átomos que componen la esfera de coordinación del metal [entre  $0,064$ – $0,470$  Å (**2d**, **6d** y **9f**)].

Como ya se comentó en los apartados precedentes, la coordinación de los ligandos *N*-dadores al centro metálico provoca un debilitamiento del doble enlace del grupo  $\text{CH}=\text{N}$ . En consonancia con el efecto observado en los espectros de infrarrojo, los análisis por difracción de rayos X mostraron una leve elongación del enlace  $\text{C}=\text{N}$  en comparación con la distancia análoga en la diimina libre. Las estructuras cristalinas de los ligandos **2** y **3** —descritas con anterioridad en la bibliografía— muestran que, para el compuesto **2**, la distancia  $\text{C}=\text{N}$  del grupo imínico se encuentra entre  $1,271$  (2)– $1,275$  (2) Å,<sup>[82]</sup>

mientras que en el caso del ligando **3** presenta un valor de 1,250 (2) Å.<sup>[66]</sup> En la **Tabla B.14** del Apéndice B puede observarse, por ejemplo, que las distancias N(1)–C(7) y N(3)–C(15) del complejo **2d** toman respectivamente los valores 1,276 (7) Å y 1,305 (6) Å; y, en consonancia, la distancia análoga en el complejo **3d** es de 1,297 (7) Å.

Tal como recoge la **Tabla B.14** del Apéndice B, las distancias Pd–N<sub>(imínico)</sub> de los compuestos **2d**, **3d** y **6d** son comparativamente menores a las de los complejos **2f** y **9f**. Los valores experimentales de estas distancias se encuentran dentro del intervalo 1,995 (13)–2,071 (13) Å para los complejos con piridina (**2d**, **3d** y **6d**), mientras que para los compuestos dimetalados con trifenilfosfano (**2f** y **9f**) se sitúan dentro del rango 2,099 (3)–2,134 (5) Å. Según la bibliografía, el debilitamiento del enlace paladio–nitrógeno imínico que experimentan los complejos con trifenilfosfano se debe a la mayor influencia *trans* que ejerce el fosfano terciario en relación con los ligandos nitrogenados.<sup>[14,133]</sup>

En todos los casos, las distancias entre el átomo de paladio y el carbono metalado, comprendidas dentro del intervalo 1,983 (15)–2,065 (4) Å, son menores al valor calculado a partir de los respectivos radios covalentes (2,081 Å). Asimismo, puede observarse que las distancias de enlace paladio–fósforo son más cortas que el valor obtenido a partir de la suma de sus radios covalentes (2,41 Å)<sup>[14]</sup> [**2f**: Pd(1)–P(1) = 2,2833 (12) Å; **9f**: Pd(1)–P(1) = 2,2750 (12) Å y Pd(2)–P(2) = 2,2574 (14) Å].

En referencia a la conformación que adoptan estos complejos dimetalados en estado sólido, hay que destacar que los compuestos de fórmula general  $[(Pd\{ArCH=NCH_2-\kappa C,\kappa N\}Cl(L))_2]$  {L = py-*d*<sub>5</sub> (**2d** y **3d**) o PPh<sub>3</sub> (**2f**)} muestran una disposición en zigzag de la cadena N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N (véanse las **Figuras 4.17–4.19**). De ahí que los ángulos de torsión implicados sean cercanos a ± 180 ° [**2d**: N(1)–C(8)–C(9)–N(3), 176,9 (4) °; **2f**: N(1)–C(8)–C(8')–N(1'), 180,0 (3) °;\* y **3d**: N(1)–C(8)–C(8')–N(1'), 180,0 (4) °].\* Nótese también que los dos metalaciclos se disponen prácticamente en paralelo. De hecho, el ángulo diedro que describen los planos que contienen los paladaciclos es de 2,8 (2) ° (**2d**) y 0,0 ° (**2f** y **3d**).\* Otros ángulos de torsión que definen la disposición de la molécula son los comprendidos por la cadena C(7)–N(1)–C(8)–C(9) y C(15)–N(3)–C(9)–C(8)

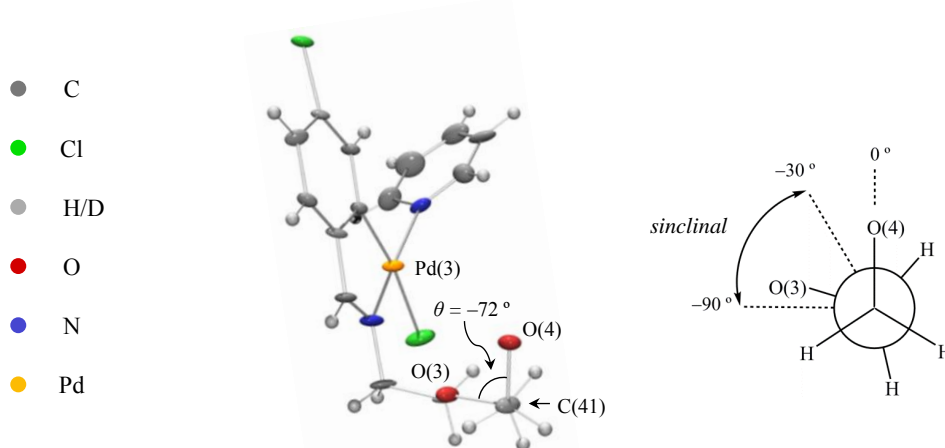
---

\* Este valor es debido a que la molécula es centrosimétrica.



[**2d**: 95,7 (5) ° y -98,8 (5) °, respectivamente], y por la cadena C(7)–N(1)–C(8)–C(8') [**2f**: 92,2 (5) °; y **3d**: 102,9 (5) °].

En contraposición, cabe señalar que la longitud de la cadena alquílica en los complejos de fórmula general  $[\text{Pd}\{\text{ArCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl}(\text{L})_2]$   $\{\text{L} = \text{py-}d_5$  (**6d**) o  $\text{PPh}_3$  (**9f**) $\}$  confiere una conformación bien diferente a la anterior (véanse las **Figuras 4.20** y **4.21**). En este caso, el ángulo diedro entre los planos que comprenden los dos paladadiclos de la misma unidad dimetalada es de 86,1 (7) ° y 87,6 (7) ° para el complejo **6d**, y de 64,6 (2) ° para el complejo **9f**. Por otro lado, y en consonancia con la bibliografía,<sup>[44,134]</sup> puede observarse que la unidad  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  adopta preferentemente una conformación sinclinal (**Figura 4.23**). El ángulo de torsión que describe la cadena O(1)–C(10)–C(11)–O(2) (complejos **6d** y **9f**) y la cadena O(3)–C(40)–C(41)–O(4) (**6d**) toma respectivamente los valores -82,0 (19) °, -77,0 (5) ° y -72 (2) °. Tal como indica la bibliografía, la preferencia del conformero *gauche* frente al conformero *anti* no se limita únicamente a las unidades  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ , sino que se hace extensible a los sistemas X–C–C–Y (X,Y = heteroátomos electronegativos).<sup>[134]</sup> El efecto *gauche*, como es conocido, también se observa en el fragmento  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ . Los ángulos de torsión implicados se recogen en la **Tabla B.14** del Apéndice B.



**Figura 4.23.** Vista a lo largo del eje C(41)→C(40) del diagrama ORTEP del compuesto  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{py-}d_5)\}_2]$  (**6d**). Para mayor claridad, se ha omitido el fragmento  $(\text{CH}_2)_2\text{NR}$  del átomo de oxígeno O(4). La orientación de la unidad  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  muestra una conformación sinclinal (véase la proyección de Newman adjunta). Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30% del nivel de probabilidad.

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos **2d**, **2f**, **6d** y **9f** ha puesto de manifiesto la existencia de enlaces de hidrógeno no convencionales intramoleculares de naturaleza C–H···Cl y C–H···O, cuyos parámetros se recogen en la **Tabla 4.2**. Puede observarse que las distancias H···Cl se sitúan dentro de los valores esperados para esta clase de interacciones (2,40–2,90 Å).<sup>[135,136]</sup> En lo que respecta a las interacciones de tipo C–H···O, ampliamente descritas en la bibliografía,<sup>[137–150]</sup> se establecen sistemáticamente a determinadas distancias ( $d_{\text{H}\cdots\text{O}} = 2,0\text{--}3,0$  Å, y  $d_{\text{C}\cdots\text{O}} = 3,0\text{--}4,0$  Å) y ángulos ( $\alpha_{\text{C-H}\cdots\text{O}} = 90\text{--}180$  °).<sup>[138,140,142]</sup>

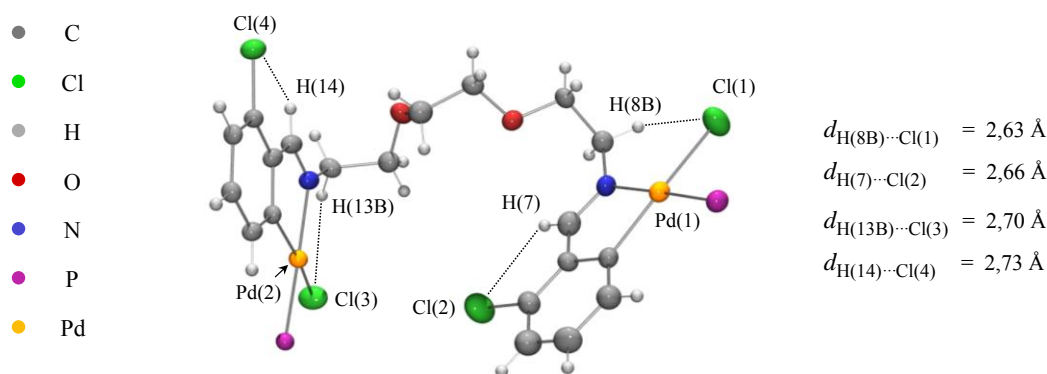
**Tabla 4.2.** Distancias (en Å) y ángulos (en °) correspondientes a los enlaces de hidrógeno no convencionales intramoleculares presentes en las estructuras cristalinas de los complejos **2d**, **2f**, **6d** y **9f**. [D = Dador, A = Aceptor]

|           | Dador–H···Aceptor    | $d_{\text{D-H}}$ | $d_{\text{H}\cdots\text{A}}$ | $d_{\text{D}\cdots\text{A}}$ | $\alpha_{\text{D-H}\cdots\text{A}}$ |
|-----------|----------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| <b>2d</b> | C(8)–H(8B)···Cl(1)   | 0,90             | 2,77                         | 3,340 (6)                    | 122                                 |
|           | C(9)–H(9A)···Cl(3)   | 0,90             | 2,83                         | 3,362 (5)                    | 119                                 |
| <b>2f</b> | C(8)–H(8A)···Cl(1)   | 1,01             | 2,80                         | 3,321 (5)                    | 112                                 |
| <b>6d</b> | C(9)–H(9A)···Cl(1)   | 0,99             | 2,79                         | 3,453 (18)                   | 125                                 |
|           | C(9)–H(9A)···O(2)    | 0,99             | 2,44                         | 2,93 (2)                     | 110                                 |
|           | C(13)–H(13B)···Cl(3) | 0,99             | 2,70                         | 3,323 (18)                   | 121                                 |
|           | C(42)–H(42B)···O(3)  | 0,99             | 2,52                         | 3,06 (2)                     | 114                                 |
| <b>9f</b> | C(7)–H(7)···Cl(2)    | 0,93             | 2,66                         | 3,055 (6)                    | 106                                 |
|           | C(8)–H(8B)···Cl(1)   | 0,97             | 2,63                         | 3,272 (5)                    | 124                                 |
|           | C(13)–H(13B)···Cl(3) | 0,97             | 2,70                         | 3,344 (5)                    | 124                                 |
|           | C(14)–H(14)···Cl(4)  | 0,93             | 2,73                         | 3,094 (5)                    | 104                                 |

Los complejos **2d**, **2f**, **6d** y **9f** presentan enlaces de hidrógeno no convencionales C–H···Cl intramoleculares entre los protones metilénicos y el átomo de cloro de la esfera de coordinación del paladio. En particular, estas interacciones se establecen en los

grupos C(8)–H(8A)···Cl(1) (**2f**), C(8)–H(8B)···Cl(1) (**2d** y **9f**), C(9)–H(9A)···Cl(1) (**6d**), C(9)–H(9A)···Cl(3) (**2d**) y C(13)–H(13B)···Cl(3) (**6d** y **9f**). El complejo **6d** presenta, además, interacciones intramoleculares C–H···O (véase la **Tabla 4.2**). Nótese que estos enlaces de hidrógeno no convencionales inciden en la conformación de la cadena alquílica de los complejos.

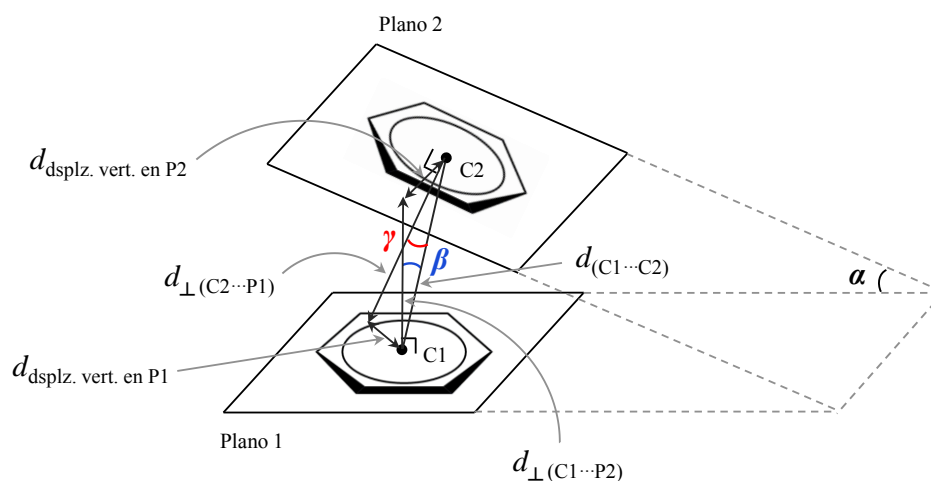
Por otra parte, el compuesto **9f** establece un enlace de hidrógeno no convencional entre el protón metínico y el átomo de cloro en posición *orto* respecto al grupo CH=N del arilo metalado [C(7)–H(7)···Cl(2) y C(14)–H(14)···Cl(4)] (véase la **Figura 4.24**). Cabe decir que, a raíz del notable desapantallamiento del protón imínico en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en comparación con su análogo bis(*para*-clorosustituido), las interacciones C(7)–H(7)···Cl(2) y C(14)–H(14)···Cl(4) deben de existir también en solución. Es de notar que la misma geometría de la molécula fuerza la aparición de estas interacciones.



**Figura 4.24.** Vista de los enlaces de hidrógeno no convencionales intramoleculares presentes en el compuesto [ $\{\text{Pd}(\text{Cl})\{2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{PPh}_3)\}_2$ ] (**9f**). Para mayor claridad, se han omitido los grupos fenilo de los ligandos trifenilfosfano y las moléculas de disolvente. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30% del nivel de probabilidad.

En cuanto a la orientación de las moléculas de piridina en los complejos dimetalados **2d**, **3d** y **6d** puede observarse que, por motivos estéricos, se dispone formando un ángulo de 60–90 ° con respecto al plano descrito por el metalaciclo. Los ángulos diedros entre el anillo piridínico y el paladaciclo son de 59,6 (3) ° y 73,8 (2) ° para el complejo **2d**, de 71,6 (3) ° para el complejo **3d**, y de 67,3 (8) °, 75,0 (9) °, 88,5 (8) ° y 68,9 (8) ° para el complejo **6d**. Estos resultados están en concordancia con los ángulos diedros observados en otros complejos ciclopaladados [C,N] de cinco eslabones.<sup>[151–153]</sup>

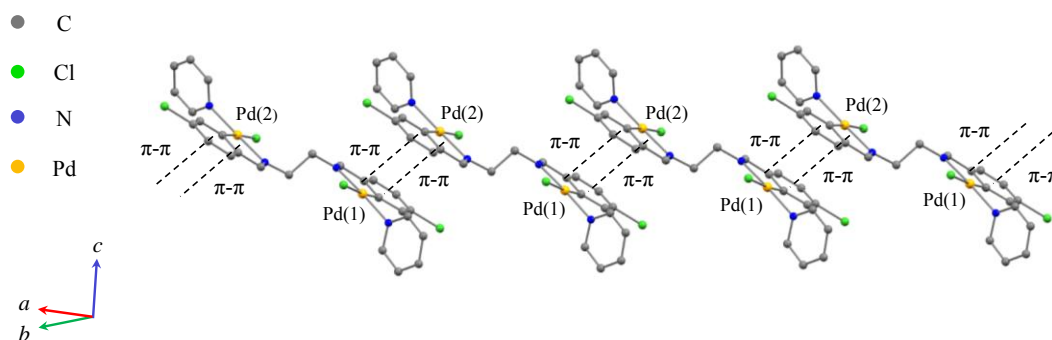
En el empaquetamiento cristalino del aducto  $2d \cdot 3(CDCl_3)$  destaca principalmente la interacción  $\pi$ - $\pi$  intermolecular entre el paladaciclo constituido por los átomos Pd(1), N(1), C(1), C(6) y C(7) y el arilo metalado C(16) $\rightarrow$ C(21), y por otro lado la interacción  $\pi$ - $\pi$  que se establece entre el paladaciclo definido por los átomos Pd(2), N(3), C(15), C(16) y C(21) y el fenilo metalado C(1) $\rightarrow$ C(6) de una molécula vecina. A diferencia de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  descritas en el Capítulo 3, los planos que contienen los anillos implicados en la interacción no se disponen paralelamente, sino que describen un ángulo diedro  $\alpha$ . Este ángulo interplanar no nulo conlleva la aparición de nuevos parámetros necesarios para describir la interacción  $\pi$ - $\pi$ , tal como se recoge en la **Figura 4.25**.



**Figura 4.25.** Representación gráfica de los parámetros empleados en la descripción de la interacción  $\pi$ - $\pi$  en situaciones donde los planos 1 y 2 describen un ángulo diedro  $\alpha$ . El ángulo de deslizamiento  $\beta$  define el ángulo comprendido entre la normal del plano 1 y el vector definido entre los centroides 1 y 2 (C1 y C2, respectivamente). El parámetro  $\gamma$  denota el ángulo formado por la normal del plano 2 y el vector definido entre los centroides 2 y 1. El parámetro  $d_{(C1 \dots C2)}$  corresponde a la distancia entre los dos centroides. El desplazamiento vertical en el plano 1 ( $d_{\text{dsplz. vert. en P1}}$ ) es la distancia entre el centroide C1 y la proyección perpendicular del centroide C2 sobre el plano 1 (o P1). El parámetro  $d_{\perp(C1 \dots P2)}$  indica la distancia perpendicular entre el centroide C1 y el plano 2 (o P2). De manera análoga se definen los parámetros  $d_{\text{dsplz. vert. en P2}}$  y  $d_{\perp(C2 \dots P1)}$ .

En las interacciones  $\pi$ - $\pi$  comentadas en el párrafo anterior, el ángulo interplanar  $\alpha$  es de  $3,0^\circ$  —en el primer caso— y de  $2,6^\circ$  —en el segundo—. La distancia entre centroides es de  $3,74(1) \text{ \AA}$  y  $3,73(1) \text{ \AA}$ , respectivamente, por lo que se sitúa dentro del rango aceptado para interacciones  $\pi$ - $\pi$  de carácter fuerte ( $< 3,8 \text{ \AA}$ ).<sup>[154-156]</sup> Los ángulos de deslizamiento  $\beta$  y  $\gamma$  toman los valores de  $15,0^\circ$  y  $15,8^\circ$  (en el primer caso) y de  $13,2^\circ$  y

15,4 ° (en el segundo). La distancia perpendicular entre un centroide y el plano que contiene el centroide vecino es de *ca.* 3,6 Å en todos los casos. Estas interacciones  $\pi$ - $\pi$ , representadas en la **Figura 4.26**, dan lugar a una cadena que se propaga en la dirección [110]. La interacción C(23)–D(13)···Cl(1) refuerza la unión entre moléculas de cadenas vecinas.



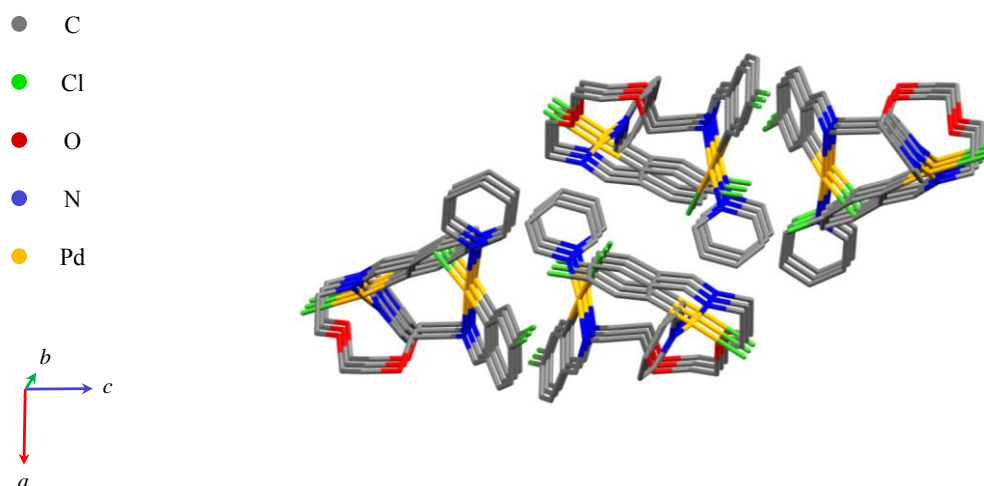
**Figura 4.26.** Vista parcial del empaquetamiento del compuesto  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})(4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{py-}d_5)\}_2]$  (**2d**). La interacción  $\pi$ - $\pi$  entre cada paladaciclo y el fenilo metalado de una molécula vecina genera una cadena que se extiende en la dirección [110]. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, así como las moléculas de disolvente.

En lo que respecta al empaquetamiento del compuesto **2f**, existe una interacción C–H··· $\pi$  intermolecular entre el C(23)–H(23) del arilo de un trifenilfosfano y el sistema  $\pi$  del fenilo de un trifenilfosfano vecino [C(15)→C(20)], que refuerza el apilamiento a lo largo del eje cristalográfico *a*. Los valores que definen este contacto C–H··· $\pi$  ( $D_{\text{pln}} = 2,72$  Å y  $D_{\text{proy.}\perp} = 0,55$  Å) están dentro intervalo aceptado para una interacción C–H··· $\pi$  significativa [ $D_{\text{pln}} = 2,6\text{--}3,0$  Å y  $D_{\text{proy.}\perp} < 1,4$  Å].<sup>[157–160]</sup>

Por otro lado, la única interacción destacable presente en el empaquetamiento cristalino del compuesto **3d** es un contacto C–H··· $\pi$  intermolecular que se establece entre el C(10)–D(10) de la piridina y el sistema  $\pi$  del arilo metalado [C(1)→C(6)] de una molécula vecina ( $D_{\text{pln}} = 2,84$  Å y  $D_{\text{proy.}\perp} = 0,95$  Å). Esta interacción, de carácter débil, genera una cadena que se propaga según la dirección  $\vec{a}$ .

En lo que se refiere al aducto  $(2 \times \mathbf{6d}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cabe decir que son muchas las interacciones que participan en la ordenación de las moléculas en el cristal. El

empaquetamiento del compuesto **6d** consiste en una red bidimensional de moléculas que se extienden en el plano (10–1). Las dos direcciones que definen este plano son los vectores [010] y [101]. El apilamiento de las moléculas en el eje cristalográfico *b* (*i. e.*, según la dirección [010]) viene dada principalmente por una interacción  $\pi$ - $\pi$  entre el fenilo metalado C(1)→C(6) y el paladaciclo constituido por los átomos Pd(4), N(7), C(44), C(45) y C(50) [ $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} = 3,77(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 16,0(7)^\circ$ ,  $\beta = 21,4^\circ$  y  $\gamma = 26,0^\circ$ ]. Esta interacción tiene lugar entre dos moléculas cristalográficamente distintas pertenecientes a la misma celda. Entre las interacciones más importantes que refuerzan el apilamiento según la dirección  $\vec{b}$  se encuentran los contactos C(39)–H(39)⋯Cl(3), C(23)–H(23)⋯Cl(5) y C(53)–H(53)⋯ $\pi$  [esta última interacción se establece con el paladaciclo Pd(4), N(7), C(44), C(45) y C(50), e une moléculas cristalográficamente idénticas de celdas vecinas]. En la **Figura 4.27** se ilustra el apilamiento de las moléculas de **6d** según la dirección  $\vec{b}$ .



**Figura 4.27.** Vista parcial del apilamiento en la dirección  $\vec{b}$  del compuesto [ $\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{py-}d_5)\}_2$ ] (**6d**). El primer plano de la imagen muestra las cuatro moléculas que componen una celda unidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, así como las moléculas de disolvente.

Por otra parte, las fuerzas que dominan en la ordenación de las moléculas según la dirección [101] son esencialmente de  $\pi$ -stacking. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se establecen entre moléculas de la misma naturaleza cristalográfica pero de celdas contiguas son entre dos paladaciclos definidos ambos por los átomos Pd(2), N(3), C(14), C(15) y C(20) [ $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} = 3,80(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 25,7^\circ$ ] y, por otro lado, entre el paladaciclo recién

mencionado y el arilo metalado C(15)→C(20) [ $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} = 3,58 (1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 3,5 (8)^\circ$ ,  $\beta = 20,0^\circ$  y  $\gamma = 18,1^\circ$ ]. En cuanto a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que refuerzan el empaquetamiento en la dirección [101] existentes entre moléculas cristalográficamente diferentes de la misma celda se encuentra la citada en el párrafo anterior [con  $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} = 3,77 (1) \text{ \AA}$ ] y el apilamiento  $\pi$  entre los paladaciclos constituidos por los átomos Pd(1), N(1), C(1), C(6) y C(7) —por un lado— y por los metalaciclos Pd(4), N(7), C(44), C(45) y C(50) —por otro lado.

Asimismo, entre otras muchas interacciones de tipo C–H $\cdots$  $\pi$  y C–H $\cdots$ Cl involucradas en la ordenación según el vector [101], cabe destacar sobre todo los contactos C(5)–H(5) $\cdots$ Cl(4) y C(30)–H(30) $\cdots$ Cl(1) (con unas distancias H $\cdots$ Cl de 2,74 Å y 2,64 Å, respectivamente).

El empaquetamiento del compuesto **9f** puede describirse como una cadena que se extiende a lo largo del eje cristalográfico *a*, cuyas moléculas presentan interacciones intermoleculares C–H $\cdots$ Cl y C–H $\cdots$  $\pi$ . En concreto, se trata del enlace de hidrógeno no convencional C(10)–H(10B) $\cdots$ Cl(3) —cuya distancia H $\cdots$ Cl se encuentra dentro del intervalo aceptado para una interacción C–H $\cdots$ Cl corta (2,57–2,94 Å)—<sup>[139,142]</sup> y de la interacción C–H $\cdots$  $\pi$  entre el C(53)–H(53) y el sistema  $\pi$  del fenilo metalado C(15)→C(20). La unión entre cadenas se establece principalmente por la interacción C(18)–H(18) $\cdots$ O(1) —con una distancia H $\cdots$ O de 2,48 Å, que está dentro de los valores bibliográficos—<sup>[138,140,142]</sup> y se ve reforzada por el contacto C(49)–H(49) $\cdots$ Cl(3) y por la interacción C–H $\cdots$  $\pi$  entre el C(31)–H(31) y el anillo C(21)→C(26) de un ligando trifenilfosfano, lo que en conjunto genera una red tridimensional de moléculas unidas por interacciones de carácter débil.

#### 4.3.2.6. Nuclearidad de los complejos dimetalados de fórmula general [(Pd(ArCH=NZ- $\kappa$ C, $\kappa$ N)( $\mu$ -X) $\}_2$ ]<sub>n</sub> {X = OAc o Cl; Z = CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}

Uno de los problemas habituales que se plantean en la química de los compuestos diciclodmetalados es determinar su naturaleza dinuclear, oligomérica o polimérica. En la bibliografía existen distintos tipos de ligandos doblemente metalados, tales como diaminas,<sup>[9,10]</sup> benzalazinas<sup>[43,45]</sup> o bis(pirazoles).<sup>[58]</sup> Una gran mayoría están considerados poliméricos,<sup>[24]</sup> así como muchos de los complejos diciclopaladados derivados de diiminas.<sup>[8,12,14,23,24]</sup> Por desgracia, la baja solubilidad que suelen presentar los complejos

dimetalados puente en los disolventes orgánicos convencionales limita considerablemente su caracterización.<sup>[24]</sup> De ahí que la información acerca de estos productos provenga, en la mayoría de los casos, de la reacción con fosfanos terciarios, piridina, acetilacetato de sodio u otros nucleófilos.<sup>[24]</sup>

A fin de elucidar sobre la nuclearidad de estos complejos puede recurrirse al estudio de las propiedades coligativas de sus soluciones. Dentro de este campo, una opción es la determinación del peso molecular mediante técnicas osmométricas, siempre y cuando la solubilidad del compuesto lo permita. Un referente bibliográfico es un artículo de Nag y colaboradores sobre diiminas dicitopaladadas endocíclicas,<sup>[25]</sup> donde se determina la estructura tetranuclear del derivado puente acetato y de su análogo puente cloruro por osmometría.

Cabe decir, no obstante, que no ha sido posible realizar medidas osmométricas de los complejos dimetalados presentados en este capítulo. Por un lado, los complejos puente cloruro **2b**, **3b** y **6b–9b** no son lo suficientemente solubles. Tampoco se han podido registrar las medidas osmométricas de sus análogos puente acetato (marcadamente más solubles) debido a problemas de calibración con el patrón.

Es habitual en la bibliografía que la baja solubilidad de los derivados dicitopaladados puente lleve a proponer una estructura polimérica,<sup>[14,23,43,58]</sup> dado que las especies tetranucleares acostumbran a ser más solubles.<sup>[14]</sup> Aun así, esta última opción no debe desestimarse por completo basándose únicamente en la solubilidad del compuesto. Dilucidar sobre la nuclearidad de un complejo doblemente metalado no suele ser una tarea sencilla. Basta entretenerse con el amplísimo número de publicaciones sobre complejos dimetalados puente acetato donde las disposiciones *cisoide* y *transoide* son viables tanto para una estructura tetranuclear como polinuclear. Es por ello que, en la mayoría de los casos, la equivalencia o inequivalencia química de los grupos acetato observada por resonancia magnética nuclear de protón o carbono-13 no permite discernir entre un complejo dinuclear, tetranuclear o polinuclear. A lo sumo, sólo en algunos casos particulares regidos por la geometría del ligando dimetalado puede descartarse de entrada la formación de un complejo dinuclear. Esto sucede, por ejemplo, en los complejos con anillos bencénicos 1,3-dipaladados descritos en la bibliografía.<sup>[15,25,53]</sup>



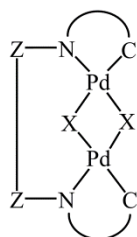
Para ilustrar las posibilidades estructurales de los complejos dimetalados puente estudiados en este capítulo se presentan las **Figuras 4.28** y **4.29**. Puede observarse que la existencia de uno o más estereoisómeros depende íntimamente de la longitud y la flexibilidad de la cadena alifática  $Z$  presente en los complejos con fórmula general  $[(\{Pd(ArCH=NZ-\kappa C, \kappa N)(\mu-X)\}_2)_n]$  {Ar = arilo sustituido; X = OAc o Cl,  $Z = CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ }. Tal como se muestra de modo esquemático en la **Figura 4.28**, en los complejos puente acetato con  $Z = CH_2$  (derivados de las diiminas **2** y **3**), la formación de un compuesto dinuclear exigiría una disposición *cisoide* —nótese que la corta longitud de la cadena alifática conduciría a un estereoisómero *transoide* demasiado tensionado—. Por el mismo motivo, sumado a la rigidez de la entidad  $\{PdCl_2Pd\}$  en sus análogos puente cloruro, se descarta la posibilidad de que los compuestos puente cloruro con  $Z = CH_2$  (**2b** y **3b**) puedan dar lugar a una estructura dinuclear. En contraposición, aquellos complejos que contienen en su esqueleto una cadena alifática compuesta por más átomos  $\{Z = (CH_2)_2OCH_2\}$  presentan más alternativas estructurales. En estos casos, que derivan de las diiminas **6–9**, los complejos puente acetato dinucleares pueden dar lugar a las formas *cisoide* y *transoide*, mientras que sus análogos con cloruros puente —más rígidos— conducen únicamente al estereoisómero dinuclear *cisoide*.

En lo que respecta a la estructura tetranuclear (**Figura 4.28**), ésta podría dar lugar tanto a una disposición *cisoide*, más intuitiva, como a una disposición *transoide* (este último caso sería factible tan sólo para las familias **6–9**, pues disponen de una cadena alifática larga, compuesta por ocho átomos, que otorga gran flexibilidad al sistema).

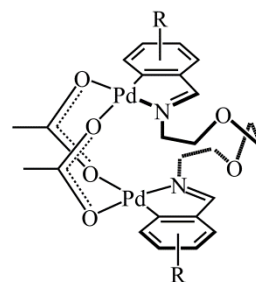
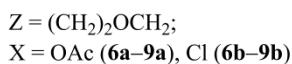
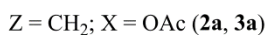
Por último, la **Figura 4.29** representa los estereoisómeros posibles para un complejo polinuclear. Véase que, independientemente de la longitud de la cadena, ambos complejos puente (X = OAc o Cl) podrían adoptar cualquiera de las dos disposiciones.

De este análisis sobre la posible nuclearidad de los complejos puente acetato sintetizados se desprende que la resonancia magnética nuclear no suele ser una técnica muy informativa, pues la equivalencia o inequivalencia química de los grupos acetato sólo indica una disposición *transoide* o *cisoide*. Únicamente en el caso particular de que los espectros de RMN de los compuestos puente acetato con  $Z = CH_2$  (**2a** y **3a**) mostraran grupos acetato químicamente equivalentes sería indicativo de que se trata de una especie polinuclear *transoide* —véase en la **Figura 4.28** que las especies dinuclear y tetranuclear exigen una disposición *cisoide*—. De todos modos, como ya se mencionó en el Apartado 4.3.2.1, la

COMPLEJO DINUCLEAR



*cisoide*

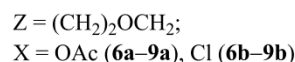
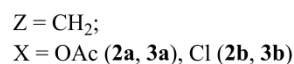
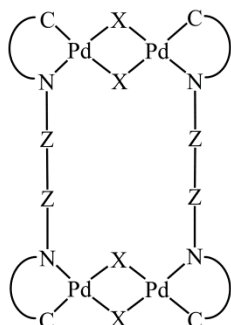


**6a-9a**

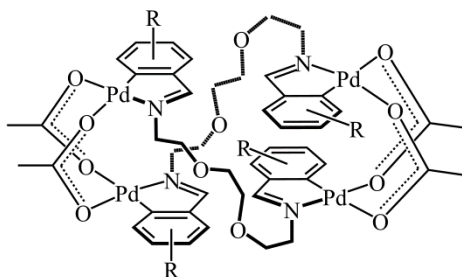
*transoide*

COMPLEJO TETRANUCLEAR

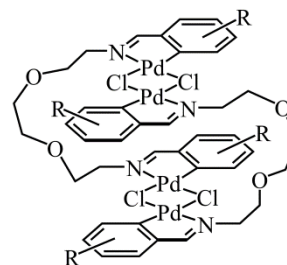
*cisoide*



*transoide*



**6a-9a**

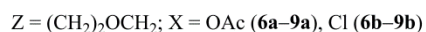
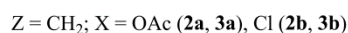
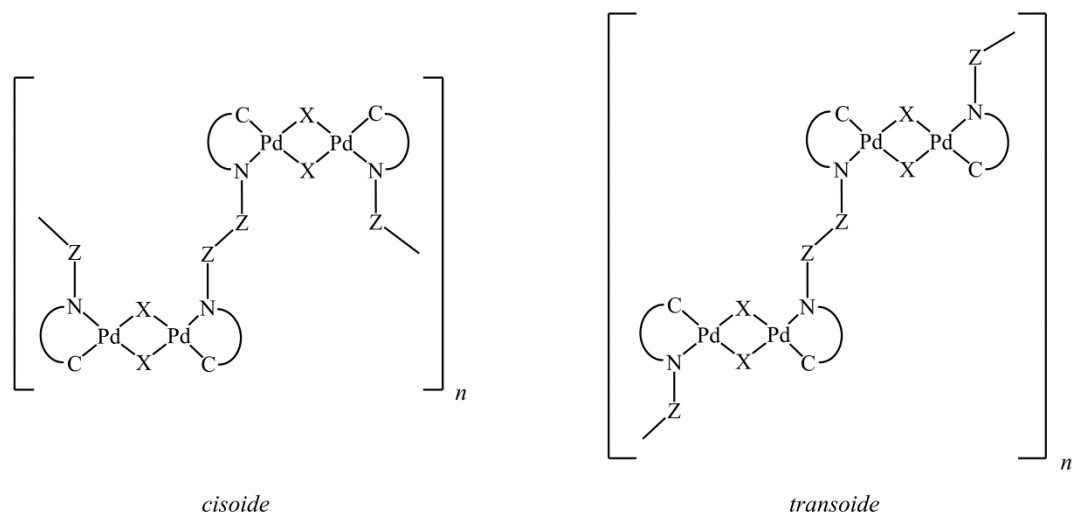


**6b-9b**

**Figura 4.28.** Estereoisómeros posibles para las estructuras dinuclear y tetranuclear de los complejos dimetalados puente acetato y puente cloruro derivados de las diiminas simétricas de fórmula general  $(ArCH=NZ)_2$  {donde  $Z = CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ }. Si el compuesto adopta una estructura tetranuclear, podrá presentar una disposición *transoide* en el caso particular de que contenga una cadena alifática larga { $Z = (CH_2)_2OCH_2$ }.

complejidad de los espectros de los derivados dimetalados puente **2a**, **3a** y **6a-9a** impide el análisis de las señales debidas a los grupos acetato, lo que pudiera estar relacionado con la labilidad de los ligandos acetato, con la presencia de isómeros configuracionales o, también, con la flexibilidad de la cadena alifática del ligando diimina.

## COMPLEJO POLINUCLEAR



**Figura 4.29.** Estereoisómeros posibles para una estructura polinuclear de los complejos dimetalados puente acetato y puente cloruro derivados de las diiminas simétricas de fórmula general  $(ArCH=NZ)_2$  {donde  $Z = CH_2$  o  $(CH_2)_2OCH_2$ }.

En lo referente a la espectrometría de masas, como ya se adelantó en el Apartado 4.3.2.2, si bien en los espectros de los complejos dimetalados puente se han observado fragmentos dipaladados y tetrapaladados, no puede desestimarse la posibilidad de que estas señales puedan proceder de la fragmentación de una entidad de mayor nuclearidad.<sup>[14]</sup>

Es interesante resaltar que en la bibliografía se han descrito tanto estructuras cristalinas de compuestos dicitopaladados bis-[C,N] con ligandos puente acetato o puente halogenuro de estructura tetranuclear<sup>[1,24,53,56,63]</sup> como dinuclear.<sup>[12]</sup> No obstante, en otros muchos casos se ha sugerido la naturaleza polimérica de algunos compuestos dicitometalados puente.<sup>[8-10,12,14,23,24,43,58]</sup>

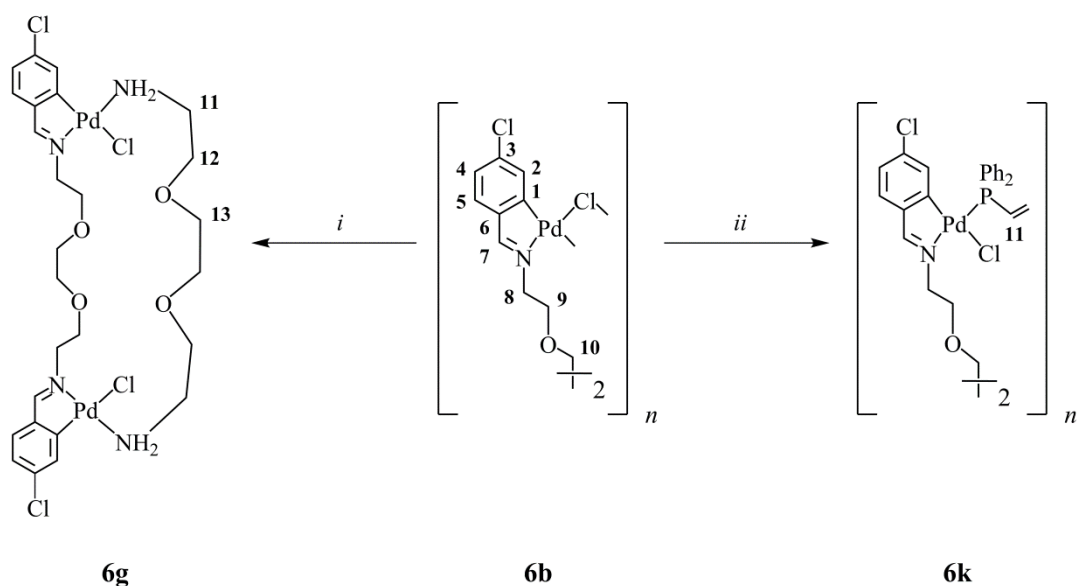
Después de estas consideraciones, no es de extrañar que gran número de publicaciones sobre complejos dimetalados no aborden el tema de la nuclearidad. Así y todo, algunos autores apuntan con criterio que la tarea esencial del químico experimentalista dedicado

a la síntesis y reactividad de estos compuestos es constatar inequívocamente la presencia de la unidad dimetalada, lo que relega a un segundo plano el conocimiento de la naturaleza dinuclear, oligomérica o polimérica del complejo.

#### 4.4. Reactividad de los compuestos dicitopaladados frente a ligandos potencialmente bis(monodentados)

##### 4.4.1. Preparación de los complejos 6g y 6k. Otros ensayos

La síntesis del compuesto **6g** consistió en la adición de 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) sobre una suspensión del compuesto dimetalado puente cloruro **6b** en cloroformo y a temperatura ambiente, con una relación molar de una diamina por unidad dicitometalada (**Figura 4.30**). El producto **6g** se obtuvo con rendimiento elevado (91 %) por precipitación con una mezcla dietiléter/hexanos.



**Figura 4.30.** Esquema de reacción de los compuestos dimetalados **6g** y **6k**, donde la numeración de los átomos es arbitraria. Condiciones de reacción: *i*)  $NH_2(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2$  en relación molar diamina/unidad dicitometalada = 1,  $CHCl_3$ , T. amb., 4 h. *ii*) *trans*- $Ph_2PCH=CHPh_2$  en relación molar difosfano/unidad dicitometalada = 1, acetona, T. amb., 4 h.

El derivado **6k** se obtuvo mediante la adición de *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno a una suspensión del complejo puente cloruro **6b** en acetona y a temperatura ambiente, con una relación molar de un difosfano por unidad dimetalada. La baja solubilidad de

este producto en un gran abanico de disolventes orgánicos impidió su purificación por cromatografía en columna. El complejo **6k** se aisló por filtración a vacío y se obtuvo con buen rendimiento (74%).

Paralelamente, se ha ensayado la reactividad del complejo dimetalado **6b** con otras bases de Lewis de esqueleto más o menos rígido —tales como 4,4'-bipiridina y 1,3-diaminopropan-2-ol— empleando distintas estrategias y condiciones de trabajo. Se ha observado que por lo general conducen a un sólido extremadamente insoluble, lo que impide recurrir a las técnicas habituales de caracterización en solución.

La acción de 1,2-bis(difenilfosfino)etano o de oxalato de amonio sobre una solución del complejo **6b** —manteniendo una relación molar tal que satisfaga los requerimientos para una coordinación puente de la base de Lewis— dio lugar a productos de mayor solubilidad. En estos casos, se detectó una mezcla de productos dicitometalados por resonancia magnética nuclear. La asignación de estos complejos dimetalados no es trivial, de manera que es necesario destinar más esfuerzos en la separación e identificación de las distintas especies en solución. Aun así, los resultados preliminares obtenidos con estos últimos ligandos son más prometedores que los comentados en el párrafo anterior.

Asimismo, se ha tratado el complejo dimetalado **2b** con distintas bases de Lewis [*N,N*] o [*P,P*]: 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina), *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, 1,3-diaminopropan-2-ol o 4,4'-bipiridina, entre otras. Todas las pruebas condujeron a la formación de un precipitado blanquecino o amarillo pálido, cuya gran insolubilidad en una amplia gama de disolventes podría sugerir la naturaleza polimérica del compuesto. Pese a que estos productos no han podido caracterizarse por resonancia magnética nuclear, en algún caso aislado se ha confirmado la coordinación de la base de Lewis a la especie dimetalada por espectrometría de masas.

Al comparar la reactividad de los complejos puente cloruro **2b** y **6b** frente a ligandos potencialmente bis(monodentados), puede observarse que los ensayos con 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina), *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (o *trans*-dppene) y 1,2-bis(difenilfosfino)etano (o dppe) conducen a derivados parcial o ligeramente solubles en el caso de partir del complejo **6b**, mientras que si se emplea el compuesto dimetalado **2b** como reactivo se obtienen derivados extremadamente insolubles. La diferencia de solubilidad que presentan sendos derivados puede deberse a la distinta

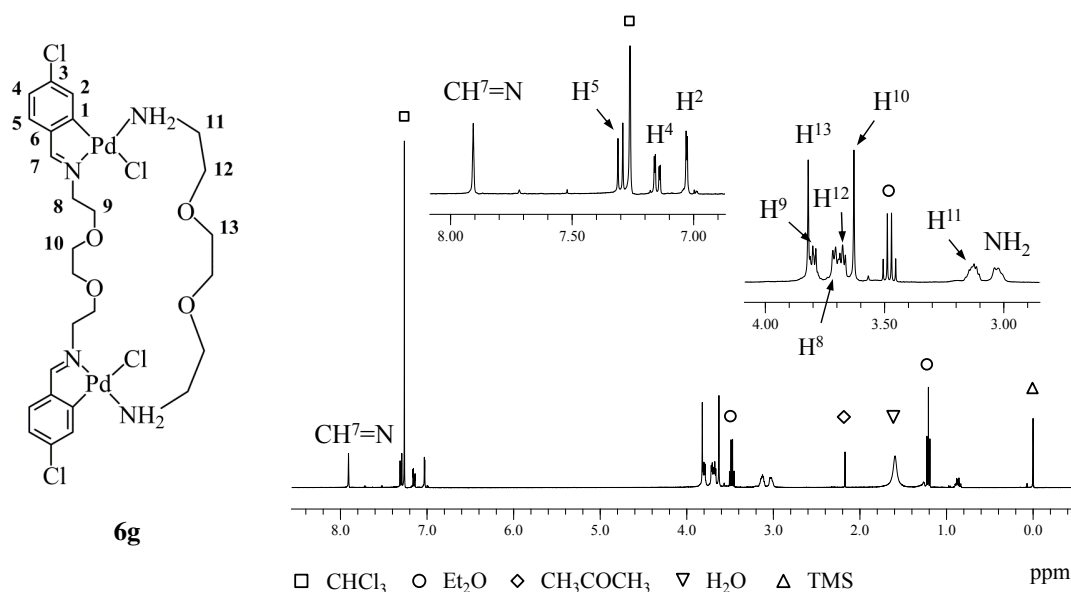
naturaleza del fragmento alifático. Según la bibliografía,<sup>[44,161,162]</sup> las cadenas poliéter suelen aumentar la solubilidad de los complejos en solventes orgánicos y en agua debido al incremento de la polaridad producido al introducir átomos de oxígeno en la estructura.

#### 4.4.2. Caracterización de los complejos 6g y 6k

##### 4.4.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

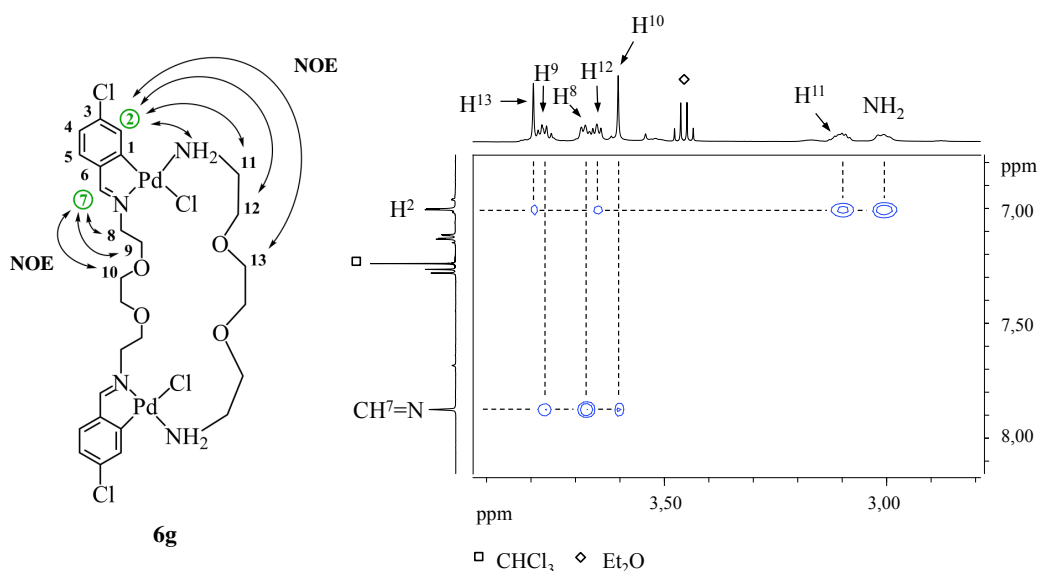
La resonancia magnética nuclear ha resultado una técnica útil para constatar la prevalencia de la entidad diciclometalada tras la reacción del complejo puente cloruro **6b** con la base de Lewis correspondiente. Esto se deduce a partir de la posición más apantallada de la señal del protón imínico en relación con su análoga en el ligando **6**, así como a partir de la multiplicidad e integración de la zona aromática (**Tabla B.15** del Apéndice B).

En el derivado **6g**, la coordinación de la diamina al centro metálico se confirma por el desapantallamiento de las señales de los protones  $NH_2$ ,  $CH_2^{11}-NH_2$ ,  $CH_2^{12}-O$  y  $CH_2^{13}-O$  respecto a sus análogas en la diamina libre (**Tabla B.16** del Apéndice B). La **Figura 4.31** muestra el espectro de RMN de protón del complejo **6g**, cuyas señales han sido asignadas inequívocamente a partir de experimentos bidimensionales  $^1H-^1H$  (COSY y NOESY).



**Figura 4.31.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K) del compuesto **6g**.

El espectro bidimensional NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}^*$  del compuesto **6g** muestra correlación entre el protón imínico y los protones  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$  y  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ . Por otro lado, se detecta acoplamiento dipolar entre el protón aromático adyacente al carbono metalado ( $\text{H}^2$ ) y los protones  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2^{11}\text{-NH}_2$ ,  $\text{CH}_2^{12}\text{-O}$  y  $\text{CH}_2^{13}\text{-O}$  (**Figura 4.32**). Estos resultados parecen incompatibles, por lejanía espacial, con un complejo dimetalado tetranuclear y apuntan, por lo tanto, a que se trate de un compuesto dinuclear de paladio(II). Asimismo, es interesante comentar la existencia de señales NOE entre el protón  $\text{CH}^7\text{=N}$  y la entidad  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ , y entre los protones  $\text{H}^2$  y  $\text{CH}_2^{13}\text{-O}$ , lo que permite intuir que la molécula ha de adoptar forzosamente una disposición bastante plegada en el espacio. En el Apartado 4.4.3, destinado a cálculos teóricos, se ahondará sobre estas últimas propuestas estructurales.



**Figura 4.32.** Vista parcial del espectro NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del compuesto **6g**.

Dado que en los experimentos NOESY pueden aparecer, en ocasiones, correlaciones entre protones que no se encuentran espacialmente cerca, sino que surgen fundamentalmente como consecuencia del fenómeno de difusión de espín,<sup>[163]</sup> se decidió realizar un nuevo experimento NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  con un tiempo de mezcla más corto (de 200 ms) con objeto de confirmar la autenticidad de señales NOE de poca intensidad como las existentes entre el protón aromático  $\text{H}^2$  y los protones  $\text{CH}_2^{13}\text{-O}$ , y entre el protón imínico y los protones alifáticos  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ . La difusión de espín consiste en la transferencia de magnetización indirecta entre dos espines espacialmente lejanos a través

\* Tiempo de mezcla ( $\tau_m$ ): 500 ms.

de un tercero que se encuentra próximo a ambos.<sup>[163]\*</sup> Este fenómeno es tanto mayor cuanto más intensos sean los efectos NOE directos, pero puede minimizarse su contribución disminuyendo los tiempos de mezcla definidos en el experimento.<sup>[163]</sup> Así, el espectro NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H registrado empleando un tiempo de mezcla de 200 ms confirmó la presencia de las correlaciones NOE ya detectadas en el anterior experimento.

En cuanto al compuesto **6k**, cabe destacar que en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H no se observa acoplamiento <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P en la señal correspondiente al protón imínico y al protón aromático adyacente al carbono metalado (H<sup>2</sup>). Sin embargo, la posición apantallada del protón H<sup>2</sup> respecto al ligando libre demuestra que el difosfano está coordinado al metal y en posición *cis* al carbono metalado (C<sup>1</sup>). La ausencia del acoplamiento <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P puede deberse a un equilibrio entre la especie dicitometalada y un exceso de difosfano. El intercambio de moléculas de fosfano ya se ha documentado para otros complejos ciclopaladados.<sup>[86,114]</sup> A falta de una apropiada purificación que elimine este pequeño exceso de difosfano libre, no se han registrado experimentos bidimensionales <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H para intentar elucidar la nuclearidad del compuesto. Cabe tener presente que, a pesar de la rigidez del ligando puente *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, no puede desestimarse una estructura dinuclear del complejo, pues la longitud y flexibilidad de la cadena alifática (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> la convierte en una opción geoméricamente plausible.

La coordinación del difosfano al centro metálico también se pone de manifiesto al comparar el desplazamiento de la señal debida al grupo =CH<sup>1</sup>-P con su análogo en el

\* La difusión de espín se representa esquemáticamente en la figura adjunta para un sistema de tres espines. La interacción dipolar directa entre los espines A y C puede ser débil o inexistente si la distancia entre ellos es mayor o igual a 4,5 Å, pero el camino de relajación cruzada A-B-C puede ser efectivo para dar lugar a un NOE indirecto entre los espines A y C si las distancias A-B y B-C son suficientemente cortas y la magnetización transferida es grande.<sup>[163]</sup> La presencia de este fenómeno es mayor cuanto más intensos son las señales NOE directas, y debe tenerse en cuenta al estudiar moléculas grandes en espectrómetros de campo alto.<sup>[163]</sup> La detección de un NOE indirecto (falso NOE, o también llamado NOE de transferencia) puede realizarse registrando el espectro NOESY con tiempos de mezcla cortos.<sup>[163]</sup>





difosfano libre, pues experimenta un desapantallamiento de 0,8 ppm (**Tabla B.16** del Apéndice B).

En efecto, el espectro de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  del compuesto **6k** reproduce el comportamiento observado en el espectro de RMN de protón. Se observa una señal ancha a 31,7 ppm, como consecuencia de un intercambio entre el difosfano coordinado y un ligero exceso de difosfano libre.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del compuesto **6g** ha permitido corroborar la prevalencia del metalacilo. Las resonancias atribuibles al carbono  $\text{CH}^7=\text{N}$  y al carbono metalado ( $\text{C}^1$ ) se desplazan significativamente hacia campos menores respecto a la diimina libre (**6**). La asignación completa de los carbonos ha sido posible gracias a experimentos de heterocorrelación  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC).

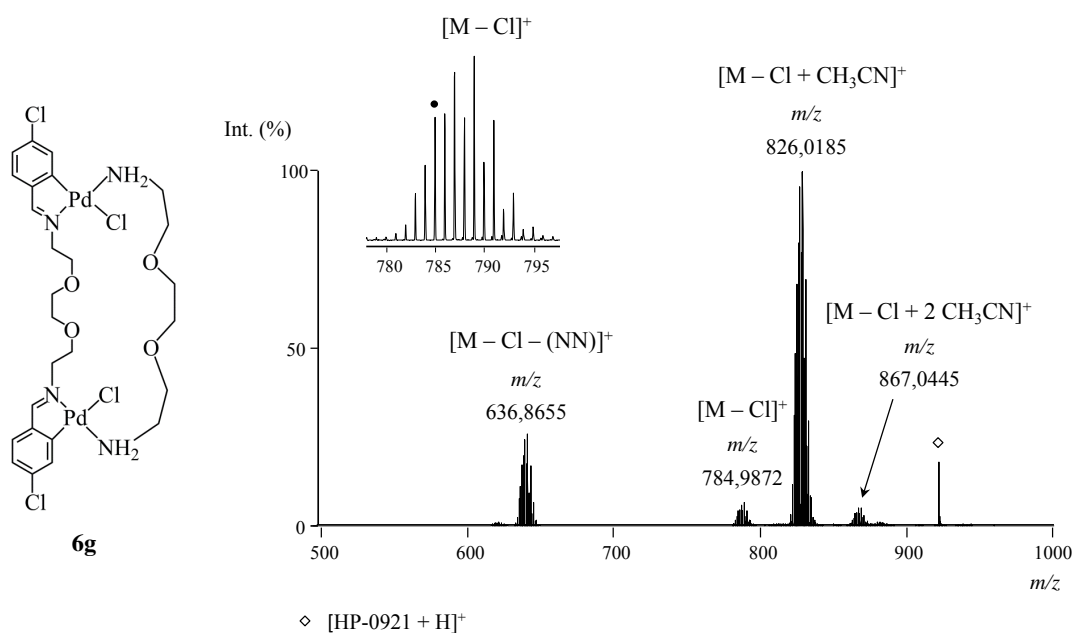
#### 4.4.2.2. Espectrometría de masas

El espectro de masas del compuesto **6g** {ESI (+)} revela los fragmentos catiónicos  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  y  $[\text{M} - \text{Cl} - (\text{NN})]^+$ , donde NN designa el ligando 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina). Tal como ilustra el espectro recogido en la **Figura 4.33**, se han detectado a su vez los fragmentos  $[\text{M} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$  y  $[\text{M} - \text{Cl} + 2 \text{CH}_3\text{CN}]^+$ . La relación isotópica de los fragmentos asignados concuerda con el patrón esperado basado en la abundancia natural de los isótopos de los distintos átomos.

En lo referente al espectro de masas MALDI TOF (+) (DHB) del complejo **6k**, se ha constatado la presencia de los fragmentos catiónicos  $[\text{M}'' - \text{Cl}]^+$  y  $[\text{M}'' - \text{Cl} - (\text{PP})]^+$ ,\* lo que demuestra la existencia de la unidad dimetalada coordinada al difosfano. También se registró un espectro empleando ditranol como matriz, aunque condujo a los mismos resultados. En ninguno de los dos casos se detectaron picos de mayor nuclearidad.

---

\*  $\text{M}''$  representa la unidad dipaladada coordinada a un ligando difosfano y a dos ligandos cloruro, tal como se recoge en la **Figura 8.1e** del Capítulo 8. La abreviatura PP corresponde al ligando *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno.



**Figura 4.33.** Espectro de masas ESI (+)  $\{H_2O:CH_3CN (1:1)\}$  de alta resolución del complejo **6g**. La distribución isotópica de la señal  $[M - Cl]^+$  se ajusta a la de una entidad  $\{Pd_2Cl_3\}$ . El pico monoisotópico se indica con el distintivo « $\diamond$ ».

#### 4.4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **6g** y **6k** muestran, respectivamente, una banda aguda en torno a  $1620\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la vibración de tensión del enlace  $C=N$  que, a tenor de la bibliografía, se desplaza notoriamente a energías inferiores a la del ligando libre.<sup>[164]</sup> Al comparar la absorción debida a la vibración de tensión  $C=N$  para **6g** y **6k** (a  $1617\text{ cm}^{-1}$  y  $1626\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) con la que presenta su precursor **6b** (a  $1612\text{ cm}^{-1}$ ), se puede apreciar un ligero desplazamiento hacia energías mayores. Esto se atribuye a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo y nitrógeno en comparación al átomo de cloro (según la secuencia  $P > N > Cl$ ), que fortalece levemente el doble enlace carbono–nitrógeno.

Adicionalmente, el espectro de infrarrojo del complejo **6g** presenta dos señales debidas a la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo amino (a  $3225\text{ cm}^{-1}$  y  $3143\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente).

#### 4.4.2.4. Análisis elemental

No se han podido obtener análisis elementales aceptables de los complejos **6g** y **6k**.

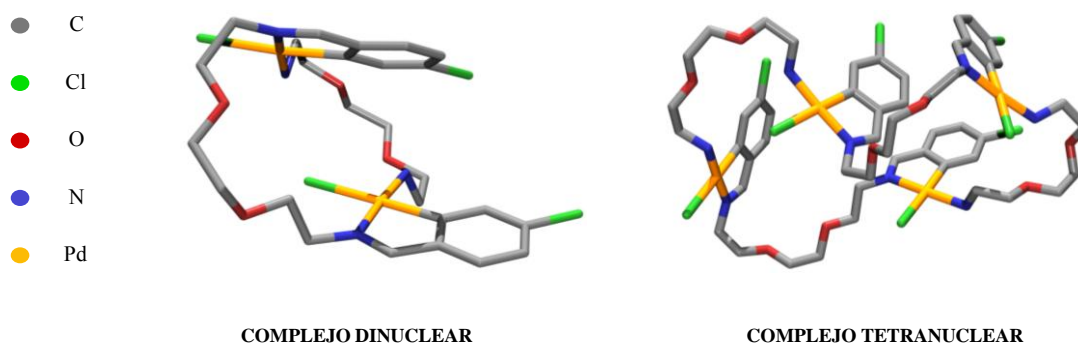
#### 4.4.3. Estudio teórico de la estabilidad relativa del compuesto **6g** con estructura dinuclear y tetranuclear

Comparativamente, la flexibilidad y la longitud de la cadena alifática  $\text{NH}_2\text{-CH}_2^{11}\text{-CH}_2^{12}\text{-O-CH}_2^{13}$  en el compuesto dicitometalado **6g** conduce a más posibilidades conformacionales que el sistema **6k** —que, pese a contener también el fragmento alifático  $\text{CH}_2^8\text{-CH}_2^9\text{-O-CH}_2^{10}$ , presenta un difosfano puente con un esqueleto central rígido—. Como ya se comentó en el Apartado 4.4.2.1, del análisis del espectro NOESY  $^1\text{H-}^1\text{H}$  del complejo **6g** se desprende que la molécula ha de adoptar forzosamente una disposición bastante plegada en el espacio y, en segundo lugar, el acoplamiento dipolar observado parece *a priori* incompatible, por lejanía espacial, con un complejo tetranuclear de paladio(II).

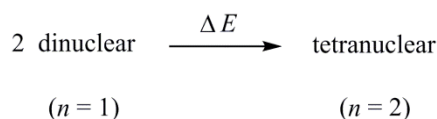
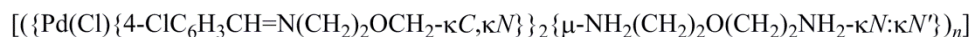
A fin de aportar nuevos datos a la elucidación de las especies presentes en solución, se han realizado cálculos computacionales para el sistema  $[(\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\}_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\})_n]$ , donde  $n$  toma el valor de 1 en el complejo dinuclear y de 2 en el compuesto tetranuclear. Los cálculos teóricos fueron realizados por el Dr. R. Bosque, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Barcelona.

La **Figura 4.34** ilustra la conformación más estable encontrada para el complejo dinuclear de paladio(II) ( $n = 1$ ) y para la especie tetranuclear ( $n = 2$ ) mediante simulaciones de dinámica molecular, y que han sido reoptimizadas a nivel de DFT. De acuerdo con los estudios de RMN bidimensional, los cálculos teóricos demostraron que ambos modelos adoptan conformaciones marcadamente plegadas. Adicionalmente, en ambas geometrías optimizadas se observó que las distancias  $\text{H}\cdots\text{H}$  entre el protón imínico  $\text{CH}^7=\text{N}$  y los distintos átomos de hidrógeno de la cadena alifática adyacente ( $\text{CH}_2^8\text{-CH}_2^9\text{-O-CH}_2^{10}$ ) se encuentran, por lo general, dentro del rango aceptado para las interacciones NOE ( $2\text{-}5 \text{ \AA}$ ),<sup>[165]</sup> al igual que las distancias  $\text{H}\cdots\text{H}$  entre el átomo  $\text{H}^2$  y la cadena alifática vecina  $\text{NH}_2\text{-CH}_2^{11}\text{-CH}_2^{12}\text{-O-CH}_2^{13}$ .

Teniendo en cuenta que los cálculos DFT proporcionan valores de energía a 0 K y en condiciones de vacío, se determinó la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) asociada al proceso de formación de la especie tetranuclear a partir de dos moléculas del complejo dinuclear (véase la **Figura 4.35**). Los cálculos DFT sugieren, así, que el complejo tetranuclear es



**Figura 4.34.** Geometrías optimizadas para el sistema de fórmula  $[(\{Pd(Cl)\{4-ClC_6H_3CH=N(CH_2)_2OCH_2-\kappa C, \kappa N\}\}_2\{\mu-NH_2(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2-\kappa N':\kappa N''\})_n]$ , donde  $n = 1$  en el complejo dinuclear y  $n = 2$  en el complejo tetranuclear. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno.



**Figura 4.35.** Formación del complejo tetranuclear ( $n = 2$ ) a partir de dos moléculas del compuesto dinuclear ( $n = 1$ ), considerando como sistema de estudio la especie de fórmula  $[(\{Pd(Cl)\{4-ClC_6H_3CH=N(CH_2)_2OCH_2-\kappa C, \kappa N\}\}_2\{\mu-NH_2(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2-\kappa N':\kappa N''\})_n]$ .

ligeramente más estable que la forma dinuclear ( $\Delta E = -0,38$  kcal/mol). No obstante, nótese que la diferencia de energía asociada a este proceso es marcadamente pequeña.

Es preciso mencionar que el gran tamaño de los sistemas —en particular, del complejo tetranuclear— ha hecho imposible incluir los efectos del disolvente en los cálculos DFT y ha impedido realizar, asimismo, un cálculo de frecuencias para determinar las contribuciones de la entalpía y la entropía. Con el fin de introducir el efecto de la temperatura y el disolvente, se llevaron a cabo cálculos a nivel semiempírico usando el método PM6.<sup>[166]</sup> A pesar de que este método es menos riguroso que los basados en la teoría del funcional de densidad, presenta la ventaja de que permite tratar sistemas de mayor nuclearidad.

Los cálculos a nivel PM6 están parametrizados para proporcionar el valor del incremento de la entalpía de formación estándar de los compuestos ( $\Delta H_f^\circ$ ). Es interesante comentar que, en condiciones de vacío, el proceso esquematizado en la **Figura 4.35** es

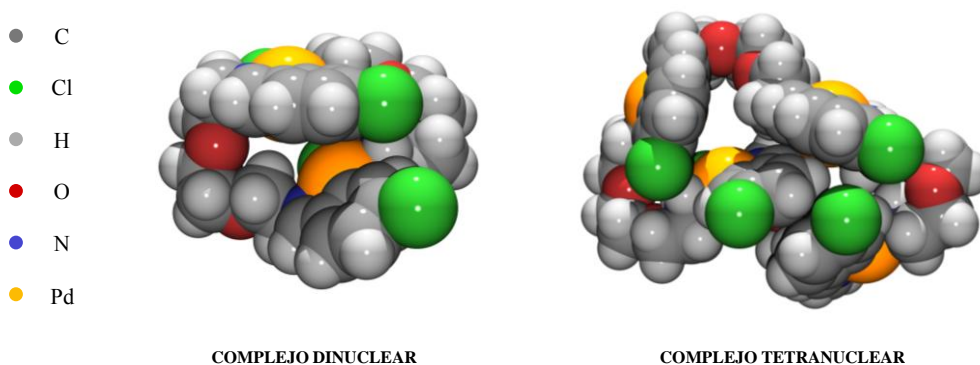
exotérmico ( $\Delta H_r^\circ = -5,60$  kcal/mol), resultado que muestra cierto paralelismo con los cálculos DFT. Sin embargo, una vez añadido el efecto del disolvente mediante el modelo COSMO<sup>[167]</sup> se invierte la estabilidad relativa de las especies ( $\Delta H_r^\circ_{(\text{CHCl}_3)} = +3,48$  kcal/mol y  $\Delta H_r^\circ_{(\text{acetona})} = +5,30$  kcal/mol). Como puede observarse, el aumento de la polaridad del disolvente favorece la formación de la especie dinuclear.

Por otra parte, se ha estudiado el efecto de la temperatura en el proceso de formación de la especie tetranuclear a partir de dos moléculas de complejo dinuclear. Para ello, se han calculado las frecuencias de vibración correspondientes así como el valor del incremento de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas, tanto en vacío como en disolución. A pesar de que las energías obtenidas no presentan el grado de precisión de los cálculos DFT, puede resultar interesante observar la variación de la energía libre de Gibbs en el intervalo de temperatura comprendido entre 200–400 K para el proceso esquematizado en la **Figura 4.35**. Tal como recoge la **Tabla 4.3**, el incremento de la energía de Gibbs es positivo tanto en vacío como en cloroformo y en acetona. Asimismo, puede observarse que el proceso estudiado es menos espontáneo conforme aumenta la temperatura. Los cálculos teóricos sugieren, por tanto, que en las condiciones experimentales la especie presente en solución es el complejo dinuclear.

**Tabla 4.3.** Variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura asociada a la formación de la especie tetranuclear a partir de dos moléculas de complejo dinuclear.

| T<br>(K) | $\Delta G_{(\text{vacío})}$<br>(kcal/mol) | $\Delta G_{(\text{CHCl}_3)}$<br>(kcal/mol) | $\Delta G_{(\text{acetona})}$<br>(kcal/mol) |
|----------|---|--|---|
| 200      | 11,24                                     | 10,74                                      | 10,05                                       |
| 300      | 16,68                                     | 15,91                                      | 14,86                                       |
| 400      | 22,00                                     | 20,97                                      | 19,55                                       |

Por otro lado, es interesante notar que tanto la geometría optimizada del complejo dinuclear como la del compuesto tetranuclear presentan una o varias cavidades, lo que convierte estos sistemas en candidatos potenciales para el reconocimiento molecular. Hasta la fecha, los estudios con el complejo **6g** realizados en este campo se encuentran en una etapa muy preliminar. En la **Figura 4.36** se representan las geometrías optimizadas de



**Figura 4.36.** Representación de las geometrías optimizadas de los complejos di- y tetranuclear mediante esferas sólidas, empleando los radios de van der Waals. Nótese que la disposición plegada de ambas conformaciones da lugar a cavidades en el seno de la estructura.

los complejos di- y tetranuclear usando los radios de van der Waals, lo que permite visualizar el tamaño de estas cavidades, que son consecuencia del plegamiento de la estructura en el espacio. Entre los trabajos centrados en esta línea de investigación merecen mención los estudios recientes de Vila *et al.* sobre paladaciclos funcionalizados con éteres corona,<sup>[98,168]</sup> que se comportan como receptores selectivos de cationes metálicos.

**Bibliografía**

- [1] R. F. Carina, A. F. Williams, and G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548 (1), 45–48.
- [2] M. Ćurić, D. Babić, A. Višnjevac, and K. Molčanov, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44 (17), 5975–5977.
- [3] S. J. Loeb and G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, (18), 1395–1397.
- [4] M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, and M. T. Pereira, *Organometallics*, **2001**, 20 (7), 1350–1353.
- [5] J. M. Vila, M. Gayoso, T. Pereira, C. Rodríguez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, and M. López-Torres, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479 (1–2), 37–46.
- [6] S. Chakladar, P. Paul, A. K. Mukherjee, S. K. Dutta, K. K. Nanda, D. Podder, and K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, (21), 3119–3124.
- [7] A. W. Kleij, H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, and G. van Koten, *Organometallics*, **1999**, 18 (2), 277–285.
- [8] I. G. Phillips and P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 410 (2), 247–255.
- [9] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93 (7), 1808–1809.
- [10] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (6), 1215–1221.
- [11] C. López and R. Bosque, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 524 (1–2), 247–252.
- [12] M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, and J. M. Vila, *Organometallics*, **2002**, 21 (17), 3628–3636.
- [13] J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F. S. Hernández, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1997**, 16 (24), 5269–5282.
- [14] M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655 (1–2), 127–133.
- [15] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26 (7), 895–901.
- [16] M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, D. Vázquez-García, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (20), 2063–2069.
- [17] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, and J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506 (1–2), 165–174.
- [18] J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 239–248.
- [19] A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612 (1–2), 85–95.
- [20] J. M. Vila, M. Gayoso, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, N. A. Bailey, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 511 (1–2), 129–138.
- [21] L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (9–10), 1273–1282.
- [22] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, and J. M. Ortigueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623 (5), 844–848.
- [23] A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30 (3), 386–395.

- [24] J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. C. Rodríguez, J. M. Ortigueira, and M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 426 (2), 267–277.
- [25] S. Chakladar, P. Paul, K. Venkatsubramanian, and K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, (10), 2669–2676.
- [26] M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and H. Adams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40 (18), 4583–4587.
- [27] S. Chakladar, P. Paul, and K. Nag, *Polyhedron*, **1991**, 10 (13), 1513–1519.
- [28] R. Bosque, C. López, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Organometallics*, **1999**, 18 (7), 1267–1274.
- [29] B. Gündogan and K. Praefcke, *Chem. Ber.*, **1993**, 126 (5), 1253–1255.
- [30] D. P. Lydon and J. P. Rourke, *Chem. Commun.*, **1997**, (18), 1741–1742.
- [31] K. Praefcke, S. Diele, J. Pickardt, B. Gündogan, U. Nütz, and D. Singer, *Liq. Cryst.*, **1995**, 18 (6), 857–865.
- [32] Y. J. Wu, Y. H. Liu, L. Yang, and Q. Zhu, *Polyhedron*, **1997**, 16 (2), 335–339.
- [33] K. K. Nanda, K. Nag, K. Venkatsubramanian, and P. Paul, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 196 (2), 195–199.
- [34] Y. Wu, S. Huo, J. Gong, X. Cui, L. Ding, K. Ding, C. Du, Y. Liu, and M. Song, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637–639, 27–46.
- [35] K. Selvakumar and S. Vancheesan, *Polyhedron*, **1995**, 14 (15–16), 2091–2097.
- [36] M. Sugimoto and M. Nonoyama, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1979**, 15 (11–12), 405–408.
- [37] D. Babić, M. Ćurić, K. Molčanov, G. Ilc, and J. Plavec, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (22), 10446–10454.
- [38] K. Molčanov, M. Ćurić, D. Babić, and B. Kojić-Prodić, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (18), 3874–3881.
- [39] D. Ćinčić, M. Juribašić, D. Babić, K. Molčanov, P. Šket, J. Plavec, and M. Ćurić, *Chem. Commun.*, **2011**, 47 (41), 11543–11545.
- [40] M. Juribašić, M. Ćurić, K. Molčanov, D. Matković-Čalogović, and D. Babić, *Dalton Trans.*, **2010**, 39 (37), 8769–8778.
- [41] O. A. Blackburn, B. J. Coe, and M. Helliwell, *Organometallics*, **2011**, 30 (18), 4910–4923.
- [42] R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, and E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, (13), 1787–1794.
- [43] J. Granell, J. Sales, J. Vilarrasa, J. P. Declercq, G. Germain, C. Miravittles, and X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, (11), 2441–2446.
- [44] M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, and C. E. García-Prieto, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 (4), 998–1010.
- [45] R. M. Ceder, J. Granell, and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 307 (2), C44–C46.
- [46] R. Bosque, C. López, J. Sales, X. Solans, and J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, (15), 3195–3200.
- [47] C. López, R. Bosque, J. Arias, E. Evangelio, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 672 (1–2), 34–42.
- [48] P. J. Steel and G. B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 395 (3), 359–373.
- [49] J. W. Slater, D. P. Lydon, and J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645 (1–2), 246–255.
- [50] J. W. Slater, D. P. Lydon, N. W. Alcock, and J. P. Rourke, *Organometallics*, **2001**, 20 (21), 4418–4423.
- [51] J. W. Slater and J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 688 (1–2), 112–120.



- [52] C. Xu, Y. P. Zhang, Z. Q. Wang, T. Liang, W. J. Fu, X. Q. Hao, Y. Xu, and B. M. Ji, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 365 (1), 469–472.
- [53] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1999**, 18 (17), 3337–3341.
- [54] X. Chang, M. Y. Kim, Y. J. Kim, H. S. Huh, and S. W. Lee, *Dalton Trans.*, **2007**, (7), 792–801.
- [55] B. J. O'Keefe and P. J. Steel, *Organometallics*, **2003**, 22 (6), 1281–1292.
- [56] B. J. O'Keefe and P. J. Steel, *Acta Cryst.*, **2000**, C56 (12), 1440–1441.
- [57] D. J. de Geest, B. J. O'Keefe, and P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579 (1–2), 97–105.
- [58] M. T. Alonso, O. Juanes, J. de Mendoza, and J. C. Rodríguez-Ubis, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 484 (1–2), 19–26.
- [59] S. Jautze, P. Seiler, and R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46 (8), 1260–1264.
- [60] S. Jautze, P. Seiler, and R. Peters, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14 (5), 1430–1444.
- [61] S. Jautze and R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (48), 9284–9288.
- [62] A. El Hatimi, M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, (24), 4229–4236.
- [63] B. J. O'Keefe and P. J. Steel, *Organometallics*, **1998**, 17 (16), 3621–3623.
- [64] J. H. Billman, J. Y. C. Ho, and L. R. Caswell, *J. Org. Chem.*, **1957**, 22 (5), 538–539.
- [65] V. Sharma and M. S. Y. Khan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36 (7–8), 651–658.
- [66] C. Ünaleroğlu, B. Temelli, and T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 570 (1–3), 91–95.
- [67] N. Kise, H. Oike, E. Okazaki, M. Yoshimoto, and T. Shono, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60 (13), 3980–3992.
- [68] T. Shono, N. Kise, and E. Okazaki, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33 (23), 3347–3350.
- [69] V. Mirkhani, R. Kia, A. R. Vartooni, and H. K. Fun, *Polyhedron*, **2010**, 29 (6), 1600–1606.
- [70] Y. Liu and J. Wang, *Appl. Organomet. Chem.*, **2009**, 23 (11), 476–480.
- [71] J. C. Andrez, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50 (29), 4225–4228.
- [72] H. Komatsu, B. Ochiai, T. Hino, and T. Endo, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2007**, 273 (1–2), 289–297.
- [73] M. S. Y. Khan and G. Chawla, *Indian J. Chem., Sec. B*, **2002**, 41B (3), 653–663.
- [74] K. A. Kumar, K. M. Lokanatha, and K. B. Umesha, *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **2000**, 10 (1), 79–80.
- [75] V. Mirkhani, R. Kia, D. Milić, A. R. Vartooni, and D. Matković-Čalogović, *Transition Met. Chem.*, **2010**, 35 (1), 81–87.
- [76] M. N. Patel, M. R. Chhasatia, and D. S. Gandhi, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17 (15), 5648–5655.
- [77] S. Dehghanpour, L. Fotouhi, M. M. Amini, H. R. Khavasi, K. Jahani, F. Nouroozi, and E. Zamanifar, *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61 (3), 455–463.
- [78] N. T. Dang, M. T. Nguyen, D. T. Nguyen, D. M. Nguyen, and V. T. Nguyen, *Tap Chi Hoa Hoc*, **2005**, 43 (4), 508–512.
- [79] A. Bazgir, *J. Chem. Res.*, **2006**, (1), 1–2.
- [80] M. S. Singh, A. K. Singh, P. Singh, and R. Jain, *Org. Prep. Proc. Int.*, **2005**, 37 (2), 173–177.
- [81] B. S. Jhaumeer-Laulloo and M. G. Bhown, *Indian J. Chem., Sec. A*, **2003**, 42A (10), 2536–2540.
- [82] H. Bahron, K. Kassim, S. R. S. Omar, S. H. Rashid, H. K. Fun, and S. Chantrapromma, *Acta Cryst.*, **2007**, E63 (2), o558–o560.

- [83] M. Felderhoff, T. Smolka, R. Sustmann, I. Steller, H. C. Weiss, and R. Boese, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 341 (7), 639–648.
- [84] M. H. Habibi, M. Montazerzohori, K. Barati, R. W. Harrington, W. Clegg, and J. H. Choi, *Anal. Sci.*, **2007**, 23 (7), x117–x118.
- [85] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (26), 4889–4896.
- [86] J. Albert, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1990**, 9 (5), 1405–1413.
- [87] J. Albert, L. D'Andrea, J. Bautista, A. González, J. Granell, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Organometallics*, **2008**, 27 (19), 5108–5117.
- [88] M. Crespo, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Organometallics*, **2002**, 21 (23), 5140–5143.
- [89] C. Catiuela, L. R. Falvello, J. C. Ginés, R. Navarro, and E. P. Urriolabeitia, *New J. Chem.*, **2001**, 25 (2), 344–352.
- [90] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, (9), 2389–2401.
- [91] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (22), 3597–3607.
- [92] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, 28 (16), 3607–3613.
- [93] V. Koleva, T. Dudev, and I. Wawer, *J. Mol. Struct.*, **1997**, 412 (1–2), 153–159.
- [94] C. López, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650 (1–2), 258–267.
- [95] C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681 (1–2), 82–90.
- [96] L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, J. M. Vila, N. Gómez-Blanco, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (4), 685–700.
- [97] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, and R. Martínez, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Masson: Barcelona (Spain), **2004**.
- [98] S. Castro-Juiz, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, A. J. Suárez, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2009**, 28 (23), 6657–6665.
- [99] L. Tušek-Božić, M. Komac, M. Ćurić, A. Lyčka, M. D'Alpaos, V. Scarcia, and A. Furlani, *Polyhedron*, **2000**, 19 (8), 937–948.
- [100] L. Tušek-Božić, M. Ćurić, and P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254 (1), 49–55.
- [101] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, and P. G. Jones, *Organometallics*, **1997**, 16 (10), 2127–2138.
- [102] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (3), 712–713.
- [103] R. Navarro and E. P. Urriolabeitia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (23), 4111–4122.
- [104] L. Battan, S. Fantasia, M. Manassero, A. Pasini, and M. Sansoni, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358 (3), 555–564.
- [105] J. W. Slater, D. P. Lydon, N. W. Alcock, and J. P. Rouerke, *Organometallics*, **2001**, 20 (21), 4418–4423.
- [106] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, and C. P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576 (1–2), 23–41.
- [107] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 494 (1–2), 95–103.

- [108] J. Albert, L. D'Andrea, J. Granell, R. Tavera, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (14), 3070–3080.
- [109] R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, and J. J. Fernández, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14 (10), 634–639.
- [110] Z. Chen, S. Liu, Z. Li, Q. Zhang, and Y. Deng, *New J. Chem.*, **2011**, 35 (8), 1596–1606.
- [111] J. Vicente and A. Arcas, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249 (11–12), 1135–1154.
- [112] J. Vicente, I. Saura-Llamas, and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, (23), 3619–3624.
- [113] S. Pérez, *Síntesis, caracterización y estudio de las aplicaciones de compuestos heteropolimetálicos derivados del ferroceno* (Ph. D. dissertation), C. López and A. Caubet (Supvs.), Barcelona (Spain): Universidad de Barcelona. Departamento de Química Inorgánica, **2005**.
- [114] J. Albert, J. Granell, A. Luque, J. Mínguez, R. Moragas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522 (1), 87–95.
- [115] J. Albert, R. Bosque, M. J. Cadena, S. Delgado, and J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 634 (1), 83–89.
- [116] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, and L. New, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, (11), 1490–1496.
- [117] Y. Fuchita and H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, 12 (16), 2079–2080.
- [118] Y. Fuchita, H. Tsuchiya, and A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 233 (1–2), 91–96.
- [119] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26 (4), 398–404.
- [120] A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 1–12.
- [121] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, and H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (23), 4193–4201.
- [122] D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595 (2), 199–207.
- [123] J. Albert, J. M. Cadena, A. González, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 277–283.
- [124] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (1), 39–48.
- [125] J. Albert, R. Bosque, J. Granell, and R. Tavera, *Polyhedron*, **2001**, 20 (26–27), 3225–3229.
- [126] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654 (1–2), 162–169.
- [127] L. Naya, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 370 (1), 89–97.
- [128] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556 (1–2), 31–39.
- [129] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: USA, **1997**.

- [130] R. Bosque, *Preparación y ciclopaladación de bases de Schiff derivadas del ferroceno* (Ph. D. dissertation), J. Sales and C. López (Supvs.), Barcelona (Spain): Universidad de Barcelona. Departamento de Química Inorgánica, **1994**.
- [131] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665 (1–2), 76–86.
- [132] G. Zhao, Q. G. Wang, and T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, (7), 1241–1247.
- [133] P. K. Sajith and C. H. Suresh, *Dalton Trans.*, **2010**, 39 (3), 815–822.
- [134] D. Seebach, E. Zass, W. B. Schweizer, A. J. Thompson, A. French, B. G. Davis, G. Kyd, and I. J. Bruno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48 (51), 9596–9598.
- [135] L. Y. Huang, U. R. Aulwurm, F. W. Heinemann, F. Knoch, and H. Kisch, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4 (9), 1641–1646.
- [136] M. Freytag and P. G. Jones, *Chem. Commun.*, **2000**, (4), 277–278.
- [137] J. Lewinski, J. Zachara, I. Justyniak, and M. Dranka, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249 (11–12), 1185–1199.
- [138] F. M. Raymo, M. D. Bartberger, K. N. Houk, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (38), 9264–9267.
- [139] R. Taylor and O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104 (19), 5063–5070.
- [140] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24 (10), 290–296.
- [141] S. Goswami and A. K. Mahapatra, *Supramol. Chem.*, **1999**, 11 (1), 25–33.
- [142] G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.*, **2003**, 9 (2–3), 135–176.
- [143] T. Steiner, *Chem. Commun.*, **1997**, (8), 727–734.
- [144] K. Biradha, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5 (66), 374–384.
- [145] A. K. Thakur and R. Kishore, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42 (28), 4691–4694.
- [146] S. G. Srivatsan, S. Verma, and M. Parvez, *Acta Cryst.*, **2002**, C58 (7), o378–o380.
- [147] J. Marek, D. Hulová, J. Dostál, and R. Marek, *Acta Cryst.*, **2003**, C59 (10), o583–o585.
- [148] L. Zhao, Q. F. Yu, and Q. Wu, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (12), o2308.
- [149] W. J. Xu, X. J. Liao, J. Z. Diao, L. Zhou, and S. H. Xu, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (11), o2178.
- [150] T. Steiner, *Crystallogr. Rev.*, **2003**, 9 (2–3), 177–228.
- [151] H. M. Li, J. G. Su, Z. L. Lu, H. K. Fun, and S. Chantrapromma, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11 (3), 235–238.
- [152] A. D. Ryabov, G. M. Kazankov, A. K. Yatsimirsky, L. G. Kuz'mina, O. Y. Burtseva, N. V. Dvortsova, and V. A. Polyakov, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31 (14), 3083–3090.
- [153] Z. L. Lu, X. S. Yang, Z. F. Guo, and R. Y. Wang, *J. Coord. Chem.*, **2010**, 63 (14–16), 2659–2672.
- [154] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, (21), 3885–3896.
- [155] T. Dorn, C. Janiak, and K. Abu-Shandi, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, 7 (106), 633–641.
- [156] S. Banerjee, A. Ghosh, B. Wu, P. G. Lassahn, and C. Janiak, *Polyhedron*, **2005**, 24 (5), 593–599.
- [157] M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6 (27), 130–158.
- [158] M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, and H. Suezawa, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11 (9), 1757–1788.
- [159] J. Ran and M. W. Wong, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110 (31), 9702–9709.

- [160] O. Takahashi, Y. Kohno, S. Iwasaki, K. Saito, M. Iwaoka, S. Tomoda, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, and M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, *74* (12), 2421–2430.
- [161] H. C. Aspinall, J. L. M. Dwyer, N. Greeves, E. G. McIver, and J. C. Woolley, *Organometallics*, **1998**, *17* (9), 1884–1888.
- [162] S. Lee and H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, *20* (9), 991–992.
- [163] M. A. Jiménez, J. L. Nieto, and M. Rico, «Determinación estructural de péptidos por RMN». In *Péptidos en biología y biomedicina*, D. Andreu and L. Rivas (Eds.), Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid (Spain), **1997**.
- [164] H. Onoue and I. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *43* (2), 431–436.
- [165] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, and R. G. Cooks, *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall: USA, **1998**.
- [166] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, **2007**, *13* (12), 1173–1213.
- [167] A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, (5), 799–805.
- [168] D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, A. Varela, M. T. Pereira, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, *30* (3), 396–404.

**SUMMARY (Chapter 4):** Dimetallated compounds derived from symmetric diimines with the general formula  $(ArCH=NZ)_2$  (where  $Z = CH_2$  or  $(CH_2)_2OCH_2$ )

This chapter focuses on the synthesis and characterisation of doubly cyclopalladated complexes derived from symmetric diimines with the general formula  $(ArCH=NZ)_2$  (where Ar = substituted aryl, and  $Z = CH_2$  or  $(CH_2)_2OCH_2$ ). The reactivity of some halido-bridged di-cyclometallated derivatives was tested against a series of Lewis bases of the type  $L \hat{=} L$  in an attempt to produce new metallomacrocycles. All the compounds prepared were fully characterised by means of 1D and 2D nuclear magnetic resonance, mass spectrometry, infrared, elemental analysis, and X-ray diffraction (when possible).

A series of Schiff bases with the formula  $(RC_6H_4CH=NZ)_2$  ( $Z = CH_2$ , R = *p*-Cl (**2**), *p*-MeO (**3**), *p*-NO<sub>2</sub> (**4**), and *o*-Cl (**5**);  $Z = (CH_2)_2OCH_2$ , R = *p*-Cl (**6**), *p*-MeO (**7**), *p*-NO<sub>2</sub> (**8**), and *o*-Cl (**9**)) was synthesised by combining the appropriate aldehyde and diamine in a 2:1 molar ratio. Both the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR spectra exhibited one set of signals which was attributed to the (*E,E*) isomer, as confirmed by <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY. Characterisation data for the diimines were in accordance with values given in the literature.

First, studies of the reaction conditions for the synthesis of the acetato-bridged *endo* di-cyclopalladated complex  $[(\{Pd(4-ClC_6H_3CH=NCH_2-\kappa C, \kappa N)(\mu-O_2CMe)\}_2)_n]$  (**2a**) were conducted. Solvent screening (toluene, acetone, glacial acetic acid, and chloroform) was performed at different temperatures and reaction times. Synthesis in acetic acid and chloroform led to **2a** with modest yields due to the formation of significant amounts of the corresponding monometallated derivative. The optimal conditions were found to be in toluene, at 60°C and with a reaction time of 2–4 hours.

Thus, acetato-bridging dimetallated compounds were prepared through double intramolecular  $\sigma(C_{sp^2}-H)$  bond activation of diimines **2–9**. Air-stable solids with the formula  $[(\{Pd(\mu-O_2CMe)(RC_6H_3CH=NZ-\kappa C, \kappa N)\}_2)_n]$  ( $Z = CH_2$ , R = *p*-Cl (**2a**), *p*-MeO (**3a**);  $Z = (CH_2)_2OCH_2$ , R = *p*-Cl (**6a**), *p*-MeO (**7a**), *p*-NO<sub>2</sub> (**8a**), and *o*-Cl (**9a**)) were obtained in their pure forms. All attempts to isolate their analogues bearing  $Z = CH_2$  and R = *p*-NO<sub>2</sub> (**4a**) or *o*-Cl (**5a**) failed. The main complication in the synthesis of **5a** arose from the formation of species such as  $[Pd(en)_2]^{2+}$  and  $[Pd(en)(OAc)]^+$ , which were detected by mass spectrometry. Additionally, other unwanted products were formed, altogether

resulting in very poor yields of **5a** (< 10%) after purification. As regards the preparation of **4a**, considerable amounts of the corresponding aldehyde, as well as the non-cyclopalladated coordination complex containing the diimine **4**, were observed. The desired compound (**4a**) was obtained as a minor product but decomposed during purification by column chromatography.

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR characterisation of the isolated acetato-bridged compounds (**2a**, **3a**, and **6a–9a**) produced a complex pattern of uninterpretable signals. This could be attributed to the lability of the acetato ligands, as complex equilibria involving species of different nuclearity might arise. Thus, characterisation of these products in solution was conducted by analysis of their dinuclear derivatives. Despite the simplification of the spectra when adding an excess of pyridine- $d_5$  to a  $\text{CDCl}_3$  solution of the acetato-bridging compounds, in some instances other dimetallated species—apart from the expected neutral complex  $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py}-d_5)(\text{RC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NZ}-\kappa\text{C},\kappa\text{N})\}_2]$  ( $\text{Z} = \text{CH}_2$ ,  $\text{R} = p\text{-Cl}$  (**2c**),  $p\text{-MeO}$  (**3c**);  $\text{Z} = (\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{R} = p\text{-Cl}$  (**6c**),  $p\text{-MeO}$  (**7c**),  $p\text{-NO}_2$  (**8c**), and  $o\text{-Cl}$  (**9c**))—were observed. In the case of **2a**, addition of pyridine- $d_5$  gave rise to the coexistence of three di-cyclopalladated species in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum in a 1.00:0.20:0.72 molar ratio. The formation of palladium(II) aqua complexes was ruled out after adding one drop of  $\text{D}_2\text{O}$  to the sample, as neither of the three systems increased in intensity (instead, a new imine proton signal appeared in the spectrum). Impurification of the sample with the chlorido-bridged derivative was also dismissed. The major product was identified as **2c**, whereas the minor systems were tentatively assigned to the ionic complexes  $[(\text{py}-d_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Pd}(\text{OAc})(\text{py}-d_5)](\text{OAc})^*$  and  $[\{\text{Pd}(p\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{py}-d_5)\}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})](\text{OAc})^\dagger$ . By contrast, compound **3a** led exclusively to the dinuclear complex **3c** upon addition of pyridine- $d_5$ . As regards the characterisation data of the acetato-bridged complexes **6a–9a** in the presence of pyridine- $d_5$ , in general only the dinuclear complexes **6c–9c** were obtained. Nonetheless, on some occasions  $^1\text{H}$  NMR analysis showed the presence of minor components. Supported by NMR data, these minor species were tentatively assigned to the corresponding bis(tridentate) di-cyclopalladated complex, and either to compound  $[(\text{py}-d_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Pd}(\text{OAc})(\text{py}-d_5)](\text{OAc})^\ddagger$  or the dimetallated complex

\*  $\text{L} = p\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}p\text{-Cl})$ .

† See **Figure 4.10** in Chapter 4 for the structures.

‡  $\text{L} = \text{ArCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CHAr}$  (where Ar = substituted aryl).

containing a  $[C,N]$  and a  $[C,N,O]$  cyclopalladated moieties.\* The molar proportions of the different species were found to be dependent on sample concentration.

Metathesis reaction of doubly cyclopalladated complexes **2a**, **3a**, and **6a–9a** with an excess of lithium chloride produced the chlorido-bridged analogues **2b**, **3b**, and **6b–9b**. These compounds were air-stable solids of relatively poor solubility in  $CDCl_3$ . Complexes **2b** and **6b** showed higher solubility in acetone solution, presumably because of the formation of mononuclear species after bridge cleavage induced by acetone or water coordination to the metal centre.

Unlike their acetato-bridged counterparts,  $^1H$  NMR spectra of a chloroform-*d* solution of the chlorido-bridged derivatives in the presence of an excess of *py-d*<sub>5</sub> showed just one compound with the formula  $[{Pd(Cl)(py-d_5)(RC_6H_3CH=NZ-\kappa C,\kappa N)}_2]$  ( $Z = CH_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**2d**),  $p\text{-MeO}$  (**3d**);  $Z = (CH_2)_2OCH_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**6d**),  $p\text{-MeO}$  (**7d**),  $p\text{-NO}_2$  (**8d**), and  $o\text{-Cl}$  (**9d**)).

Halido-bridged complexes **2b**, **3b**, and **6b–9b** could be cleanly converted to dinuclear compounds  $[{Pd(Cl)(PPh_3)(RC_6H_3CH=NZ-\kappa C,\kappa N)}_2]$  ( $Z = CH_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**2f**),  $p\text{-MeO}$  (**3f**);  $Z = (CH_2)_2OCH_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**6f**),  $p\text{-MeO}$  (**7f**),  $p\text{-NO}_2$  (**8f**), and  $o\text{-Cl}$  (**9f**)) upon addition of triphenylphosphane in a  $PPh_3$ /di-cyclometallated molar ratio of 2.

Broadly speaking, NMR spectroscopy was a powerful tool to confirm: *a*) *N*-coordination of the  $CH=N$  group to the metal centre, *b*) formation of the bis(*ortho*-metallacycle), and *c*) the *cis* arrangement of the metallated carbon and the pyridine (in **2c**, **2d**, **3c**, **3d**, **6c–9c**, and **6d–9d**) or the triphenylphosphane ligand (**2f**, **3f**, and **6f–9f**).  $^{13}C\text{-}\{^1H\}$  and  $^{31}P\text{-}\{^1H\}$  NMR data were consistent with the proposed structures.

Concerning the mass spectra, the dimetallated bridging complexes with the general formula  $[({Pd(ArCH=NZ-\kappa C,\kappa N)(\mu-X)})_2]_n$  ( $Ar =$  substituted aryl;  $X = OAc$  or  $Cl$ ;  $Z = CH_2$  or  $(CH_2)_2OCH_2$ ) led to the dinuclear fragment  $[M_1 - X]^+$ , where  $M_1$  corresponds to one dimetallated moiety linked by two  $X$  bridging ligands. The tetrapalladated fragment  $[M_2 - X]^+$  (where  $M_2$  designates two dimetallated moieties bound by four  $X$  bridging ligands) was only observed for acetato-bridged complexes **2a** and **3a**, and for their chlorido-bridged analogues **2b** and **3b**. However, the possibility of

---

\* See **Figure 4.12** in Chapter 4 for the structures.



the bridged complexes being polymeric cannot be ruled out, as the aforementioned peaks may arise from fragmentation of a polymeric structure. Regarding the derivatives **2f**, **3f**, and **6f–9f**, the major peak was assigned to the dinuclear cation  $[M - X]^+$ .

Infrared spectra of the doubly cyclopalladated compounds showed the same pattern as that described in the Summary of Chapter 3 for related monometallated complexes. Elemental analyses of **2a**, **3a**, **6a–9a** and **3b** were consistent with their empirical formulae, confirming the presence of two «PdX» units per diimine (X = OAc or Cl). C, H and N analyses of the dinuclear complexes **2f**, **3f**, and **6f–9f** were in good agreement with the proposed molecular formulae. By contrast, elemental analyses of the chlorido-bridged compounds **2b** and **6b–9b** were less than satisfactory.

Poor solubility of the chlorido-bridged complexes in organic solvents precluded the determination of their molecular weights by vapour pressure osmometry. As for the acetato-bridged analogues, osmometric measurements could not be performed due to measurement problems with the calibration pattern.

On the other hand, the crystal structures of adducts **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>), **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>), **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>), (2 × **6d**)·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were consistent with the spectroscopic data. All the structures consist of a di-cyclopalladated unit containing a dianionic bis-[C,M] chelating ligand. In particular, structure of **6d** comprises two crystallographically independent, but chemically identical, molecules.

The coordination sphere of each palladium atom is completed by one chlorido ligand plus one deuterated pyridine molecule (**2d**, **3d**, and **6d**) or triphenylphosphane (**2f** and **9f**), the neutral monodentate ligand being in the *cis* position relative to the metallated carbon. As highlighted in the preceding summary, the metal centre exhibits a slightly distorted square-planar geometry owing to the C–Pd–N bite angle, and the palladacycle is nearly coplanar with the phenyl metallated ring. The bond distances and bond angles of the metallacycle are similar to those reported in related complexes. Selected bond lengths are also discussed in terms of *trans* influence.

Conformational details of the molecules in the crystal structures are also described. For instance, the OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O central chain in complexes **6d** and **9f** adopts a synclinal disposition, and the dihedral angle defined by the two palladacyclic rings is in the range of 64–88°. By contrast, the NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N framework in complexes **2d**, **2f** and **3d** shows a zigzag arrangement with torsion angles N–C–C–N close to 180°, and the palladacycles are practically parallel. Due to steric reasons, the pyridine ring in complexes **2d**, **3d** and

**6d** is orientated at dihedral angles of 60–90° with respect to the metallated phenyl ring. Intramolecular interactions of the type C–H···O and C–H···Cl are also summarised.

The crystal packing of **2d** shows chains that propagate along the [110] vector, which are consolidated by  $\pi$ - $\pi$  interactions between each palladacycle and its neighbouring phenyl metallated ring. As regards complexes **2f**, **3d** and **9f**, their crystal packing is stabilised by C–H··· $\pi$  (**2f**, **3d** and **9f**) and C–H···Cl (**9f**) weak intermolecular interactions generating a chain along the crystallographic *a* axis. As for complex **6d**, the crystal packing can be described as a two-dimensional network which lies parallel to the (10–1) plane, dominated by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions as well as considerable intermolecular non-classical hydrogen bonding of the type C–H···Cl and C–H··· $\pi$ .

Reactivity studies of chlorido-bridged complexes **2b** and **6b** with rigid and flexible [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases are also reported. Compounds  $\{[(Pd(Cl)\{4-ClC_6H_3CH=N(CH_2)_2OCH_2-\kappa C, \kappa N\})_2\{\mu-(L^{\wedge}L)\}]_n\}$  (where  $L^{\wedge}L = NH_2(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2$  (**6g**), *trans*-Ph<sub>2</sub>PCH=CHPh<sub>2</sub> (**6k**)) were prepared in mild conditions by reacting the dimetallated complex **6b** with the appropriate Lewis base (Lewis base/dimetallated unit = 1). Attempts to isolate and characterise some related complexes with other [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases (such as 4,4'-bipyridine or 1,3-diaminopropan-2-ol) were unsuccessful, as an extremely insoluble solid was formed in all cases. The same happened when treating the chlorido-bridged derivative **2b** with a variety of potentially bis(monodentate) ligands (such as  $NH_2(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2$ , *trans*-Ph<sub>2</sub>PCH=CHPh<sub>2</sub>,  $NH_2CH_2(CHOH)CH_2NH_2$ , or 4,4'-bipyridine, among others). In some cases, coordination of the Lewis base was confirmed by mass spectrometry. The lack of solubility of these products suggested the possibility of a polymeric structure. Preliminary results involving complex **6b** with dppe or ammonium oxalate were promising, as a mixture of di-cyclopalladated species of greater solubility was detected by NMR spectroscopy.

NMR data of complexes **6g** and **6k** confirmed that metallation was maintained. In the <sup>1</sup>H NMR spectra, coordination of the Lewis base to the metal centre caused deshielding of the aliphatic protons of the bridging ligand with respect to the free Lewis base. Coordination was further supported by MS and IR. The most noticeable feature in the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **6k** was the absence of the <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P coupling of the CH<sup>7</sup>=N signal, which could be attributed to an exchange between the unbound and the coordinated diphosphane. Accordingly, the <sup>31</sup>P NMR spectrum showed a broad signal.

It should be noted that the  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY spectrum of complex **6g** revealed the existence of cross-peaks between the  $\text{CH}^7=\text{N}$  group and all the aliphatic protons of the adjacent  $\text{N}-\text{CH}_2^8-\text{CH}_2^9-\text{O}-\text{CH}_2^{10}$  moiety. Similarly, the aromatic proton  $\text{H}^2$  showed correlation with all protons of the  $\text{NH}_2-\text{CH}_2^{11}-\text{CH}_2^{12}-\text{O}-\text{CH}_2^{13}$  aliphatic chain. The fact that the imine proton is close in space to  $\text{CH}_2^{10}$ , and  $\text{H}^2$  to  $\text{CH}_2^{13}$ , evidenced that the molecule adopts a somewhat folded conformation. These results seem to fit with a dinuclear structure.

In the mass spectra of **6g** and **6k**, the dipalladated fragments  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  (for **6g**) and  $[\text{M}'' - \text{Cl}]^+$  (for **6k**)<sup>\*</sup> were detected, but there was no evidence of tetranuclear fragments or higher order aggregates.

Lastly, theoretical calculations on the systems  $[(\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\}_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2-\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\})_n]$  ( $n = 1$  and  $2$ ) were performed in order to gain insight into the species present in solution.<sup>†</sup> Molecular dynamics simulations led to the most stable conformation of the dinuclear and the tetranuclear forms ( $n = 1$  and  $2$ , respectively), which were then reoptimised at the DFT level. In accordance with 2D NMR studies, calculations revealed that both model systems adopt folded conformations. Additionally,  $\text{H}\cdots\text{H}$  distances between the imine proton and its adjacent aliphatic chain ( $\text{CH}_2^8-\text{CH}_2^9-\text{O}-\text{CH}_2^{10}$ ), as well as the  $\text{H}\cdots\text{H}$  distances between the  $\text{H}^2$  atom and its neighbouring  $\text{NH}_2-\text{CH}_2^{11}-\text{CH}_2^{12}-\text{O}-\text{CH}_2^{13}$  chain, are generally consistent with the accepted range of NOE interactions (2–5 Å). DFT calculations predicted that in vacuum at 0 K the tetranuclear form is slightly more stable, as the energy increment corresponding to the formation of the tetranuclear complex from two molecules of the dinuclear compound is  $-0.38$  kcal/mol. Nevertheless, if solvent and temperature effects are taken into account reversal of the relative stability is observed. Calculations show preferential formation of the dinuclear species in acetone and chloroform solutions, which becomes more favourable as solvent polarity and temperature increase.

<sup>\*</sup> See **Figure 8.1e** in Chapter 8 for the structure.

<sup>†</sup> Theoretical calculations were performed by Dr. Ramón Bosque (Inorganic Chemistry Department, University of Barcelona).

## CAPÍTULO 5

---

*Compuestos monometalados derivados de N-bencilidenanilinas de fórmula general  $ArCH=NAr'$  (donde  $Ar' = C_6H_4-4-COOH$  o  $C_6H_4-4-COOMe$ ).*

*Síntesis de metalaciclos hidrosolubles*

## CHAPTER 5

*Monometallated compounds derived from N-benzylideneanilines of general formula  $ArCH=NAr'$  (where  $Ar' = C_6H_4-4-COOH$  or  $C_6H_4-4-COOMe$ ).*

*Synthesis of water-soluble metallacycles*



## 5.1. Introducción

Desde hace más de dos décadas, se han destinado notables esfuerzos al desarrollo de transformaciones orgánicas en fase acuosa donde intervienen complejos organometálicos hidrosolubles.<sup>[1,2]</sup> La posibilidad de sustituir disolventes orgánicos por agua es una alternativa atractiva desde un punto de vista medioambiental y económico, por tratarse de una fuente renovable, por su inocuidad, bajo coste y por ser un disolvente no inflamable.<sup>[3-14]</sup>

En los últimos años se han publicado diversos artículos acerca del uso de complejos ciclopaladados en reacciones de acoplamiento C–C en medio acuoso como, por ejemplo, en reacciones de Heck,<sup>[15-18]</sup> Suzuki,<sup>[3,4,7,16,19-24]</sup> Stille<sup>[23]</sup> y Sonogashira.<sup>[22,24]</sup> Otra ventaja adicional de emplear agua como medio de reacción, en combinación con un catalizador metálico homogéneo e hidrosoluble, es la facilidad de separar el catalizador de los productos orgánicos.<sup>[3,5,10,15,25]</sup>

El interés por la química de los complejos ciclopaladados hidrosolubles también se extiende a otros campos como la medicina o la biología.<sup>[26]</sup> Ciertamente, una de las principales dificultades de realizar estudios biológicos con compuestos ciclometalados es su baja solubilidad en agua y en soluciones salinas.<sup>[27]</sup> De hecho, esta limitación ha impedido explotar las propiedades de algunos compuestos ciclometalados que han mostrado una actividad biológica análoga a la del conocido complejo cisplatino.<sup>[28]</sup> Visto el potencial interés biológico de estos productos (por ejemplo, como agentes antitumorales),<sup>[29-43]</sup> desde los años noventa se ha observado un interés creciente en aumentar la solubilidad en agua de los complejos ciclometalados.<sup>[44]</sup>

En la bibliografía se han descrito diversas estrategias para incrementar la solubilidad de productos orgánicos en agua. Uno de los métodos más empleados —por su eficacia y porque no requiere la modificación de los sustratos— es el uso de un co-solvente orgánico (usualmente alcoholes ligeros, DMF, acetona o acetonitrilo).<sup>[10]</sup> La presencia de un disolvente orgánico reduce el número de enlaces de hidrógeno en el sistema acuoso, favoreciendo la solubilidad de reactivos poco polares.<sup>[10,45]</sup> La segunda opción es introducir entidades polares o grupos ionizables en la molécula, tales como carboxilatos, sulfonatos o sales de amonio.<sup>[10,46,47]</sup> Una tercera alternativa es la adición de surfactantes, moléculas ambifílicas que presentan una parte de su estructura marcadamente polar y una región apolar.<sup>[10]</sup> Otro método consiste en la incorporación de auxiliares hidrofílicos

en la molécula que, idealmente, puedan eliminarse en un paso posterior.<sup>[10]</sup> Los fragmentos incorporados covalentemente pueden ser grupos ionizables ácidos o básicos (como ácidos carboxílicos o aminas) o fragmentos no ionizables como polietilenglicoles de cadena larga.<sup>[10,48]</sup>

En lo que respecta a los complejos ciclometalados, se han descrito relativamente pocos ejemplos de precatalizadores paladacíclicos hidrosolubles.<sup>[3]</sup> Ryabov publicó la primera base de Schiff ciclopaladada soluble en agua, empleada como catalizador en la hidrólisis de ésteres, en la que incorporó éteres corona como fragmento hidrofílico.<sup>[44]</sup> En la misma línea, Bergbreiter empleó cadenas de oligo(etilenglicol) para aumentar la solubilidad de complejos paladacíclicos pinza  $[S,C,S]$  utilizados en reacciones de Heck.<sup>[17]</sup> Otros ejemplos de compuestos ciclopaladados hidrosolubles presentan ligandos ionizables (por ejemplo, ligandos acua)<sup>[21,23]</sup> o incorporan grupos polares o ionizables en la estructura del ligando (como grupos sulfonato,<sup>[3,4]</sup> hidroxilo<sup>[15,18-20]</sup> o ácidos carboxílicos).<sup>[49]</sup>

Entre estas publicaciones merece una mención especial una contribución de Huang y Shaughnessy sobre aminas e iminas ciclopaladadas hidrosolubles con grupos sulfonato,<sup>[3]</sup> que, en presencia de cloruro de (2-di-*tert*-butilfosfinoetil)trimetilamonio, presentaron buena actividad catalítica en reacciones de Suzuki en medio acuoso. En contraposición a estos buenos resultados, los autores también describieron intentos fallidos por obtener iminas carboxiladas ciclopaladadas de tipo  $[C,N]$ .<sup>[3]</sup>

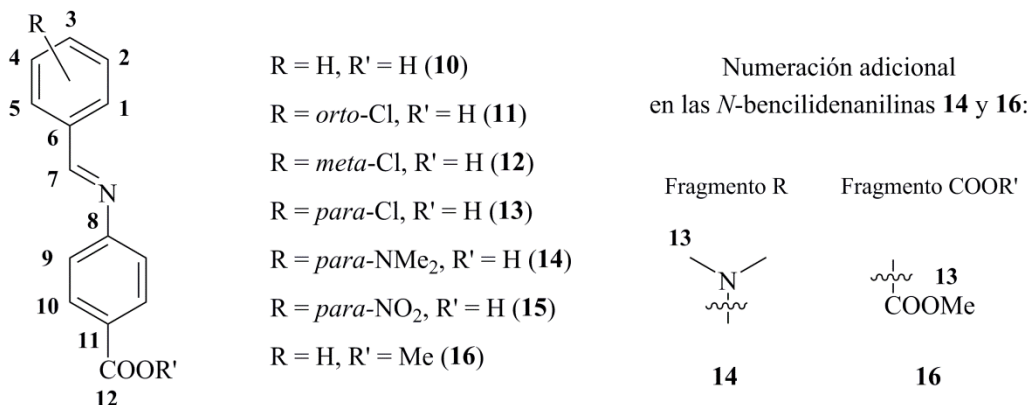
Teniendo presente este antecedente bibliográfico, en este capítulo se planteó la preparación de nuevos complejos *orto*-ciclopaladados *endo* hidrosolubles a partir de la activación directa intramolecular de enlaces C–H de *N*-bencilidenanilinas con sustituyentes polares o grupos ionizables [de fórmula  $RC_6H_4CH=NC_6H_4-4-COOR'$  (R = H, Cl, NMe<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>; R' = H, Me)].

## 5.2. Síntesis y caracterización de iminas de fórmula general $ArCH=NAr'$ (donde $Ar' = C_6H_4-4-COOH$ o $C_6H_4-4-COOMe$ )

### 5.2.1. Preparación de las iminas 10–16

La formación de las *N*-bencilidenanilinas **10–16**, de fórmula general  $ArCH=NAr'$ , se llevó a cabo por condensación de cantidades equimolares del aldehído y de la amina aromática correspondiente, a reflujo de tolueno (monoiminas **10–13** y **15**), metanol

(monoimina **16**) o etanol (monoimina **14**). Las *N*-bencilidenanilinas preparadas se recogen en la **Figura 5.1**.



**Figura 5.1.** Iminas de fórmula general  $ArCH=NAr'$  {donde  $Ar' = C_6H_4-4-COOH$  (**10–15**) o  $C_6H_4-4-COOMe$  (**16**)} preparadas por el clásico método de condensación de H. Schiff. La numeración de los átomos es arbitraria.

Se ha de tener presente que, frente a un electrófilo, las anilinas de partida son menos reactivas que las aminas comentadas en los capítulos precedentes, ya que su aromaticidad resta poder nucleofílico al nitrógeno. Adicionalmente, también contribuye la presencia de grupos fuertemente electroatrayentes en el anillo aromático de la anilina (*i. e.*, COOH o COOMe). Por lo general, para optimizar la síntesis de las *N*-bencilidenanilinas se ha requerido la adición de unas gotas de ácido acético glacial, con el propósito de aumentar la electrofilia del carbono CH=O por protonación del grupo carbonilo. Asimismo, se ha empleado un aparato Dean-Stark para eliminar el agua generada durante el transcurso de la reacción.

Cabe mencionar que estas bases de Schiff se han sintetizado con anterioridad en la bibliografía a partir del clásico método de condensación de H. Schiff.\* Fundamentalmente se ha descrito la síntesis de estos ligandos en alcoholes (metanol<sup>[50,51]</sup> y etanol),<sup>[52–55]</sup> en ocasiones en presencia de cantidades catalíticas de ácido.<sup>[50,53]</sup> En los últimos años se han desarrollado otras síntesis que se acercan a los principios de la

\* A excepción de la monoimina **12**, el resto de las *N*-bencilidenanilinas tratadas en este capítulo pueden adquirirse también comercialmente.



química verde,<sup>[50,56]</sup> pues combinan la ausencia de disolvente, la radiación microondas y el uso de un soporte sólido que cumple la función de adsorbente y catalizador.

Por lo general, las *N*-bencilidenanilinas preparadas para este capítulo se obtuvieron con rendimiento elevado (> 80 %, resultado equiparable a los datos bibliográficos)<sup>[54,55]</sup> y condujeron a buenos análisis elementales. Los ligandos **10–16** son sólidos y estables al aire.

La estructura cristalina de la monoimina **10** se encuentra descrita en la bibliografía.<sup>[57–60]</sup> Los intentos para obtener cristales de los restantes ligandos (**11–16**), aptos para los análisis por difracción de rayos X, fueron infructuosos.

### 5.2.2. Caracterización de las iminas 10–16

A pesar de que los ligandos se encuentran descritos en la bibliografía, en ningún caso se dispone de una caracterización completa. En las referencias siguientes pueden contrastarse algunos datos de la caracterización que se expondrá en este apartado.<sup>[50,51,55,61–65]</sup>

#### 5.2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La información esencial que se extrae de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de las bases de Schiff **10–16** es la presencia de un único estereoisómero, cuya estereoquímica *E* se confirma por la señal de correlación existente entre el protón imínico y el protón  $\text{H}^9$  en el espectro NOESY  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ . La asignación completa de las señales en los espectros de protón y carbono-13 ha sido posible gracias a experimentos 2D homonucleares  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  (COSY y NOESY) y heteronucleares  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC).

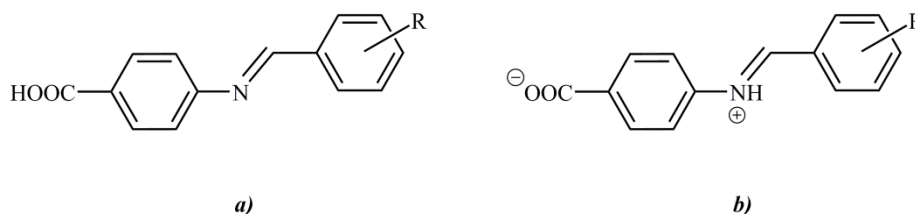
Acorde con la bibliografía,<sup>[51,61]</sup> el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de las *N*-bencilidenanilinas **10–16** muestra un singulete entre 8,42–8,87 ppm debido al protón del grupo  $\text{CH}^7=\text{N}$ . Si se comparan estos datos con los obtenidos para las bases de Schiff **1–9** (*cf.* **Tabla 4.1** del Capítulo 4), se observa que el protón imínico de las *N*-bencilidenanilinas resuena a frecuencias más altas (en esta comparación se han excluido los compuestos *orto*-clorosustituídos, pues la *orto*-sustitución les confiere un comportamiento particular). Este ligero desapantallamiento en las *N*-bencilidenanilinas se atribuye al mayor carácter

electroatractor que presentan los sustituyentes aromáticos en relación con los sustituyentes alquílicos.

Los espectros de RMN de  $^1H$  de las bases de Schiff **10–15**, registrados en  $dms\text{-}d_6$ , mostraron una señal ancha en torno a 12–13 ppm debida al protón del grupo carboxilo. Esta señal no se detecta en los espectros registrados en cloroformo deuterado.

En cuanto a los espectros de RMN de  $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ , puede destacarse la resonancia del carbono metínico —cuyo singulete se encuentra dentro del rango 158–162 ppm— y del carbono del grupo  $COOR'$  —entre 166–172 ppm, donde  $R' = H$  (**10–15**) o Me (**16**).

Tal como documenta la bibliografía,<sup>[55]</sup> hay que destacar que las bases de Schiff carboxiladas pueden existir en dos formas: como especie neutra —forma predominante— y como especie ionizada —o zwitteriónica, donde el hidrógeno del grupo carboxilo se ha transferido al grupo imínico— (véase la **Figura 5.2**). Cabe señalar que en los espectros de RMN de protón de los ligandos carboxilados **10–15** no se detectó la señal correspondiente al grupo NH.



**Figura 5.2.** Formas posibles de las bases de Schiff carboxiladas: a) Especie neutra, y b) Especie ionizada (o zwitteriónica).

### 5.2.2.2. Espectrometría de masas

El espectro de masas de las *N*-bencilidenanilinas sintetizadas revela un pico atribuible al ligando protonado,  $[M + H]^+$  (**10–14** y **16**), o al fragmento  $[M - H]^-$  (**15**). Los espectros se registraron mediante ionización química para las iminas **10** y **14**, y ESI (+/-) para el resto de las bases de Schiff tratadas en este capítulo.

Otros fragmentos observados son el debido a la pérdida del grupo dimetilamino en el ligando **14**  $[M - N(CH_3)_2 + H]^+$ , así como el pico derivado de la descarboxilación de la imina **15** en el espectro ESI (-) ( $[M - COOH]^-$ ).

### 5.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

Las *N*-bencilidenanilinas **10–16** presentan una banda aguda en el intervalo 1620–1635 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=N. Esta banda está situada a energías sensiblemente menores que su análoga en las diiminas **2–9** tratadas en el capítulo anterior (1635–1652 cm<sup>-1</sup>), hecho que podría explicarse por la distinta naturaleza de los sustituyentes del nitrógeno imínico (pues la presencia de un anillo aromático retira densidad electrónica del doble enlace C=N disminuyendo su orden de enlace).

De acuerdo con la bibliografía,<sup>[66]</sup> los ligandos carboxilados **10–15** presentan una banda intensa entre 1679–1689 cm<sup>-1</sup>, que se asigna a la vibración de tensión C=O de la función carboxílica. Por otro lado, la vibración de estiramiento del enlace O–H del grupo carboxilo aparece parcialmente solapada con la vibración de tensión de los enlaces C<sub>ar</sub>–H (según la bibliografía se localizan en la región 3030–3080 cm<sup>-1</sup>)<sup>[66]</sup> y, para el ligando **14**, se solapa además con la vibración de tensión C<sub>sp<sup>3</sup></sub>–H del grupo dimetilamino (*ca.* 2780–2820 cm<sup>-1</sup>).<sup>[66]</sup> Los espectros de infrarrojo de las iminas **10–15** muestran varias bandas, generalmente anchas, que abarcan la región comprendida entre 2500–3100 cm<sup>-1</sup>.

En lo que respecta a la imina **16**, la presencia del grupo éster se hace patente por la aparición de una banda intensa a 1717 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión C=O, que se ajusta al valor esperado para ésteres aromáticos,<sup>[66]</sup> y de otras dos absorciones intensas debidas al estiramiento simétrico y asimétrico de la unidad C–C–O (a 1114 cm<sup>-1</sup> y a 1275 cm<sup>-1</sup>, respectivamente).

En consonancia con lo observado en los espectros de RMN de protón de las iminas carboxiladas **10–15**, no se detectó la existencia de la especie zwitteriónica. Según la bibliografía,<sup>[55]</sup> la forma ionizada va asociada a bandas anchas e intensas en la región de 2300–3300 cm<sup>-1</sup>, asignable a la vibración de tensión del enlace N–H, así como a otras bandas de intensidad media debidas a vibraciones de deformación.

### 5.2.2.4. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los ligandos **10–16** son consistentes con los valores esperados para las fórmulas propuestas.

### 5.3. Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados de las *N*-bencilidenanilinas 10–16

#### 5.3.1. Preparación de los compuestos monometalados derivados de las *N*-bencilidenanilinas 10–16. Pruebas de solubilidad en medio acuoso

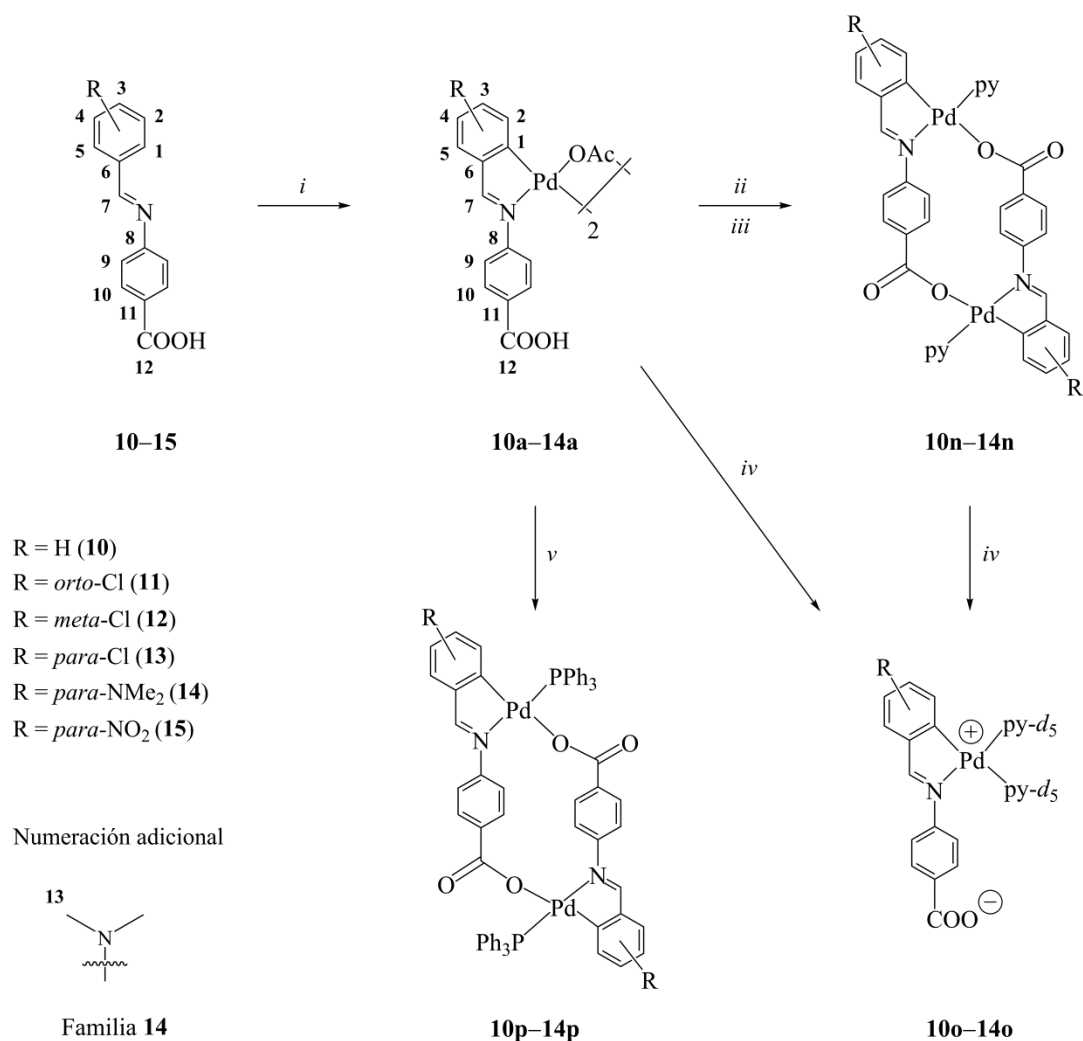
La reacción de *orto*-ciclopaladación de las bases de Schiff **10–14** y **16** empleando cantidades equimolares de  $Pd(OAc)_2$  como agente metalante se ha llevado a cabo en ácido acético glacial a 60 °C, con tiempos de reacción de 4–6 h (síntesis de **10a**, **12a–14a** y **16a**) y 24 h (**11a**), para dar lugar a metalaciclos de cinco eslabones con estructura endocíclica (véanse las **Figuras 5.3** y **5.4**). Los compuestos puente acetato obtenidos, que precipitan en el medio de reacción, se aislaron por filtración al aire o bien por evaporación del disolvente y posterior precipitación.

La baja solubilidad que presentan los compuestos **10a–14a** en los disolventes orgánicos habituales impidió su purificación por cromatografía en columna y la caracterización por resonancia magnética nuclear en solución. Los productos, estables al aire y de color naranja o rojo, se obtuvieron con rendimiento elevado (83–95 %). En contraposición, el complejo puente acetato sustituido con el grupo éster (**16a**) es muy soluble en cloroformo. Gracias a ello, el producto pudo purificarse por cromatografía en columna. Se obtuvo con elevada pureza, aunque con un rendimiento más modesto (48%).

A pesar de variar las condiciones de reacción, no se consiguió metalar el ligando **15**, que presenta un sustituyente  $NO_2$  en posición *para*. Según la bibliografía, este resultado podría deberse a las propiedades electroceptoras del grupo nitro, que desactiva el anillo aromático frente al ataque electrófilo del centro de paladio(II).<sup>[67,68]</sup>

Cabe mencionar que la metalación de la base de Schiff *meta*-clorosustituida (**12**) puede conducir a dos *endo*-paladaciclos de cinco miembros. Sin embargo, y en consonancia con otros resultados bibliográficos,<sup>[69–72]</sup> se observa que la activación C–H ocurre regioselectivamente en el carbono menos impedido estéricamente.

Los compuestos puente acetato sintetizados son insolubles en medio acuoso a pH 4 y pH 7. Únicamente el complejo **14a**, que contiene el grupo dimetilamino en el arilo metalado, resultó ser parcialmente soluble a pH neutro. La mayor solubilidad de este compuesto en agua puede deberse a la presencia conjunta de un sustituyente con carácter ácido

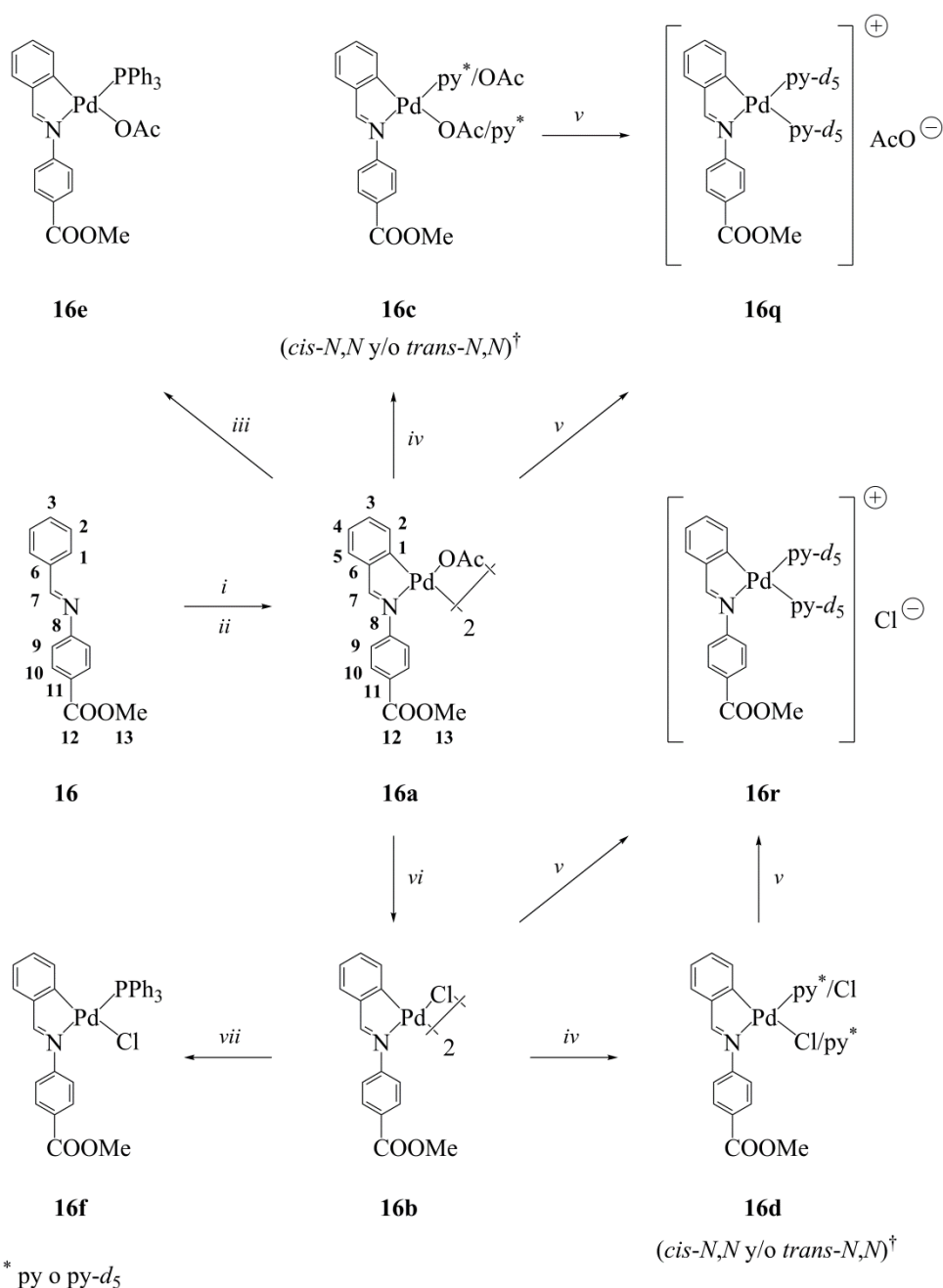


**Figura 5.3.** Esquema de reacción de los compuestos ciclotalados derivados de las bases de Schiff carboxiladas **10-15**.<sup>\*</sup> Condiciones de reacción: *i*) Pd(OAc)<sub>2</sub> en relación molar Pd(OAc)<sub>2</sub>/imina = 1, CH<sub>3</sub>COOH, 60 °C, N<sub>2</sub> (**10a** y **12a-14a**: 4-6 h; **11a**: 24 h). *ii*) Exceso de py (ca. 6:1), MeOH (**10n** y **13n**) o CHCl<sub>3</sub> (**11n**, **12n** y **14n**), T. amb. (**10n-13n**) o reflujo (**14n**), 1-2 h (**10n**, **12n** y **13n**) o 1-3 días (**11n** y **14n**). *iii*) Evaporación o filtración. *iv*) Exceso de py-*d*<sub>5</sub> (ca. 25:1), D<sub>2</sub>O, T. amb. (preparación *in situ*). *v*) PPh<sub>3</sub> en relación molar PPh<sub>3</sub>/compuesto puente acetato = 2, MeOH, T. amb., 1-3 h (**10p**, **12p-14p**) o 24 h (**11p**).

(COOH) y de un sustituyente aceptor de protones (NMe<sub>2</sub>) en su estructura, pues la transferencia del hidrógeno de un grupo a otro daría lugar a una especie zwitteriónica.

En contraposición a lo anterior, los complejos **10a-14a** presentan cierta solubilidad en disolución acuosa a pH 10. Los espectros de RMN de protón de estas

<sup>\*</sup> La numeración de los átomos es arbitraria.



**Figura 5.4.** Esquema de reacción de los compuestos ciclometalados derivados de la base de Schiff **16**. Condiciones de reacción: *i*)  $Pd(OAc)_2$  en relación molar  $Pd(OAc)_2$ /imina = 1,  $CH_3COOH$ ,  $60^\circ C$ ,  $N_2$ , 5 h. *ii*) Cromatografía en columna [ $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ : $MeOH$  (100:4, v/v)]. *iii*)  $PPh_3$  en relación molar  $PPh_3$ /**16a** = 2, acetona, T. amb., 1 h 30 min. *iv*) Para aislar el producto: exceso de  $py$  (25:1), acetona, T. amb., ca. 1 h. Preparación *in situ*: exceso de  $py-d_5$  (ca. 25:1),  $CDCl_3$ , T. amb. *v*) Exceso de  $py-d_5$  (ca. 25:1),  $D_2O$ , T. amb. *vi*) Exceso de  $LiCl$ , acetona, T. amb., 15 h. *vii*)  $PPh_3$  en relación molar  $PPh_3$ /**16b** = 2, acetona, T. amb., 15 h.

\* Para más detalles, véase la discusión de resultados y la **Figura 5.5**.

muestras —previamente filtradas— son difícilmente interpretables. No obstante, después de varios días, dichas soluciones se trataron con piridina deuterada para dar *in situ* los complejos zwitteriónicos representados en la **Figura 5.3**. La detección de estos productos (**10o–14o**) puso de manifiesto la presencia de los compuestos puente acetato **10a–14a** tras varios días en solución acuosa a pH 10, aunque también se observaron signos de descomposición.

Tal como indica la **Figura 5.3**, al tratar una suspensión en D<sub>2</sub>O de los complejos **10a–14a** —recién preparada— con una gran exceso de piridina deuterada (*ca.* 25:1), se obtuvieron las especies mononucleares **10o–14o** en solución, donde la esfera de coordinación del átomo de paladio(II) se compone de la imina en forma quelato y dos moléculas de piridina. Como se comentará en el siguiente apartado, esta propuesta de estructura zwitteriónica se ve respaldada por RMN y espectrometría de masas. Asimismo, existe algún ejemplo en la bibliografía que guarda cierta similitud con lo anterior,<sup>[73,74]</sup> donde un compuesto ciclotalado de fórmula general [ $\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}$ ]<sub>2</sub> conduce, en presencia de un exceso de piridina,\* a un derivado catiónico  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{py})_2]^+$  en lugar de dar el habitual complejo de fórmula  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}(\text{py})]$ . Por otro lado, también se ha descrito la estructura cristalina de un compuesto catiónico diciclopaladado bis-[C,N] con dos moléculas de piridina completando la esfera de coordinación de cada metal.<sup>[75]</sup>

En cuanto a la estabilidad de los complejos **10o–14o** en agua (y en presencia de un exceso de piridina), se comprobó por RMN que los compuestos permanecen inalterados durante varios días. Estos compuestos no pudieron aislarse, sino que se detectaron únicamente en solución. Paralelamente, la reacción de síntesis de algunos de estos complejos también se llevó a cabo en otros disolventes (cloroformo o metanol).

La evaporación de una solución de los compuestos puente acetato en metanol (**10a** y **13a**) o cloroformo (**11a**, **12a** y **14a**) en presencia de un exceso de piridina (*ca.* 6:1) —es decir, una solución de los complejos zwitteriónicos **10o–14o**— condujo a la formación de un sólido correspondiente al compuesto ciclopaladado quelato puente [C,N,O] dinuclear representado en la **Figura 5.3** (**10n–14n**). En algunos casos, dependiendo de la concentración, los compuestos **10n–14n** precipitaron directamente en el medio de

---

\* Y en ausencia de un agente extractor de haluros.

reacción. Los productos se obtuvieron con rendimientos moderados (37–72 %). Es preciso mencionar que el ligando metalado exhibe un modo de coordinación poco usual, pues forma un quelato  $[C,N]$  con un átomo de paladio y a su vez se une al otro centro de paladio a través del átomo de oxígeno del grupo carboxilo, que ha sufrido una desprotonación. La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos **10n** y **13n**, que se tratará en detalle en el Apartado 5.3.2.5, confirma esta propuesta estructural. Si bien los compuestos ciclopaladados y cicloplatinados con ligandos terdentados puente del tipo  $[C,N,O]$ ,<sup>[76–81]</sup>  $[C,N,S]$ <sup>[82–85]</sup> y  $[C,N,N]$ <sup>[86,87]</sup> acostumbran a adoptar estructuras tri- o tetranucleares por ensamblaje de las unidades metaladas, los ejemplos con estructura dinuclear son menos frecuentes.<sup>[88–91]</sup> En particular, los casos documentados en la bibliografía de complejos ciclopaladados con ligandos quelato puente  $[C,N,O]$  de naturaleza dianiónica son escasos y de estructura tetranuclear.<sup>[76–81]</sup> Salvo error u omisión, las estructuras cristalinas de los complejos **10n** y **13n** —junto con el compuesto **11p**, que se comentará a continuación— representan los primeros ejemplos de complejos ciclopaladados dinucleares cuyo ligando  $[C,N,O]$  actúa como puente dianiónico entre dos centros metálicos. Por añadidura, los complejos **10n–14n**, que se caracterizan por tener dos átomos de paladio(II) fuertemente enlazados a las bases de Schiff y dos moléculas de piridina lábiles, son potenciales candidatos a ser empleados como bloques estructurales en química supramolecular.

Los complejos dipaladados **10n–14n** son insolubles en medio acuoso a pH 7 y pH 10, mientras que se disuelven fácilmente en agua al añadir un exceso de piridina debido a la formación de la especie zwitteriónica **10o–14o** (véase la **Figura 5.3**).

Por otra parte, los derivados con trifetilfosfano **10p–14p** se prepararon por acción del fosfano sobre una suspensión del complejo puente acetato **10a–14a** (en relación molar 2:1) en metanol y a temperatura ambiente (**Figura 5.3**). El rendimiento de estas síntesis se encuentra entre el 70–92 %. Los complejos obtenidos, de fórmula general  $[\{Pd(C\hat{N}O)(PPh_3)\}_2]$ , presentan una estructura análoga a los complejos dinucleares con piridina recientemente comentados (**10n–14n**). La coordinación del grupo carboxilato al átomo de paladio en los complejos **10p–14p** puede relacionarse con la insolubilidad, incluso a pH 10, de estos compuestos en agua.

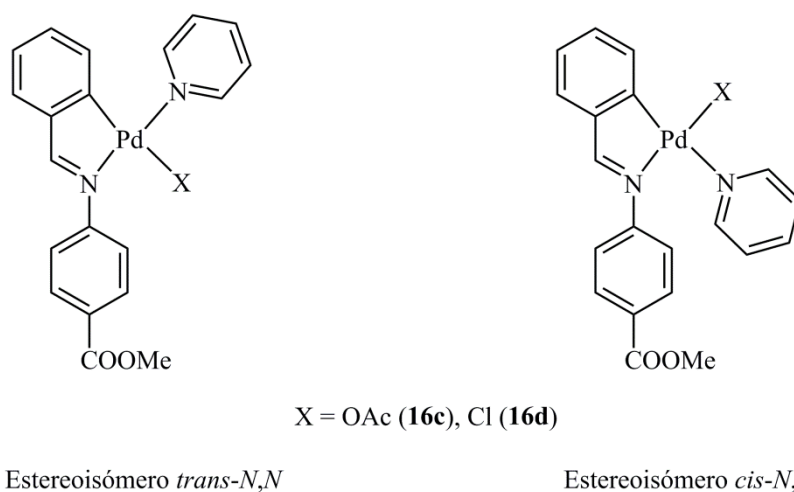
A diferencia de las bases de Schiff carboxiladas **10–14**, la *N*-bencilidenanilina **16** —funcionalizada con un grupo éster— no es un ligando coordinativamente tan



versátil. Como cabe esperar, la adición de piridina o trifenilfosfano sobre una suspensión del complejo puente  $[\{\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-X})\}_2]$   $\{\text{X} = \text{OAc}$  (**16a**),  $\text{Cl}$  (**16b**) $\}$  conduce a los complejos mononucleares  $[\text{C},\text{N}]$  de fórmula  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{L}(\text{X})]$   $\{\text{L} = \text{py}$  o  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{X} = \text{OAc}$  o  $\text{Cl}$  (**16c**, **16d**, **16e** y **16f**) $\}$ . Las condiciones de trabajo se recogen en la **Figura 5.4**.

La reacción de metátesis del complejo puente acetato **16a** con cloruro de litio dio lugar a su análogo puente cloruro **16b**, que se obtuvo puro y con buen rendimiento (76%). Sin embargo, nótese que no se han preparado los complejos con cloruros puente para las familias **10–14**, pues todos los intentos para aislar estos compuestos han sido infructuosos.

Acerca de los productos recogidos en la **Figura 5.4**, merece especial mención la síntesis de los derivados con piridina a partir de sus respectivos precursores puente. Resulta interesante destacar que, al aislar los complejos **16c** y **16d**, se obtuvo una mezcla de los estereoisómeros *trans-N,N* y *cis-N,N* (representados en la **Figura 5.5**).<sup>\*</sup> La proporción relativa de ambos isómeros pudo determinarse por resonancia magnética nuclear de protón en cloroformo-*d* [para **16c**: 1:0,75 (14% *e. d.*); y para **16d**: 1:0,50 (33% *e. d.*)], la caracterización de los cuales reveló como estereoisómero mayoritario el complejo *trans-N,N*- $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{py})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{OAc}$  o  $\text{Cl}$ ).<sup>†</sup>



**Figura 5.5.** Estereoisómeros *trans-N,N* y *cis-N,N* obtenidos en la síntesis de los complejos **16c** y **16d**. Se define el isómero *trans-N,N* como aquel donde los átomos de nitrógeno imínico y piridínico se disponen respectivamente en *trans*.

<sup>\*</sup> En contraposición, la síntesis de los complejos  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)\text{X}]$   $\{\text{X} = \text{OAc}$  (**16e**) o  $\text{Cl}$  (**16f**) $\}$  mostró completa estereoselectividad hacia el isómero *trans-N,N*.

<sup>†</sup> De ahora en adelante, independientemente de cuál sea el isómero mayoritario, la proporción de los estereoisómeros se dará en el orden *trans-N,N*:*cis-N,N*.

Es preciso comentar que, si bien la mayor parte de los compuestos ciclopaladados  $[C,N]$  con ligandos acetato o haluro puente descritos en la bibliografía conducen estereoselectivamente al isómero *trans-N,L* en presencia de una base de Lewis L,<sup>[92–102]</sup> también existen algunas excepciones, aunque son más bien escasas.<sup>[103–113]</sup> En consonancia con los resultados obtenidos para los complejos **16c** y **16d**, diversos artículos recogen la obtención de una mezcla diastereomérica *trans-N,L/cis-N,L* al caracterizar en solución complejos mononucleares de fórmula  $[Pd(C^{\wedge}N)L(X)]$ .<sup>[104,105,107,108,110–112]</sup>

Los productos **16c** y **16d** se prepararon en acetona, a temperatura ambiente, por adición de un exceso de piridina (25:1) sobre una solución del compuesto puente correspondiente. Transcurrida aproximadamente una hora de reacción, se evaporó el disolvente y se añadió dietiléter, para dar lugar a un sólido amarillo que se aisló por filtración al aire.

Es interesante comentar que la proporción relativa de los estereoisómeros de **16c** se invirtió al caracterizar la muestra en acetona deuterada. En ese caso, el espectro de protón reveló la existencia de tres sistemas de señales en relación 0,21:1:0,12, cuyos detalles de caracterización se comentarán en el siguiente apartado. Los análisis por RMN bidimensional certificaron que en acetona la especie mayoritaria es el estereoisómero *cis-N,N*, seguida del isómero *trans-N,N* (65 % *e. d.*)\*. El tercer sistema, presente en pequeña proporción, corresponde a otro complejo ciclopaladado. El espectro NOESY  $^1H-^1H$  muestra señales de intercambio entre los tres sistemas. El análisis de los espectros mono- y bidimensionales, así como la comparación de las señales de este tercer sistema con las otras dos especies predominantes,<sup>†</sup> lleva a

---

\* Algunos estudios demuestran que la solvatación contribuye sustancialmente a la estabilización del isómero *cis* de los complejos plano-cuadrados de tipo  $[ML_2X_2]$  ( $M = Pt, Pd$ ).<sup>[114,115]</sup> De esta manera, al presentar un momento dipolar no nulo, las formas *cis* se ven favorecidas en disolventes polares.<sup>[114,115]</sup> Los casos presentados en este capítulo (**16c** y **16d**) son más difíciles de analizar que los ejemplos de fórmula  $[ML_2X_2]$  (cuyo isómero *trans* es apolar), pero cabe esperar que la distinta proporción *trans-N,N:cis-N,N* observada en clorofórmico y en acetona se atenga a la diferencia de polaridad de los dos isómeros.

† Principalmente se refiere a la comparación de los desplazamientos químicos del protón imínico ( $CH^{\wedge}N$ ), de los protones *orto* de la piridina y de la posición del protón adyacente al carbono metalado ( $H^2$ ), que se asemejan más a los desplazamientos del estereoisómero *cis-N,N*- $[Pd(C^{\wedge}N)(OAc)(py)]$ . El protón  $H^2$  de la especie minoritaria no sólo no está apantallado (como lo estaría en una disposición *trans-N,N*), sino que resuena a frecuencias incluso más altas que el protón  $H^2$  del isómero *cis-N,N*- $[Pd(C^{\wedge}N)(OAc)(py)]$ . De tratarse del complejo catiónico *cis-N,N*- $[Pd(C^{\wedge}N)(py)(solv)]^+$  ( $solv = acetona-d_6$  o  $OH_2$ ), este hecho experimental estaría de acuerdo con un hipotético enlace de hidrógeno no convencional entre el oxígeno del solvente coordinado y el protón aromático  $H^2$ .

postular que esta tercera especie podría tratarse del complejo catiónico *cis-N,N*-[Pd(C<sup>+</sup>N)(py)(solv)]<sup>+</sup> (solv = acetona-*d*<sub>6</sub> o OH<sub>2</sub>).\*

Asimismo, se registró el espectro del complejo **16d** en acetona-*d*<sub>6</sub>. Sin embargo, no pudo deducirse la proporción de los isómeros a temperatura ambiente. Aunque se observa la presencia de dos señales debidas al grupo éster, el resto de las señales aparecen totalmente solapadas y, además, algunas de ellas son ciertamente anchas, lo que en conjunto ha impedido su asignación.

También se realizaron los espectros de protón de **16c** y **16d** en metanol-*d*<sub>4</sub>, donde se observó la presencia de señales anchas debido a la interconversión rápida entre los dos estereoisómeros. Si bien la complejidad de estos espectros a temperatura ambiente ha imposibilitado su caracterización, en ambos casos es fácilmente identificable la señal del protón H<sup>2</sup> del isómero *trans-N,N*, que se ve afectada por la proximidad del ligando piridina. Entre las señales bien definidas del espectro de **16c** se encuentra la del protón aromático H<sup>2</sup> del isómero *cis-N,N*, lo que permite cuantificar en 1:0,15 la proporción molar *trans-N,N*:*cis-N,N* (74% *e. d.*).

Es preciso comentar que la síntesis *in situ* de los complejos **16c** y **16d** no condujo al mismo resultado. La preparación *in situ* consiste en la adición de piridina-*d*<sub>5</sub> a una solución del complejo puente acetato (**16a**) o **16b** en cloroformo deuterado. En el primer caso, el compuesto dinuclear puente acetato (**16a**) dio lugar a la formación estereoselectiva del isómero *trans-N,N* (al igual que si el compuesto se disuelve en metanol-*d*<sub>4</sub>). En cambio, el tratamiento a escala de tubo de RMN del complejo puente cloruro (**16b**) en CDCl<sub>3</sub> con piridina-*d*<sub>5</sub> condujo a un espectro de protón compuesto por un sistema de señales afectadas por la existencia de un proceso fluxional. A pesar del ensanchamiento de algunas señales aromáticas, el espectro pudo asignarse por completo mediante experimentos bidimensionales de resonancia magnética nuclear. Se postula que este ensanchamiento de señales puede deberse a un equilibrio entre los diastereómeros *trans-N,N* y *cis-N,N*. De hecho, las señales afectadas por este ensanchamiento corresponden a los protones más próximos a los ligandos cloruro y piridina (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>9</sup> y H<sup>10</sup>). De la posición apantallada de la señal ancha H<sup>2</sup> (a 6,20 ppm) se desprende que el isómero *trans-N,N* es marcadamente predominante en el equilibrio *cis-N,N*/*trans-N,N*. Ante estos

\* En relación con la estructura propuesta con un ligando acua en la esfera de coordinación del átomo de paladio, puede consultarse un amplísimo *review* de J. Vicente centrado en la síntesis, propiedades y aplicaciones de acuacomplejos de paladio(II) (algunos de ellos, ciclopaladados).<sup>[116]</sup>

resultados, se decidió registrar el espectro a baja temperatura (240 K). Con este experimento, sin embargo, no pudo resolverse el problema del ensanchamiento de señales ni tampoco se consiguió observar los dos sistemas por separado.

Por otro lado, la preparación *in situ* del complejo **16c** a partir de una solución de **16a** en acetona deuterada en presencia de piridina- $d_5$  no condujo a una proporción similar a la obtenida al disolver en acetona el compuesto **16c** ya aislado. En esta ocasión no se obtiene el isómero *cis-N,N* como especie mayoritaria (en relación 0,21:1:0,12), sino que se observa únicamente el estereoisómero *trans-N,N* —bien definido— acompañado de algunas señales anchas, indicativas de la existencia de un proceso fluxional.

Como cabía prever, los complejos derivados de la familia **16** son insolubles en agua. Sin embargo, al añadir un exceso de piridina- $d_5$  los complejos **16c** y **16d** se disuelven sorprendentemente en agua deuterada.\* El espectro de protón revela un único complejo ciclopaladado, además de la presencia de la amina libre y de un tercer sistema de señales que corresponde al aldehído metalado. La proporción relativa de los distintos sistemas se mantuvo inalterada después de varios días en solución [1:0,15:0,15 (espectro de **16c**) y 1:0,40:0,40 (espectro de **16d**)]. Esta inesperada solubilidad de los complejos **16c** y **16d** en medio acuoso al adicionar un exceso de piridina podría encontrar explicación en la formación de la especie catiónica bis(piridina),  $cis-[Pd(C\hat{N})(py-d_5)_2]^+$ . En efecto, tras asignar los espectros con experimentos bidimensionales y comparar los desplazamientos del compuesto ciclometalado con los espectros de **16c** y **16d** en otros disolventes, se concluye que la disolución de los complejos **16c** y **16d** en agua en presencia de piridina se debe a la formación *in situ* de la sal  $cis-[Pd(C\hat{N})(py-d_5)_2]X$  { $X = OAc$  (**16q**) y  $Cl$  (**16r**)}.

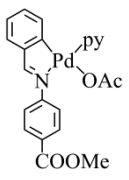
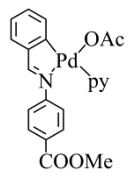
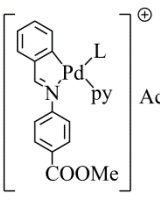
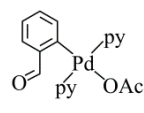
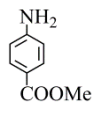
La síntesis de los complejos iónicos **16q** y **16r** también se realizó partiendo directamente de una suspensión acuosa del complejo puente pertinente (**16a** o **16b**) y piridina deuterada, aunque difirió la proporción de los complejos iónicos **16q** y **16r** respecto al aldehído metalado y a la anilina libre [1:0,20:0,20 y 1:0,17:0,17, respectivamente].

En las tablas que se adjuntan a continuación se resumen los resultados discutidos hasta el momento acerca de la composición de las muestras de **16c** (Tabla 5.1) y **16d** (Tabla 5.2) en diferentes disolventes.

---

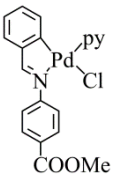
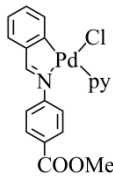
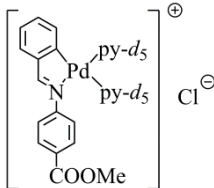
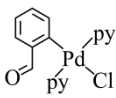

\* El complejo **16c** es totalmente soluble en agua deuterada en presencia de un exceso de piridina- $d_5$ , mientras que el compuesto **16d** se solubiliza en menor extensión.

**Tabla 5.1.** Proporción molar relativa de las especies presentes en una solución del complejo **16c** según el disolvente empleado, partiendo de una muestra de **16c** previamente aislada (P/A) o de una solución del complejo puente acetato **16a** y piridina deuterada (preparación *in situ* de **16c**). A la especie mayoritaria se le asigna arbitrariamente el valor de 1. El exceso diastereomérico (*e. d.*) se indica entre corchetes, si procede, en la casilla del isómero mayoritario.

| ESPECIES PRESENTES<br>→                            |                             |  |  |                  |  |  |
|--|-----------------------------|---|---|---|---|---|
| DISOLV.<br>↓                                       | MUESTRA<br>↓                | <i>trans-N,N</i>  | <i>cis-N,N</i>  | L = py- <i>d</i> <sub>5</sub> ( <b>16q</b> ),<br>acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> , OH <sub>2</sub> | Aldehído<br>metalado <sup>a</sup>   | Amina<br>libre  |
| CDCl <sub>3</sub>                                  | P/A <sup>b</sup>            | 1<br>[14 % <i>e. d.</i> ]   | 0,75  | <i>e</i>  | <i>d</i>  | <i>d</i>  |
|  | <i>in situ</i> <sup>c</sup> | 1<br>[100 % <i>e. d.</i> ]  | <i>d</i>  | <i>df</i>   | <i>d</i>  | <i>d</i>  |
| Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub>                     | P/A <sup>b</sup>            | 0,21  | 1<br>[65 % <i>e. d.</i> ]   | 0,12 <sup>g</sup>   | <i>d</i>  | <i>d</i>  |
|  | <i>in situ</i> <sup>c</sup> | ~ 1 <sup>h,i</sup>  | <i>d</i>  | <i>df</i>   | <i>d</i>  | <i>d</i>  |
| CD <sub>3</sub> OD                                 | P/A <sup>b</sup>            | 1 <sup>h</sup><br>[74 % <i>e. d.</i> ]  | 0,15 <sup>j</sup>   | <i>e</i>  | <i>d</i>  | <i>d</i>  |
|  | <i>in situ</i> <sup>c</sup> | 1<br>[100 % <i>e. d.</i> ]  | <i>d</i>  | <i>df</i>   | <i>d</i>  | <i>d</i>  |
| D <sub>2</sub> O<br>(+ py- <i>d</i> <sub>5</sub> ) | P/A <sup>b</sup>            | <i>d</i>  | <i>d</i>  | 1 <sup>f,k</sup>  | 0,15  | 0,15  |
|  | <i>in situ</i> <sup>c</sup> | <i>d</i>  | <i>d</i>  | 1 <sup>f,k</sup>  | 0,20  | 0,20  |

<sup>a</sup> Con piridina deuterada o sin deuterar, según el caso. <sup>b</sup> Muestra de **16c** previamente aislada. <sup>c</sup> Muestra de **16c** preparada *in situ* a partir de una solución del complejo puente acetato **16a** y piridina deuterada. <sup>d</sup> No se detecta. <sup>e</sup> No procede. <sup>f</sup> En estas condiciones, la molécula de piridina *trans* al carbono metalado puede considerarse como py-*d*<sub>5</sub>. <sup>g</sup> Donde L = acetona-*d*<sub>6</sub> o OH<sub>2</sub>. <sup>h</sup> Adicionalmente, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H presenta algunas señales anchas. <sup>i</sup> No puede determinarse el exceso diastereomérico. <sup>j</sup> Este sistema presenta señales anchas. <sup>k</sup> Donde L = py-*d*<sub>5</sub>.

**Tabla 5.2.** Proporción molar relativa de las especies presentes en una solución del complejo **16d** según el disolvente empleado, partiendo de una muestra de **16d** previamente aislada (P/A) o de una solución del complejo puente cloruro **16b** y piridina deuterada (preparación *in situ* de **16d**). A la especie mayoritaria se le asigna arbitrariamente el valor de 1. El exceso diastereomérico (*e. d.*) se indica entre corchetes, si procede, en la casilla del isómero mayoritario.

| ESPECIES PRESENTES<br>→                            |                             |  |  |  |  |  |
|--|-----------------------------|---|---|--|---|---|
| DISOLV.<br>↓                                       | MUESTRA<br>↓                | <i>trans-N,N</i>  | <i>cis-N,N</i>  | <b>16r</b>   | Aldehído metalado <sup>a</sup>  | Amina libre   |
| CDCl <sub>3</sub>                                  | P/A <sup>b</sup>            | 1<br>[33 % <i>e. d.</i> ]   | 0,50  | <i>g</i>   | <i>h</i>  | <i>h</i>  |
|  | <i>in situ</i> <sup>c</sup> | ~ 1 <sup>d,e</sup>  | <i>f</i>  | <i>h</i>   | <i>h</i>  | <i>h</i>  |
| Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub>                     | P/A <sup>b</sup>            | <i>i</i>  | <i>i</i>  | <i>g</i>   | <i>h</i>  | <i>h</i>  |
| CD <sub>3</sub> OD                                 | P/A <sup>b</sup>            | <i>i</i>  | <i>i</i>  | <i>g</i>   | <i>h</i>  | <i>h</i>  |
| D <sub>2</sub> O<br>(+ py- <i>d</i> <sub>5</sub> ) | P/A <sup>b</sup>            | <i>h</i>  | <i>h</i>  | 1  | 0,40  | 0,40  |
|  | <i>in situ</i> <sup>c</sup> | <i>h</i>  | <i>h</i>  | 1  | 0,17  | 0,17  |

<sup>a</sup> Con piridina deuterada o sin deuterar, según el caso. <sup>b</sup> Muestra de **16d** previamente aislada. <sup>c</sup> Muestra de **16d** preparada *in situ* a partir de una solución del complejo puente cloruro **16b** y piridina deuterada. <sup>d</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H afectado por un ensanchamiento de señales. <sup>e</sup> No puede determinarse el exceso diastereomérico. <sup>f</sup> Incuantificable. <sup>g</sup> No procede. <sup>h</sup> No se detecta. <sup>i</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H ininterpretable a temperatura ambiente debido a un rápido equilibrio entre distintas especies. Se identifica el protón apantallado H<sup>2</sup> del estereoisómero *trans-N,N*.

### 5.3.2. Caracterización de los compuestos monometalados derivados de las *N*-bencilidenanilinas 10–14 y 16

#### 5.3.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los complejos con acetatos puente **10a–14a** mostraron una gran insolubilidad en los disolventes orgánicos habituales (cloroformo, acetona, metanol, diclorometano, etc.),\* lo que limitó el estudio en solución de estos compuestos al análisis de sendos derivados mononucleares preparados *in situ* al adicionar piridina deuterada (**10o–14o**). Los espectros de resonancia magnética nuclear de los compuestos **10o–14o** se registraron en D<sub>2</sub>O y, en algunos casos, también en CDCl<sub>3</sub> y CD<sub>3</sub>OD.

En primera instancia, los espectros de RMN de protón de los complejos **10o–14o** han puesto de manifiesto la coordinación de las bases de Schiff **10–14** al centro de paladio(II) y la *orto*-ciclometalación de los ligandos. El desplazamiento químico de la señal atribuible al protón del grupo CH<sup>7</sup>=N, a campos mayores que la base de Schiff libre, confirma la presencia del enlace paladio–nitrógeno imínico.<sup>[94,117,118]</sup> La multiplicidad e integración de los protones aromáticos verifica que la metalación ha tenido lugar en la posición *orto* del anillo unido al carbono metínico.

Como ya se argumentó en el capítulo anterior, destaca la resonancia a frecuencias más altas del protón CH<sup>7</sup>=N de las iminas ciclopaladadas *orto*-clorosustituidas (**Tabla B.17** del Apéndice B). También es de notar el marcado efecto apantallante que experimenta el protón H<sup>2</sup> en complejos **10o–14o**, debido a la presencia de una molécula de piridina en posición *cis* al carbono metalado.<sup>[98,119–121]</sup>

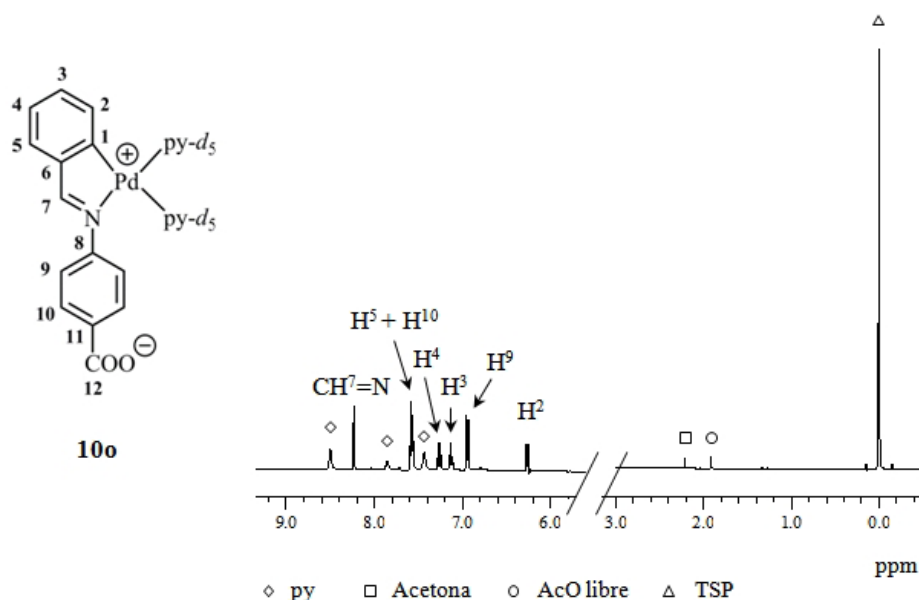
En lo que respecta a la caracterización de los complejos **10o–14o** por resonancia magnética nuclear de carbono-13 en agua deuterada, cabe destacar principalmente la resonancia del carbono imínico (que aparece como un singulete en el intervalo 173–182 ppm) y la señal del carbono metalado (C<sup>1</sup>), cuyo desplazamiento químico se sitúa en el rango 156–163 ppm (**Tabla B.17** del Apéndice B). Por otro lado, el átomo de carbono del grupo carboxilato da lugar a un singulete característico con un desplazamiento en torno a 176 ppm. Los espectros de carbono-13 se han asignado en su totalidad mediante experimentos bidimensionales de heterocorrelación <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C (HSQC y HMBC).

---

\* Como ya se adelantó en el apartado anterior, el complejo **14a** mostró cierta solubilidad en agua, aunque insuficiente como para registrar un espectro de RMN de <sup>1</sup>H.

Es preciso señalar que, debido al exceso de piridina libre en las muestras analizadas, que promueve el intercambio con las moléculas de piridina coordinadas, no se han podido detectar las señales correspondientes a los átomos de carbono  $o$ - $C_{py-d_5}$ ,  $m$ - $C_{py-d_5}$  y  $p$ - $C_{py-d_5}$  de los ligandos coordinados.

Por otra parte, los espectros de RMN de  $^1H$  en  $CDCl_3$  de los derivados ciclopaladados quelato puente  $[C,N,O]$  con piridina coordinada (**10n–14n**), en ausencia de piridina libre, exhiben un complejo comportamiento que puede ser consecuencia de diferentes procesos de intercambio donde compitan los ligandos piridina —de carácter lábil— con moléculas de solvente o agua. Es importante señalar que la adición de un exceso de piridina deuterada sobre las soluciones anteriores conduce a los mismos espectros antes comentados (**10o–14o**). La solubilidad de los complejos ciclopaladados **10n–14n** al añadir  $py-d_5$  puede explicarse con la entrada de una segunda molécula de piridina por átomo de paladio, produciendo la descoordinación del grupo carboxilato y la consecuente formación de los complejos mononucleares zwitteriónicos **10o–14o**. A modo de ejemplo, la **Figura 5.6** muestra el espectro de RMN de  $^1H$  en  $D_2O$  de la especie **10o**, preparada a partir de la adición de unas gotas de piridina- $d_5$  sobre una suspensión acuosa del complejo ciclopaladado quelato puente **10n**.



**Figura 5.6.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $D_2O + py-d_5$ , 298 K) de la especie zwitteriónica **10o** formada *in situ* a partir de la adición de un exceso de  $py-d_5$  sobre una suspensión del complejo ciclopaladado **10n** en  $D_2O$ .



En referencia a la caracterización de los derivados ciclopaladados quelato puente  $[C,N,O]$  con trifenilfosfano (**10p–14p**), los espectros de RMN de protón muestran un doblete atribuible a la resonancia del protón imínico (7,89–8,62 ppm), cuya constante de acoplamiento  $^4J_{HP}$  ronda los 7 Hz (**Tabla B.17** del Apéndice B). Asimismo, el apantallamiento que sufren los protones del fenilo metalado (principalmente H<sup>2</sup>) en relación con las señales análogas en la imina libre revela la disposición *cis* del trifenilfosfano respecto al carbono metalado C<sup>1</sup>.

Es interesante comentar el comportamiento de los protones H<sup>10</sup> en los derivados **10p** y **14p** (de los que se dispone, para su comparación, del espectro de las iminas de partida en el mismo disolvente). Los protones H<sup>10</sup> de los complejos ciclopaladados **10p** y **14p** experimentan un notable apantallamiento en relación con la base de Schiff libre ( $|\Delta\delta| \approx 1$  ppm), que podría ser consecuencia de la disposición relativa de los dos anillos carboxilados de la molécula. Ciertamente, la estructura dinuclear del complejo quelato puente  $[C,N,O]$  con trifenilfosfano —que contiene un metalomacrociclo compuesto por dieciséis átomos— conlleva un apilamiento de los anillos aromáticos carboxilados, tal como se tratará más adelante al analizar la estructura cristalina del derivado 2-clorosustituido **11p**.

Por motivos de baja solubilidad, sólo pudieron registrarse los espectros de  $^{13}C\{-^1H\}$  de los compuestos **10p–12p** (véase la **Tabla B.17** del Apéndice B). Entre los rasgos comunes más relevantes se encuentra el doblete del carbono CH<sup>7</sup>=N (172–174 ppm,  $^3J_{CP} \approx 4$  Hz) y la señal singulete del grupo COO<sup>12</sup> (a 171 ppm). El efecto de la coordinación del trifenilfosfano al átomo de paladio puede observarse también en la multiplicidad de los carbonos C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> y C<sup>3</sup>. Sus desplazamientos químicos, así como las constantes  $J_{CP}$  de los átomos de carbono del ligando PPh<sub>3</sub>, están en consonancia con los datos bibliográficos.<sup>[95,122–124]</sup>

Los espectros de RMN de  $^{31}P\{-^1H\}$  de los compuestos **10p–14p** conducen a una señal singulete comprendida en el intervalo 38,7–41,2 ppm (**Tabla B.17** del Apéndice B). Este resultado es coherente con los valores descritos en la bibliografía para *orto*-paladaciclos de 5 eslabones que poseen una molécula de PPh<sub>3</sub> situada en *trans* al nitrógeno enlazado al centro metálico.<sup>[97,122,124–126]</sup>

La caracterización de los derivados de la imina funcionalizada con el grupo éster (**16**) se analizará aparte, puesto que muestran un comportamiento distinto a los complejos

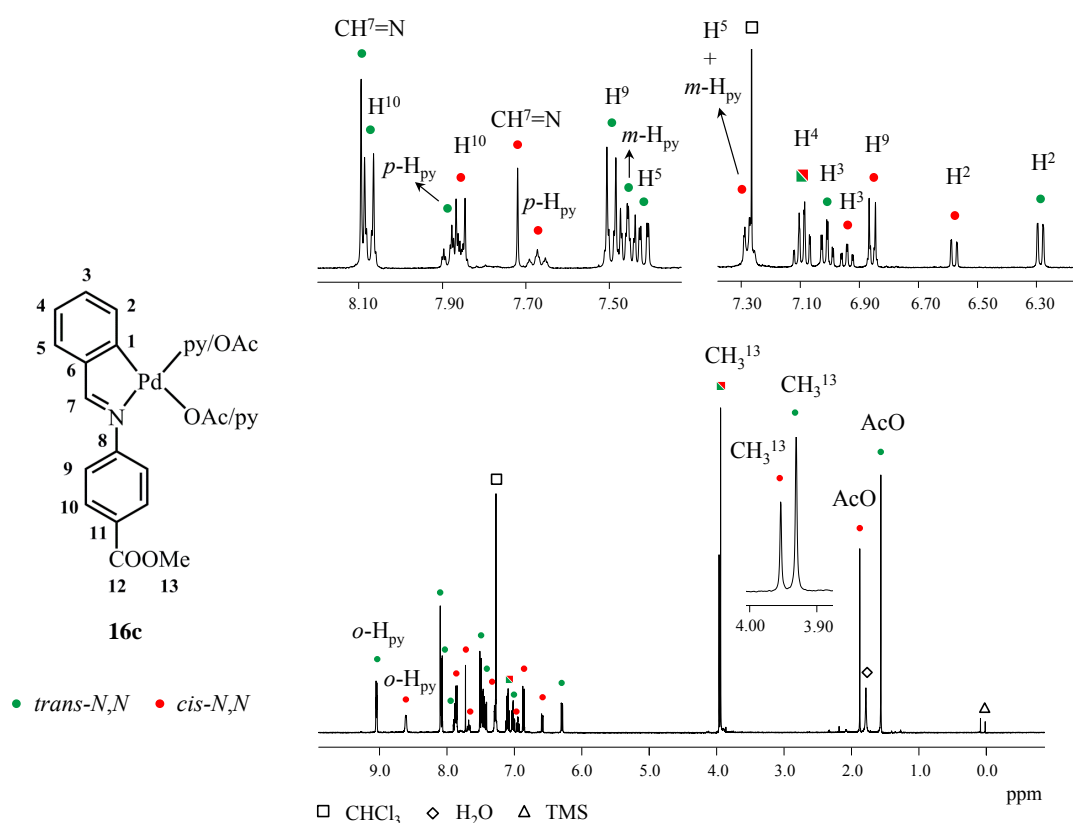
ciclopaladados recién comentados. En primer lugar, y a diferencia de los complejos puente **10a–14a**, los compuestos **16a** y **16b** son solubles en cloroformo, así como en la mayoría de los disolventes orgánicos convencionales (aunque el complejo puente cloruro **16b** lo es en menor medida). El espectro de RMN de  $^1H$  de la especie *orto*-ciclopaladada **16a** exhibe un único sistema de señales. La disposición *transoide* de la molécula se deduce de la equivalencia de los protones metílicos de los grupos acetato. Como cabe esperar, el protón  $CH^7=N$  resuena a frecuencias menores que su análogo en la imina **16**, tal como ocurre en los derivados endocíclicos descritos en la bibliografía.<sup>[127–129]</sup> En lo que respecta a su caracterización por RMN de  $^{13}C-\{^1H\}$ , los datos concuerdan con los resultados obtenidos a partir del espectro de protón. Destacan sobre todo los desplazamientos químicos de los átomos de carbono  $CH^7=N$ ,  $C^1$  y  $C^6$ , que experimentan un desapantallamiento significativo respecto a las señales pertinentes en la imina libre **16** ( $|\Delta\delta| = 18,9$  ppm; 26,6 ppm; y 9,6 ppm, respectivamente). Los datos relacionados pueden consultarse en la **Tabla B.18** y **B.19** del Apéndice B.

Por otro lado, el espectro de RMN de  $^1H$  en cloroformo-*d* del compuesto puente cloruro **16b** se caracteriza por presentar señales anchas, que pueden ser debidas a un equilibrio entre los estereoisómeros *cis* y *trans*. La solubilidad del complejo **16b** en cloroformo no fue suficiente como para registrar un buen espectro de carbono-13.

En lo concerniente a los derivados que presentan una molécula de piridina en la esfera de coordinación del metal (**16c** y **16d**), en el apartado anterior ya se comentó la diferente composición de las muestras según se hayan aislado los productos o se hayan preparado y caracterizado *in situ*. A continuación se adjunta el espectro de RMN de  $^1H$  en cloroformo deuterado del complejo ciclopaladado **16c** una vez aislado (**Figura 5.7**). La duplicidad e integración de cada una de las señales muestra inequívocamente la coexistencia de dos isómeros (*trans-N,N* y *cis-N,N*),\* cuya completa asignación ha sido posible gracias a la obtención de los espectros COSY  $^1H-^1H$  y NOESY  $^1H-^1H$ . En primera instancia puede observarse que el desplazamiento químico de la señal debida al protón adyacente al carbono metalado ( $H^2$ ) es 0,3 ppm menor en el estereoisómero mayoritario (véase la **Tabla B.18** del Apéndice B). Teniendo en cuenta la anisotropía magnética del anillo piridínico, se espera que el mayor apantallamiento del protón  $H^2$  tenga lugar en el isómero *trans-N,N*. Nótese, sin embargo, que la señal del protón

---

\* En proporción 1:0,75.



**Figura 5.7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del complejo ciclopaladado **16c** una vez aislado, que revela la coexistencia de los estereoisómeros *trans-N,N* (●) y *cis-N,N* (●) en una proporción relativa de 1:0,75 (14% *e. d.*).

análogo en el isómero *cis-N,N* también se encuentra apantallada, aunque en menos medida ( $\delta_{\text{H}^2} = 6,58$  ppm). En este caso, este efecto podría atribuirse a la anisotropía magnética del carbonilo del ligando acetato terminal.

A grandes rasgos, puede observarse que los protones *orto* y *meta* de la piridina se encuentran más apantallados en el isómero *cis-N,N* (ca. 0,20–0,45 ppm), debido a la proximidad del sustituyente aromático del nitrógeno imínico.<sup>[105]</sup> Si se analizan los desplazamientos químicos, puede verse que en el estereoisómero *trans-N,N* la totalidad de los protones de la piridina muestran un claro desapantallamiento en relación con sus análogos en la piridina libre,\* de acuerdo con la coordinación al átomo de paladio. No

\* Desplazamientos químicos (en ppm) de los protones de la piridina (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  
 a) Piridina libre: 8,63–8,61 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>); 7,68 (*tt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7,7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,8$  Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>); 7,30–7,27 (*m*, 2 H, *m*-H<sub>py</sub>). b) Complejo **16c** (*trans-N,N*): 9,05–9,03 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>); 7,88 (*tt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7,6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,6$  Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>); 7,47–7,44 (*m*, 2 H, *m*-H<sub>py</sub>). c) Complejo **16c** (*cis-N,N*): 8,60 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>); 7,67 (*tt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,7$  Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>); 7,29–7,26 (*m*, 2 H, *m*-H<sub>py</sub>).

obstante, la cercanía de una entidad aromática al anillo piridínico del isómero *cis-N,N* contrarresta el efecto de la coordinación al metal.

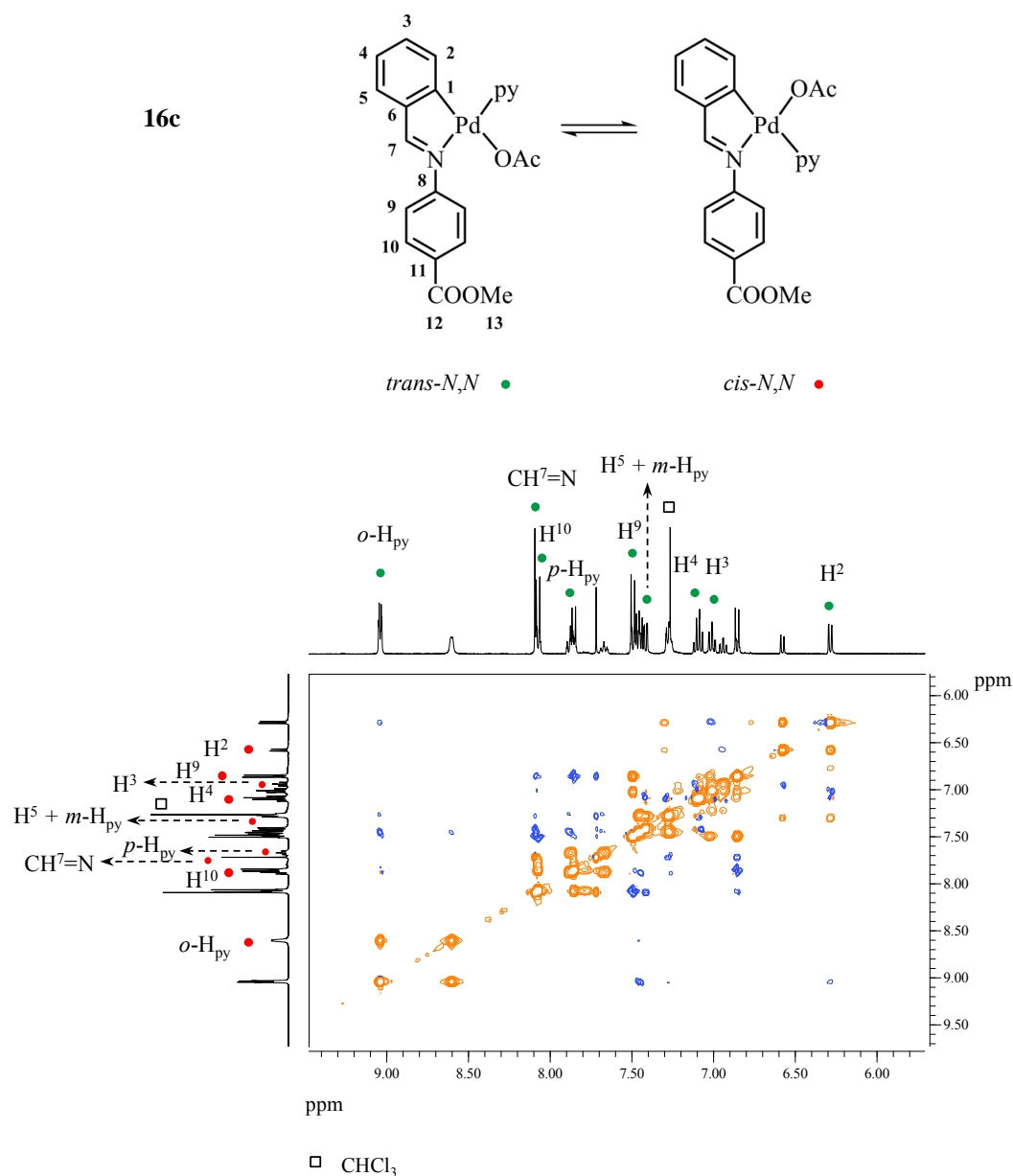
Tal como recoge la **Tabla B.18** del Apéndice B, es destacable a su vez la diferencia de desplazamiento de la señal  $H^9$  ( $|\Delta\delta| = 0,63$  ppm). En efecto, la señal situada a campos más altos (a 6,86 ppm) corresponde al isómero *cis-N,N* —a raíz del apantallamiento que provoca el anillo piridínico—, mientras que el isómero *trans-N,N* muestra esta misma señal a 7,49 ppm. La misma tendencia puede observarse en el espectro de **16c** registrado en acetona deuterada.

Si bien el espectro de protón del complejo **16c** muestra señales definidas en los dos sistemas a temperatura ambiente, el espectro NOESY  $^1H-^1H$  —cuyos tiempos de medida son más largos— revela que realmente existe un equilibrio lento entre los estereoisómeros *trans-N,N* y *cis-N,N*. Tal como se observa en la **Figura 5.8**, la totalidad de los protones de un isómero presenta una señal de intercambio —es decir, del mismo signo que los picos diagonales— con su protón análogo en el otro isómero.

La obtención del espectro NOESY  $^1H-^1H$  también ha servido para detectar la presencia de dos sistemas muy minoritarios, prácticamente imperceptibles en el espectro de protón convencional. Puede verse que algunos protones (como  $H^2$ ,  $H^3$  o  $H^9$ ) presentan alguna señal de intercambio adicional, que relaciona el isómero *trans-N,N* o *cis-N,N* con una nueva especie, supuestamente un intermedio del proceso de isomerización.

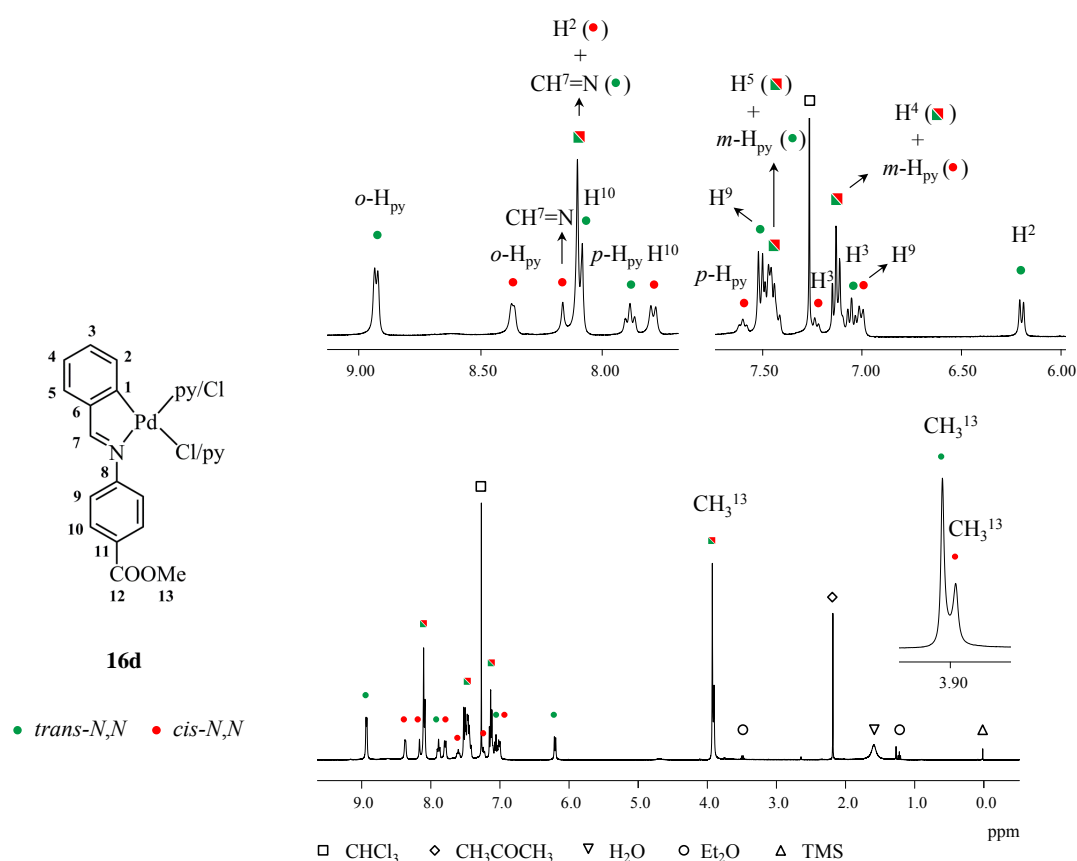
El espectro NOESY  $^1H-^1H$  del complejo **16c** ratifica la asignación del sistema mayoritario como el isómero *trans-N,N*, al presentar éste una señal de correlación entre el protón adyacente al carbono metalado ( $H^2$ ) y los protones *orto* de la piridina.

En lo que respecta a la caracterización del complejo **16d** por RMN de  $^1H$  en cloroformo-*d*, y de manera análoga al compuesto **16c**, la duplicidad de cada señal indica la coexistencia de ambos estereoisómeros (esta vez en proporción 1:0,50). Aunque el espectro presente diversas señales solapadas (**Figura 5.9**), ha podido asignarse inequívocamente mediante experimentos bidimensionales. La característica más llamativa del espectro es la posición de la señal del protón  $H^2$  para uno y otro sistema (véase la **Tabla B.18** del Apéndice B). El isómero *trans-N,N* —mayoritario— presenta esta señal a 6,20 ppm, en consonancia con el desplazamiento esperado para un protón apantallado por una entidad aromática. Sorpresivamente, la diferencia del desplazamiento químico respecto a su análogo en el isómero *cis-N,N* es de 1,89 ppm (en el isómero *cis-N,N* la señal  $H^2$  se centra a 8,09 ppm). Este desapantallamiento de *ca.* 2 ppm ha de indicar la presencia de un enlace de hidrógeno no convencional en el isómero



**Figura 5.8.** Vista parcial del espectro NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del compuesto **16c**. Obsérvense las señales de intercambio entre protones de la misma naturaleza de uno y otro estereoisómero.

*cis-N,N*, que se establece —forzado por la misma geometría del complejo— entre el protón H<sup>2</sup>, adyacente al carbono metalado, y el átomo de cloro, dispuesto en *cis* respecto a este último.

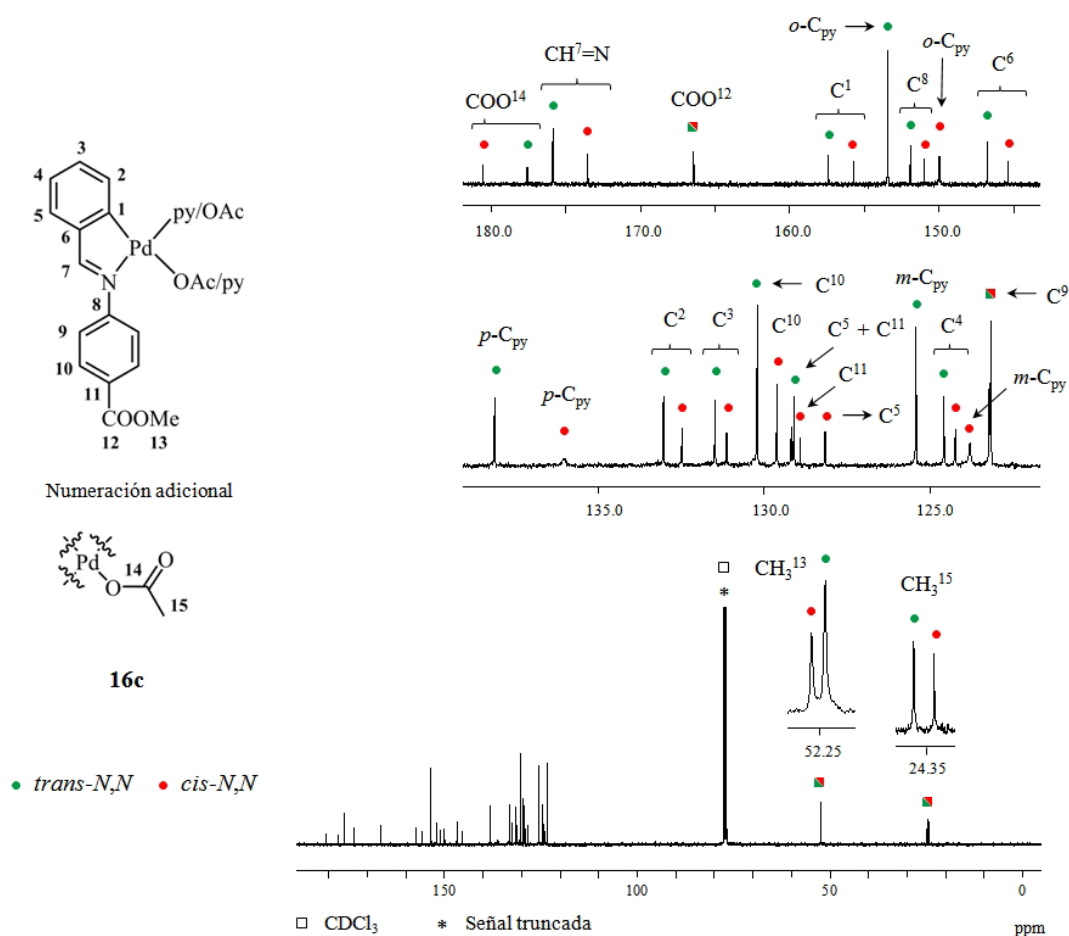


**Figura 5.9.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K) del complejo ciclopaladado **16d** una vez aislado, que revela la coexistencia de los estereoisómeros *trans*- $N,N$  (●) y *cis*- $N,N$  (●) en una proporción relativa de 1:0,50 (33 % *e. d.*). (La ampliación de la zona alifática no guarda la misma escala que las ampliaciones de la zona aromática.)

En cuanto a la posición de los protones del ligando piridina en uno y otro estereoisómero, éstos muestran el mismo comportamiento comentado anteriormente para el complejo **16c**.

Asimismo, cabe mencionar que el espectro NOESY  $^1H$ - $^1H$  del complejo **16d**, en cloroformo y a temperatura ambiente, condujo a los mismos resultados observados en el espectro NOESY  $^1H$ - $^1H$  del complejo **16c**. Nuevamente, se detectan señales de intercambio entre los protones de la misma naturaleza de uno y otro isómero, lo que prueba la existencia de un equilibrio entre ambas especies.

En consonancia con la caracterización por RMN de protón, los espectros de  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  en cloroformo deuterado de los complejos **16c** y **16d**, asignados mediante experimentos bidimensionales de heterocorrelación  $^1H$ - $^{13}C$  (HSQC y HMBC), muestran dos sistemas de señales. A modo de ejemplo, en la **Figura 5.10** se ilustra el espectro de carbono-13



**Figura 5.10.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del complejo ciclopladado **16c** una vez aislado, que revela la coexistencia de los estereoisómeros *trans-N,N* (●) y *cis-N,N* (●). (Las ampliaciones de la zona alifática no guardan la misma escala que las ampliaciones de la zona aromática.)

del compuesto ciclopladado **16c**. Los espectros de ambos complejos siguen las mismas pautas que los derivados ciclopladados hasta ahora comentados. Como puede extraerse de los datos de la **Tabla B.19** del Apéndice B, la prevalencia del enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{N})$  se pone de manifiesto al observarse un desplazamiento de la señal del carbono imínico hacia campos bajos en relación con su posición en el espectro del ligando libre ( $|\Delta\delta| \approx 12\text{--}15$  ppm). La coordinación del carbono  $\text{C}^1$  al centro metálico es evidente tras comparar su desplazamiento químico con el de su análogo en la base de Schiff **16** ( $|\Delta\delta| \approx 26\text{--}30$  ppm). Por otro lado, se observan otras señales características como la de los grupos  $\text{COO}^{12}$  y  $\text{COO}^{14}$  [ca. 166 ppm para el éster aromático (en **16c** y **16d**), y entre 177–181 ppm para el ligando acetato terminal (en **16c**)]. La diferencia de desplazamiento de los grupos metilo  $\text{CH}_3^{13}$  y  $\text{CH}_3^{15}$  (de aproximadamente 30 ppm) se debe a que el grupo  $\text{CH}_3^{13}$  está unido a

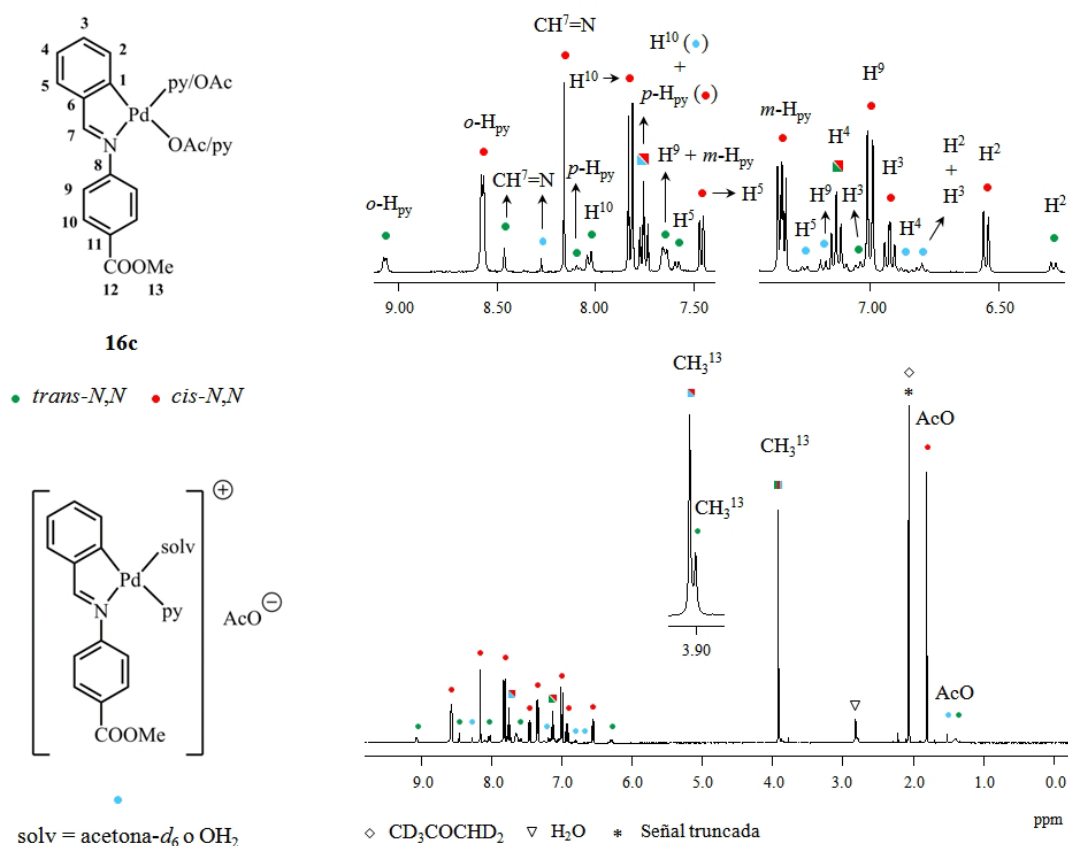
un átomo de oxígeno, mientras que el grupo  $CH_3^{15}$  se encuentra unido a un átomo de carbono, valores que concuerdan con los datos bibliográficos.<sup>[66]</sup>

Una vez comentada la caracterización de los complejos **16c** y **16d** en cloroformo deuterado, se analizarán los espectros en acetona- $d_6$  y en  $D_2O$  con piridina- $d_5$ . Como ya se adelantó en el Apartado 5.3.1, la proporción relativa de los estereoisómeros de **16c** cambia sustancialmente de 1:0,75 (en cloroformo- $d$ ) a 0,21:1 (en acetona- $d_6$ ). La identificación de los dos estereoisómeros se realiza fácilmente por comparación de los protones  $H^2$ ,  $H^9$  y  $H^{10}$ , pues la molécula de piridina apantalla la señal del protón  $H^2$  en el isómero *trans-N,N*, mientras que en el isómero *cis-N,N* apantalla las señales de los protones  $H^9$  y  $H^{10}$  (véase la **Tabla B.18** del Apéndice B). En el espectro de acetona- $d_6$  aparece además una tercera especie que se ha asignado al complejo iónico *cis-N,N*- $[Pd(C^{\wedge}N)(py)(solv)](OAc)$  {solv = acetona- $d_6$  o  $OH_2$ }. En la **Figura 5.11** se presenta el espectro de protón del complejo **16c** en acetona deuterada, donde se observa a la especie *cis-N,N* como isómero mayoritario (cf. **Figura 5.7**).

En lo que respecta a la caracterización de los complejos **16c** y **16d** en disolución acuosa, como ya se comentó en el apartado anterior, estos compuestos se disuelven en agua en presencia de un exceso de piridina por formación de la sal de fórmula *cis*- $[Pd(C^{\wedge}N)(py-d_5)_2]X$  { $X = OAc$  (**16q**),  $Cl$  (**16r**)}. En ambos espectros también aparecen productos de descomposición procedentes de la hidrólisis de la función imina (concretamente, el correspondiente aldehído metalado y la anilina libre). La propuesta estructural para los complejos **16q** y **16r** se realiza en base al análisis de los desplazamientos químicos de los protones  $H^2$ ,  $H^9$  y  $H^{10}$  con respecto a sus análogos en los isómeros *trans-N,N* y *cis-N,N* de los complejos **16c** y **16d** en los disolventes orgánicos. Tal como se observa en la **Tabla B.18** del Apéndice B, las nuevas especies etiquetadas como **16q** y **16r** presentan simultáneamente apantalladas las señales  $H^2$ ,  $H^9$  y  $H^{10}$ , lo que está de acuerdo con la presencia de un anillo piridínico tanto en las proximidades de  $H^2$  como de  $H^9$  y  $H^{10}$ . La **Figura 5.12** muestra el espectro de RMN de  $^1H$  en  $D_2O$  (y en exceso de piridina- $d_5$ ) del complejo iónico bis(piridina) **16q**, que coexiste con el aldehído metalado y la amina correspondientes en una proporción molar de 1:0,15:0,15.

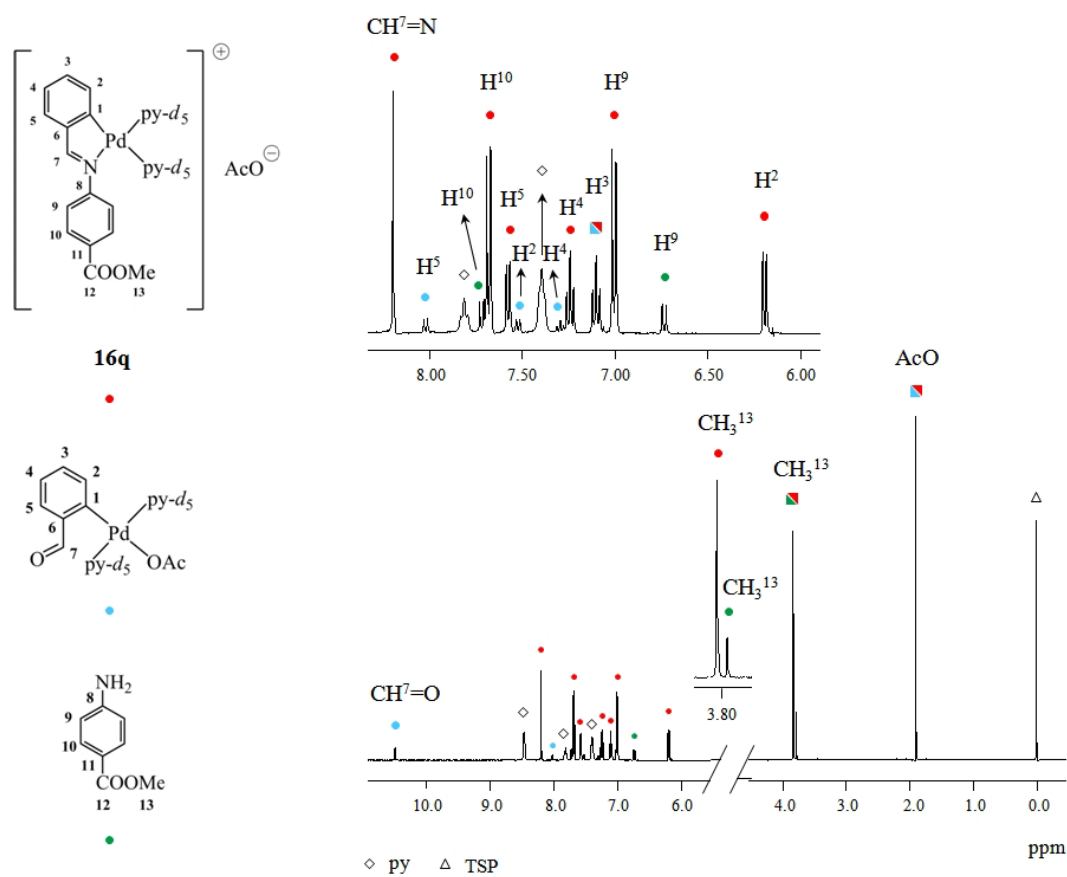
Finalmente, se caracterizaron los complejos **16e** y **16f** representados en la **Figura 5.4**. La multiplicidad de la señal  $CH^7=N$  y  $H^2$  en los análisis por RMN de protón constatan la





**Figura 5.11.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz, acetona- $d_6$ , 298 K) del complejo ciclopaladado **16c** una vez aislado, que revela la coexistencia de los estereoisómeros *trans-N,N* (●) y *cis-N,N* (●) (65% *e. d.*) y del complejo iónico *cis-N,N*- $[Pd(C^N)(py)(solv)](OAc)$  {solv = acetona- $d_6$  o  $OH_2$ } (●) en una proporción relativa de 0,21:1:0,12. Debido a la baja concentración de la especie *cis-N,N*- $[Pd(C^N)(py)(solv)](OAc)$  {solv = acetona- $d_6$  o  $OH_2$ } y al solapamiento con los sistemas mayoritarios, no han podido detectarse las señales de los protones *o*- $H_{py}$ , *m*- $H_{py}$  y *p*- $H_{py}$  del compuesto iónico. (Las ampliaciones no guardan la misma escala.)

coordinación del trifenilfosfano (**Tabla B.18** del Apéndice B). La posición del protón adyacente al carbono metalado ( $H^2$ ), así como la posición de la señal singlete registrada en el espectro de RMN de  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ , confirman la estereoquímica *trans-N,P* de los compuestos **16e** y **16f**. El desplazamiento químico del singlete observado en el espectro de fósforo-31, en torno a 40–43 ppm, se ajusta a los valores hallados en la bibliografía para compuestos similares.<sup>[95–97,99,100,123–125,130]</sup> En cuanto a la caracterización por RMN de  $^{13}C$ - $\{^1H\}$ , destaca principalmente el desdoblamiento de ciertas señales ( $CH^7=N$ ,  $C^2$  y  $C^3$ ) por acoplamiento entre el carbono-13 y el fósforo-31, cuyas constantes de acoplamiento se encuentran dentro de los valores esperados (véase la **Tabla B.19** del Apéndice B).<sup>[95,122–124]</sup>



**Figura 5.12.** Espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $D_2O + py-d_5$ , 298 K) de una muestra del complejo ciclopaladado **16c** una vez aislado, que revela la coexistencia del compuesto iónico *cis*- $[Pd(C^N)(py-d_5)_2](OAc)$  (**16q**, ●), del aldehído metalado correspondiente (●) y de la amina libre (●) en proporción molar 1:0,15:0,15.

### 5.3.2.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de los compuestos puente acetato **10a–14a** son poco informativos, puesto que la ausencia de los fragmentos catiónicos  $[M + H]^+$  o  $[M - AcO]^+$  impide confirmar la presencia de la especie dinuclear. Los picos observados son el resultado de una fragmentación mayor (sea empleando la técnica de MALDI o ESI), que da lugar al catión  $[M/2 - AcO]^+$  en forma libre (**10a** y **14a**), coordinado a la matriz  $\{[M/2 - AcO + DTH]^+$  (**10a** y **14a**), o bien asociado a una o dos moléculas de solvente  $\{[M/2 - AcO + CH_3CN]^+$  y  $[M/2 - AcO + 2 CH_3CN]^+$  (**11a–13a**)}. En todos los casos, la distribución isotópica concuerda con el perfil esperado.

Tal como recoge la **Tabla B.20** del Apéndice B, la señal más significativa de los complejos dinucleares quelato puente  $[C,N,O]$  con piridina (**10n–14n**) es la debida al

fragmento monopaladado  $[M/2 + H]^+$ , que constata la coordinación de la molécula de piridina.

En cuanto a las especies zwitteriónicas **10o–14o**, se han obtenido los espectros ESI(+) de una solución del correspondiente complejo puente acetato en cloroformo y en presencia de un exceso de piridina. La detección del fragmento  $[M + H]^+$  apoya la estructura propuesta para estos complejos, con dos moléculas de piridina coordinadas al átomo de paladio. Otra señal característica de estos espectros es la del catión  $[M - py + H]^+$ . Ante la posibilidad de que las especies zwitteriónicas **10o–14o** pudieran estar en equilibrio con otras especies ciclopaladadas, estas muestras en cloroformo se sometieron también a una ionización por electropulverización en modo negativo {ESI(-)} y MALDI (+/-), pero en ningún caso se detectó algún fragmento ciclometalado que conjuntamente presentara, por ejemplo, un ligando acetato y una molécula de piridina en la esfera de coordinación del metal.

Por otro lado, los espectros de masas (ESI y MALDI) de los complejos dinucleares quelato puente  $[C,N,O]$  con trifenilfosfano (**10p–14p**) mostraron los fragmentos dipaladados  $[M + H]^+$  (**11p**) y  $[M - PPh_3 + H]^+$  (**10p** y **12p–14p**). Asimismo, se observan otras señales de mayor fragmentación, que se recogen en la **Tabla B.20** del Apéndice B.

En lo concerniente a los análisis por espectrometría de masas de la familia **16**, se recurrió a la ionización por desorción con láser en ausencia de matriz (LDI) para los complejos **16a**, **16b** y **16e**. Los derivados **16a** y **16b** condujeron al fragmento monopositivo que resulta de la pérdida de una molécula de ligando puente  $\{[M - X]^+$ , donde  $X = \text{AcO}$  (**16a**),  $\text{Cl}$  (**16b**) $\}$ , mientras que el pico más significativo del espectro de masas del compuesto **16e** se asigna al catión  $[M - \text{AcO}]^+$ .

Los espectros MALDI(+) de los derivados **16c** y **16f** dieron constancia, respectivamente, de la coordinación de la piridina y del trifenilfosfano al centro metálico, al revelar los fragmentos  $[M - \text{AcO}]^+$  (**16c**) y  $[M - \text{Cl}]^+$  (**16f**).

En la caracterización del complejo **16d** por *electrospray* también se obtuvo el fragmento típico  $[M - \text{Cl}]^+$ , además de otros picos de carácter secundario ( $[2 M - \text{Cl}]^+$  y  $[2 M - \text{Cl} - \text{py}]^+$ ).

Las fragmentaciones más representativas de los derivados metalados de la familia **16** pueden consultarse en la **Tabla B.21** del Apéndice B.

### 5.3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

Tal como se comentó en los capítulos anteriores, los derivados ciclometalados presentan la banda atribuible a la vibración de tensión del enlace C=N ligeramente desplazada hacia energías menores en relación con la imina de partida correspondiente. Para algunos de estos complejos, sin embargo, esta banda se encuentra enmascarada (principalmente por la vibración de tensión asimétrica del grupo carboxilato —en algunos compuestos puente acetato—, o bien por la vibración de estiramiento del enlace C=O —en algunos complejos «n» y «p»).

En la **Tabla 5.3** se recogen las bandas más representativas de los espectros de infrarrojo de los complejos ciclopaladados tratados en este capítulo. En primer lugar, y ateniéndose a los datos bibliográficos,<sup>[131,132]</sup> la diferencia de frecuencias entre las bandas debidas a la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo acetato en los complejos **10a–14a** y **16a** está de acuerdo con una coordinación  $\mu$ -acetato- $\kappa O:\kappa O'$ . Asimismo, los compuestos **10a–14a** exhiben una banda intensa en torno a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de estiramiento del enlace C=O perteneciente a la función carboxílica. En su lugar, el complejo **16a** —así como el resto de los derivados ciclopaladados de esta familia— presenta la absorción debida al estiramiento del enlace C=O del grupo éster y otras dos absorciones a menor número de onda que se atribuyen al estiramiento simétrico y asimétrico de la unidad C–C–O (**Tabla B.22** del Apéndice B).

En este punto, es interesante comparar los datos obtenidos para los compuestos puente acetato con aquellos de los complejos ciclopaladados **10n–14n** y **10p–14p**. La ausencia de una banda intensa a *ca.*  $1700\text{ cm}^{-1}$  proporciona información crucial sobre el modo de coordinación de la imina metalada, respaldada por la posición de las bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace C=O ( $1567\text{--}1604\text{ cm}^{-1}$ ) y del enlace C–O ( $1348\text{--}1384\text{ cm}^{-1}$ ). La diferencia de frecuencias entre estas dos absorciones, que se encuentra entre  $218\text{--}238\text{ cm}^{-1}$ , certifica la coordinación unidentada del grupo COO.<sup>[131,132]</sup> Por consiguiente, se propone que en los complejos **10n–14n** y **10p–14p** la imina metalada actúa como ligando dianiónico quelato puente  $[C,N,O]$ .

Por otra parte, los espectros de infrarrojo de los complejos con trifenilfosfano **10p–14p**, **16e** y **16f** muestran una banda intensa en torno a  $1096\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna, de acuerdo con la notación de Whiffen,<sup>[133]</sup> al modo  $q$  de las vibraciones sensibles a X. Asimismo, cabe añadir que la forma singular que presentan las bandas  $\gamma$  (localizadas dentro del

**Tabla 5.3.** Frecuencias seleccionadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros de infrarrojo de los compuestos *orto*-ciclopaladados derivados de las iminas de partida **10–14**. Todos los espectros se han registrado en pastilla de KBr ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ).

|                            | <b>10a</b> <sup>a</sup> | <b>11a</b> <sup>a</sup> | <b>12a</b> <sup>a</sup> | <b>13a</b> <sup>a</sup> | <b>14a</b> <sup>a</sup> |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\bar{\nu}(\text{CO-OH})$  | 1700                    | 1700                    | 1711                    | 1719                    | 1684                    |
| $\bar{\nu}(\text{C=N})$    | 1609                    | <i>b</i>                | 1609                    | <i>b</i>                | 1612                    |
| $\bar{\nu}(\text{COO})$    | 1570 <sup>c</sup>       | 1574 <sup>c</sup>       | 1584 <sup>c</sup>       | 1585 <sup>c</sup>       | 1571 <sup>c</sup>       |
|                            | 1412 <sup>d</sup>       | 1394 <sup>d</sup>       | 1410 <sup>d</sup>       | 1408 <sup>d</sup>       | 1436 <sup>d</sup>       |
| $\Delta\bar{\nu}^e$        | 158                     | 180                     | 174                     | 177                     | 135                     |
|                            | <b>10n</b>              | <b>11n</b>              | <b>12n</b>              | <b>13n</b>              | <b>14n</b>              |
| $\bar{\nu}(\text{C=N})$    | 1609                    | <i>b</i>                | <i>b</i>                | 1607                    | <i>b</i>                |
| $\bar{\nu}(\text{C=O})$    | 1597                    | 1604                    | 1597                    | 1598                    | 1567                    |
| $\bar{\nu}(\text{C-O})$    | 1369                    | 1384                    | 1370                    | 1366                    | 1348                    |
| $\Delta\bar{\nu}^f$        | 228                     | 220                     | 227                     | 232                     | 219                     |
|                            | <b>10p</b>              | <b>11p</b>              | <b>12p</b>              | <b>13p</b>              | <b>14p</b>              |
| $\bar{\nu}(\text{C=N})$    | 1618                    | <i>b</i>                | <i>b</i>                | 1617                    | <i>b</i>                |
| $\bar{\nu}(\text{C=O})$    | 1599                    | 1603                    | 1597                    | 1597                    | 1569                    |
| $\bar{\nu}(\text{C-O})$    | 1361                    | 1366                    | 1360                    | 1370                    | 1351                    |
| $\Delta\bar{\nu}^f$        | 238                     | 237                     | 237                     | 227                     | 218                     |
| $q$ , sens. X <sup>g</sup> | 1097                    | 1098                    | 1096                    | 1097                    | 1096                    |
| $y$ , sens. X <sup>h</sup> | 534                     | 534                     | 534                     | 535                     | 532                     |
|                            | 514                     | 512                     | 514                     | 514                     | 520                     |
|                            | 498                     | 496                     | 496                     | 494                     | 495                     |

<sup>a</sup> El espectro de IR presenta varias bandas adicionales en el rango  $2500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  debidas a la vibración de tensión del enlace O-H. <sup>b</sup> Banda enmascarada. <sup>c</sup> Vibración de tensión asimétrica. <sup>d</sup> Vibración de tensión simétrica. <sup>e</sup> Diferencia entre  $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})$  y  $\bar{\nu}_s(\text{COO})$ . <sup>f</sup> Diferencia entre  $\bar{\nu}(\text{C=O})$  y  $\bar{\nu}(\text{C-O})$ . <sup>g</sup> Modo  $q$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>h</sup> Modo  $y$  de las vibraciones sensibles a X.

intervalo 494–535 cm<sup>-1</sup>) sugiere la existencia de un único ligando PPh<sub>3</sub> enlazado a cada metal.<sup>[134,135]</sup> Sobre la naturaleza de las vibraciones sensibles a X y la incidencia en el desplazamiento de los modos *q* e *y* al coordinarse el trifenilfosfano al átomo de paladio(II) ya se habló en detalle en el Capítulo 3.

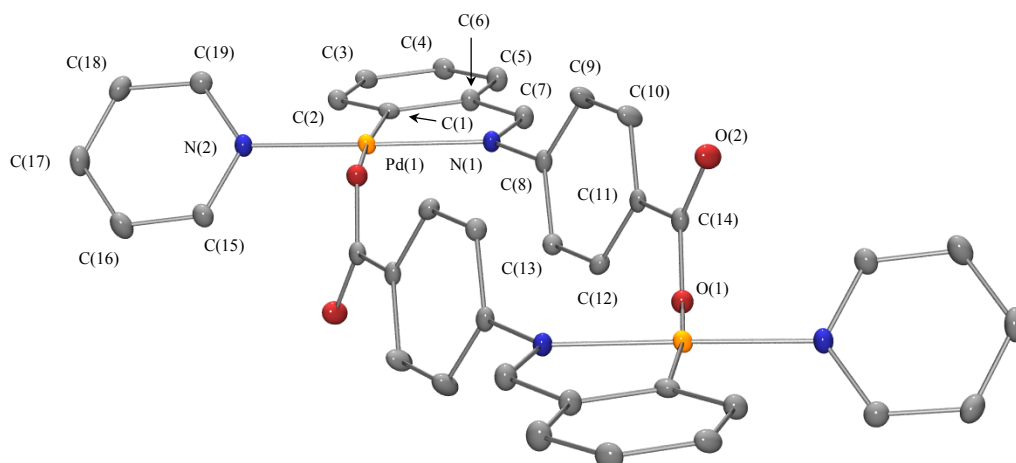
#### **5.3.2.4. Análisis elemental**

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los derivados ciclopaladados tratados en el presente capítulo están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

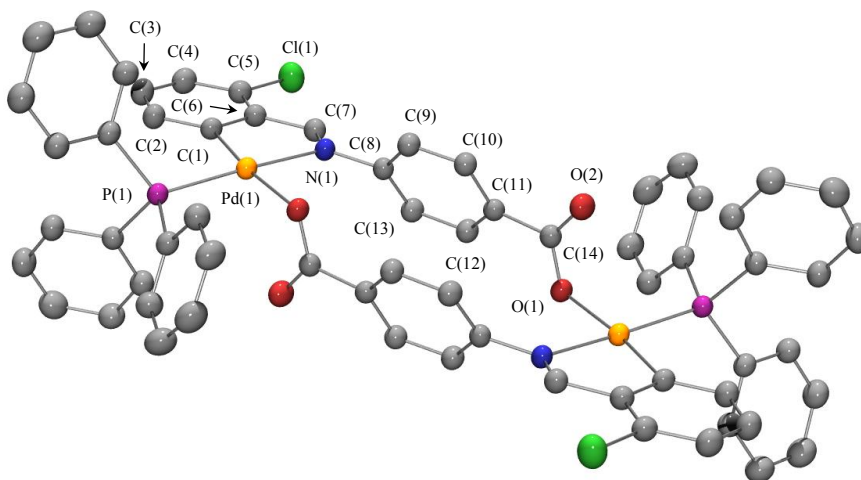
#### **5.3.2.5. Difracción de rayos X**

A continuación se comentarán las estructuras cristalinas de los aductos **10n**·2(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH), **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O), **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) y **16b**, resueltas por difracción de rayos X de monocristal. Los diagramas ORTEP correspondientes se representan en las **Figuras 5.13–5.18**. Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento se recogen en las **Tablas A.10–A.15** del Apéndice A, mientras que las distancias de enlace y los ángulos más representativos se exponen en la **Tabla B.23** del Apéndice B. Cabe decir que algunas de las moléculas de disolvente de las estructuras cristalinas se encuentran desordenadas. En el aducto **10n**·2(CDCl<sub>3</sub>) ambas moléculas de cloroformo deuterado presentan desorden (con un factor de ocupación del 85 % y 15 %), así como un átomo de cloro de dos de las moléculas de CDCl<sub>3</sub> del aducto **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>) (que presenta dos posiciones ocupadas al 50 %). Por su parte, el complejo **12a**, que cristaliza con cuatro moléculas de ácido acético en su red cristalina, presenta dos moléculas de disolvente ordenadas y dos desordenadas.

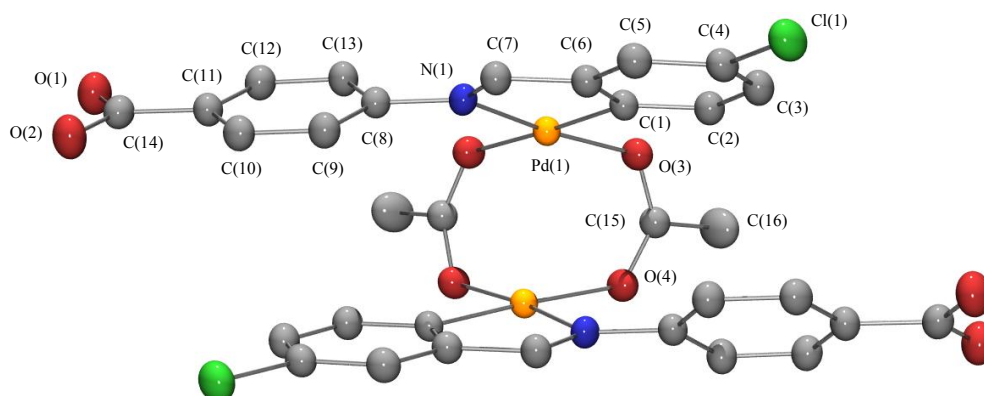
Como ya se anticipó en el Apartado 5.3.1, la peculiaridad de los complejos dinucleares **10n**, **11p** y **13n** radica en la coordinación quelato puente del ligando dianiónico [C,N,O]. Los análisis por DRX determinaron que, en los tres casos, la imina forma un quelato [C,N] con un átomo de paladio —en un entorno plano-cuadrado— y se une a un segundo átomo de paladio a través del oxígeno del grupo carboxilo, que ha sufrido una desprotonación. De esta manera, la esfera de coordinación del centro metálico la componen el carbono metalado, el nitrógeno imínico, un átomo de oxígeno y, o bien un átomo de nitrógeno piridínico (en **10n** y **13n**) o un átomo de fósforo (en **11p**). En



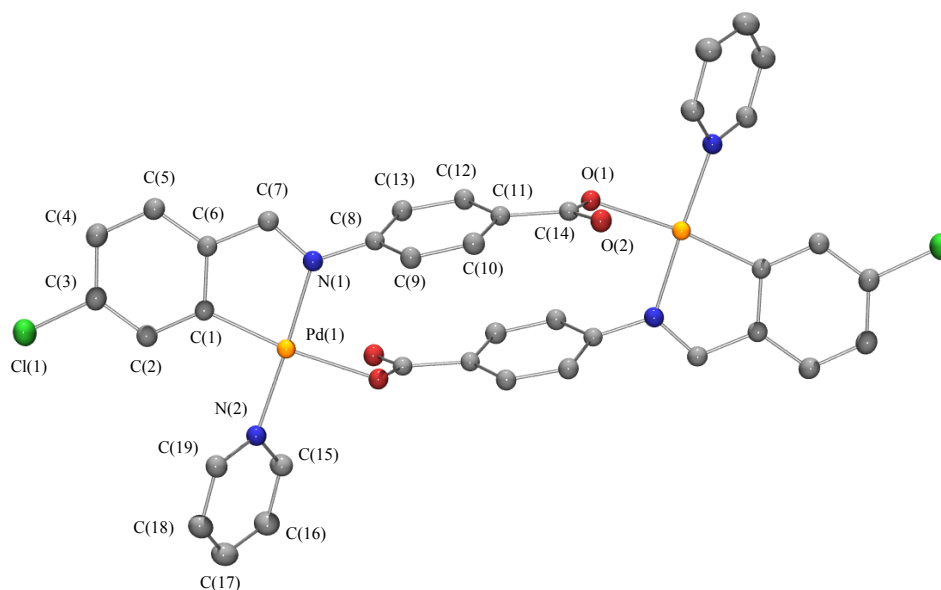
**Figura 5.13.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\}\{\text{py-}d_5\})_2]$  (**10n**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.



**Figura 5.14.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-2-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\}\{\text{PPh}_3\})_2]$  (**11p**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente, la numeración de los átomos de carbono de los grupos fenilo del ligando  $\text{PPh}_3$  y la numeración de los átomos generados por simetría.

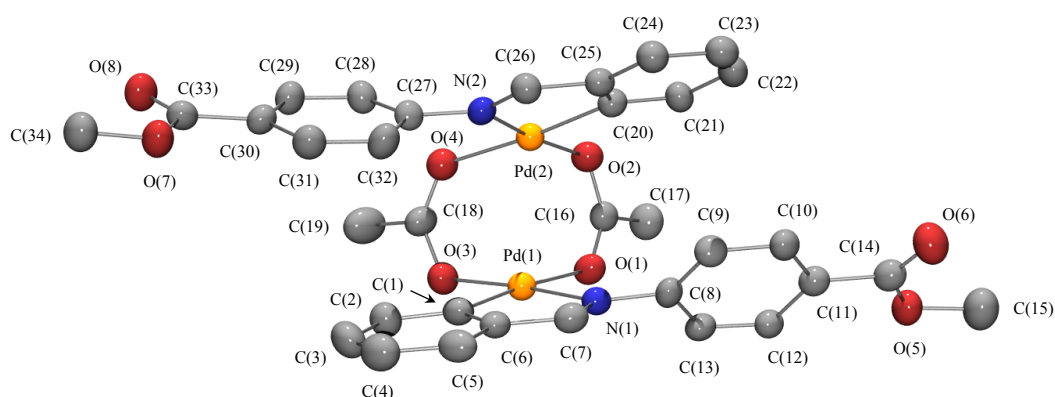


**Figura 5.15.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(Pd\{3-ClC_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COOH)-\kappa C, \kappa N\}\{\mu-O_2CMe\})_2]$  (**12a**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.

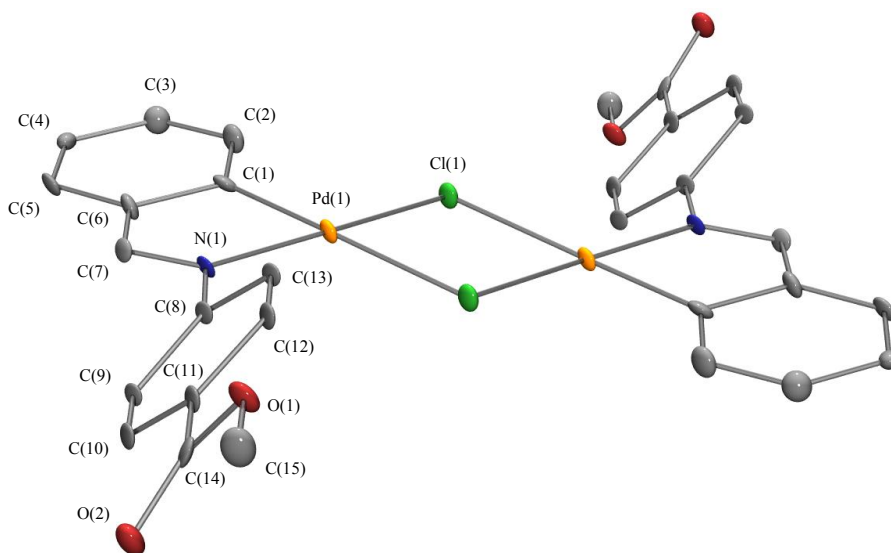


**Figura 5.16.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(Pd\{\mu-4-ClC_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COO)-\kappa C, \kappa N; \kappa O\}\{py-d_5\})_2]$  (**13n**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y deuterio, las moléculas de disolvente y la numeración de los átomos generados por simetría.





**Figura 5.17.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-COOMe})-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$  (**16a**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente.



**Figura 5.18.** Diagrama ORTEP del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-COOMe})-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-Cl}\})_2]$  (**16b**) con la numeración de los átomos. Los elipsoides de agitación térmica se representan al 30 % del nivel de probabilidad. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y la numeración de los átomos generados por simetría.

consonancia con los datos de RMN, se observa la disposición *cis* de la molécula de piridina-*d*<sub>5</sub> (en **10n** y **13n**) y del ligando trifenilfosfano (en **11p**) en relación con el carbono paladado. La participación de la imina metalada como ligando puente entre dos átomos de paladio conlleva la formación de un macrociclo de 16 miembros, lo que confiere una mayor rigidez al sistema. Por otro lado, las distancias de enlace de la esfera

de coordinación del paladio se corresponden con los valores típicos registrados en la bibliografía para otros compuestos ciclopaladados (véase la **Tabla B.23** del Apéndice B).<sup>[75,113,136,137]</sup> Los datos cristalográficos revelan la práctica planaridad de los metalaciclos de cinco eslabones, como se desprende de la suma de los ángulos internos del anillo quelatado (cerca a 540 °).<sup>[138]</sup>

En los complejos **10n** y **13n**, el ángulo interplanar descrito por la molécula de piridina y el paladaciclo de cinco eslabones es de 54,21 (15) ° [**10n**] y 54,90 (13) ° [**13n**]. Estos valores están por debajo del rango observado para los complejos ciclopaladados con piridina tratados en el Capítulo 4 (cuyos ángulos interplanares se situaban entre 60–90 °). Esta diferencia puede deberse a la proximidad del átomo de oxígeno O(2) del grupo carboxilato a uno de los átomos de deuterio *orto* de la piridina, que ocasiona la formación de un enlace de hidrógeno no convencional —relativamente corto— entre C(15)–D(15)···O(2) [2,30 Å (**10n**) y 2,50 Å (**13n**)].

Asimismo, es interesante resaltar la inclinación del anillo procedente de la anilina [C(8)→C(13)] con respecto al plano generado por el paladaciclo Pd(1), C(1), C(6), C(7) y N(1) [ángulos diedros: 73,28 (15) ° (**10n**); 62,95 (12) ° (**11p**) y 71,03 (10) ° (**13n**)].

Como se aprecia en las **Figuras 5.13, 5.14 y 5.16**, los dos anillos C(8)→C(13) de los complejos dinucleares **10n**, **11p** y **13n** quedan encarados el uno sobre el otro, lo que resulta en una interacción  $\pi$ - $\pi$  intramolecular. Las interacciones de esta índole se consideran fuertes si presentan una distancia entre centroides menor de 3,8 Å, un ángulo de deslizamiento inferior a 25 ° y un desplazamiento vertical por debajo de 1,5 Å (véase el Apartado 3.3.2.5 del Capítulo 3 para más detalles).<sup>[139–141]</sup> Los complejos **11p** y **13n** presentan estos parámetros dentro de los valores aceptados para un apilamiento  $\pi$  de carácter fuerte; mientras que el compuesto ciclopaladado **10n**, aunque supera ligeramente la distancia centroide···centroide [3,984 (3) Å], muestra un marcado desplazamiento de una unidad aromática respecto a la otra ( $\beta = 34,5$  ° y  $d_{\text{dSplz. vert.}} = 2,25$  Å). Anteriormente en este capítulo se hizo mención de que este apilamiento  $\pi$  incide en los desplazamientos químicos de los protones aromáticos  $H^{10,*}$  al estar éstos en las inmediaciones del sistema  $\pi$ . Si se comparan los desplazamientos químicos de los protones  $H^{10}$  en los complejos **10p–14p** frente a los de los compuestos zwitteriónicos

---

\* Adviértase que la numeración de los átomos empleada en la caracterización de RMN difiere forzosamente de la numeración utilizada en el diagrama ORTEP. Los átomos de hidrógeno etiquetados como  $H^{10}$  en RMN, químicamente equivalentes, se convierten en H(10) y H(12) en los análisis por DRX.

**10o–14o** (que carecen de esta interacción  $\pi$ ) puede verse que, en efecto, en el primer caso los protones  $H^{10}$  se apantallan entre 0,34–0,39 ppm. Analizando las estructuras cristalinas de **10n**, **11p** y **13n** puede entenderse también que los protones  $H^9$  [o  $H(9)$  y  $H(13)$ , según las etiquetas cristalográficas] de los complejos ciclopaladados **10p–14p** se apantallen apenas 0,12 ppm respecto a los compuestos zwitteriónicos, al estar estos protones situados en la periferia de la zona de solapamiento de los anillos aromáticos (véase, por ejemplo, la **Figura 5.16**).

Conforme a la bibliografía,<sup>[25,142,143]</sup> en el complejo **11p** también existe un enlace de hidrógeno no convencional de tipo  $C-H\cdots Cl$  entre el hidrógeno imínico y el átomo de cloro del fenilo paladado (2,76 Å), que se traduce en el desapantallamiento del protón metínico en el espectro de RMN de  $^1H$ . La distancia  $H\cdots Cl$  de este enlace de hidrógeno está comprendida dentro del intervalo aceptado para una interacción  $C-H\cdots Cl$  corta (2,57–2,94 Å).<sup>[144,145]</sup> Otras interacciones intramoleculares reseñables son los enlaces de hidrógeno no convencionales que establecen ambos átomos de oxígeno del grupo carboxilato con los hidrógenos aromáticos situados en posición *orto* [ $C(10)-H(10)\cdots O(2)$  y  $C(12)-H(12)\cdots O(1)$ ]. Estas interacciones presentan unas distancias  $d_{H\cdots O}$  dentro del intervalo 2,49–2,63 Å, lo que está de acuerdo con los valores bibliográficos.<sup>[145–147]</sup>

Por otro lado, los análisis por difracción de rayos X de los compuestos **12a**, **16a** y **16b** confirman las estructuras propuestas a partir de los estudios espectroscópicos, esto es, un complejo dimetálico con dos ligandos puente [OAc (**12a** y **16a**) o Cl (**16b**)] uniendo dos centros de paladio(II). La esfera de coordinación de cada átomo de paladio la completan el nitrógeno imínico y el carbono *orto* del anillo bencilideno, lo que supone la quelación de la *N*-bencilidenanilina de partida. De conformidad con la bibliografía, los complejos ciclopaladados puente acetato (**12a** y **16a**) presentan una estructura plegada (o de «libro abierto») y disposición *trans*,<sup>[25,148–157]</sup> donde los grupos carboxilato  $\mu_{1,3}$  se disponen según la conformación *syn-syn*. En lo que respecta al compuesto *orto*-ciclopaladado puente cloruro **16b** puede destacarse que el anillo central compuesto por cuatro miembros,  $\{Pd_2(\mu-Cl)_2\}$ , es prácticamente coplanar a los planos que contienen los paladaciclos. Esta estructura plana es la más frecuente en los complejos dinucleares puente haluro de tipo  $[C,N]$ .<sup>[101,158]</sup> Con todo y con eso, existen algunos ejemplos en la bibliografía de compuestos ciclometalados  $[C,N]$  que exhiben un plegamiento a lo largo del eje  $Cl\cdots Cl$ ,<sup>[158,159]</sup> aunque son escasos.

A diferencia de **12a** y **16b**, el complejo **16a** presenta dos mitades cristalográficamente independientes.

En todos los casos, la geometría plano-cuadrada del átomo de paladio(II) está ligeramente distorsionada debido a la quelación. Los ángulos de mordedura de los complejos concuerdan con los valores esperados [**12a**: 81,34 (8) °; **16a**: 80,7 (2) ° y 81,0 (2) °; y **16b**: 81,6 (4) °].<sup>[118,129,160,161]</sup>

En el complejo puente cloruro (**16b**) la diferencia entre las distancias de enlace Pd–Cl *trans* al carbono [ $d_{Pd(1)-Cl(1)} = 2,464$  (3) Å] y *trans* al nitrógeno [ $d_{Pd(1)-Cl(1)} = 2,337$  (3) Å] está de acuerdo con la mayor influencia *trans* del átomo de carbono respecto al nitrógeno, tal como se ha observado en los análisis de DRX de otros compuestos ciclopaladados dinucleares con cloruros puente.<sup>[101,158,162]</sup> De la misma manera pueden justificarse las distancias de enlace Pd–O en los complejos puente acetato **12a** y **16a**, recogidas en la **Tabla B.23** del Apéndice B. Conforme a la mayor influencia *trans* que ejerce el carbono arílico en comparación con el nitrógeno imínico,<sup>[155,163]</sup> los enlaces Pd–O en posición *trans* al carbono metalado son perceptiblemente más largos que los enlaces Pd–O ubicados en *trans* al átomo de nitrógeno.

Cabe decir que la distancia entre los átomos de paladio en los compuestos puente acetato **12a** y **16a** es de 2,8883 (12) Å y 2,9175 (3) Å, respectivamente. Estos valores están en el límite superior aceptado para una interacción Pd···Pd en complejos organopaladados (2,5–3,0 Å).<sup>[164]</sup> Además, la geometría de los ligandos carboxilato incide en la existencia de una interacción intramolecular entre el sistema  $\pi$  de los anillos ciclopaladados. Sin embargo, el elevado valor del ángulo diedro que describen ambos planos [30,0 ° (**12a**) y 30,8 ° (**16a**)] permite intuir que el grado de solapamiento de los sistemas  $\pi$  será parcial.

Otro dato reseñable en las estructuras cristalinas de estos compuestos es la inclinación del anillo procedente de la anilina respecto al plano comprendido por el metalaciclo al que está unido. El ángulo interplanar entre el paladaciclo Pd(1), C(1), C(6), C(7) y N(1) y el anillo C(8)→C(13) es de 38,08 (10) ° [**12a**], 50,8 (3) ° [**16a**] y 43,3 (5) ° [**16b**], y el ángulo diedro entre el paladaciclo Pd(2), C(20), C(25), C(26) y N(2) y el anillo C(27)→C(32) es de 41,0 (3) ° [**16a**]. Es evidente que, por motivos estructurales, estos ángulos difieren notoriamente de los descritos para los complejos **10n**, **11p** y **13n** (62–73 °); sin embargo, son semejantes a los descritos para las *N*-bencilidenanilinas libres. Según la bibliografía, en una *N*-bencilidenanilina, la inclinación del anillo procedente de la anilina respecto al plano definido por la cadena C–N=C–C está típicamente

dentro del intervalo 0–55 °.<sup>[58,60,165]</sup> En efecto, el ángulo diedro entre el anillo C(8)→C(13) y la cadena C(8)–N(1)=C(7)–C(6) es de 37,5 ° [**12a**], 50,0 ° [**16a**] y 40,1 ° [**16b**], y el ángulo interplanar entre el anillo C(27)→C(32) y el plano definido por la secuencia de átomos C(27)–N(2)=C(26)–C(25) es de 39,3 ° [**16a**].

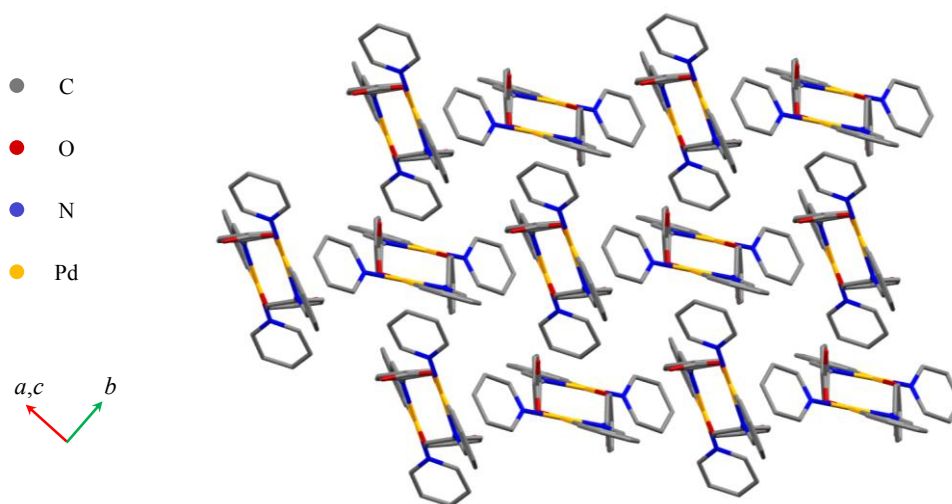
Como es de esperar, los complejos dinucleares **12a**, **16a** y **16b** exhiben también interacciones intramoleculares C–H···O entre los átomos de oxígeno del grupo carboxilo o éster (según el caso) y los hidrógenos aromáticos *orto* del fenilo no metalado.

Dentro de las interacciones intramoleculares de los complejos **12a**, **16a** y **16b** pueden nombrarse también los enlaces de hidrógeno no convencionales que establecen los respectivos ligandos  $\mu$ -acetato o  $\mu$ -cloruro con hidrógenos aromáticos espacialmente próximos [**12a**: C(2)–H(2)···O(3) y C(13')–H(13')···O(4); **16a**: C(13)–H(13)···O(1), C(21)–H(21)···O(2), C(2)–H(2)···O(3) y C(28)–H(28)···O(4); y **16b**: C(2)–H(2)···Cl(1) y C(13')–H(13')···Cl(1)]. Algunas de estas interacciones ya se han descrito previamente en la bibliografía para complejos ciclopaladados semejantes.<sup>[101]</sup>

En lo que respecta a las interacciones intermoleculares cabe decir que, en primer lugar, las estructuras cristalinas de los aductos **10n**·2(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH), **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O) y **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) muestran múltiples enlaces de hidrógeno no convencionales entre el compuesto *orto*-ciclopaladado y las moléculas de disolvente (C–H/D···O y C–H···Cl), así como otras interacciones descritas en la bibliografía del tipo C–Cl··· $\pi$ .<sup>[166,167]</sup> Adicionalmente, en la estructura cristalina de **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH) se detectan enlaces de hidrógeno clásicos O–H···O entre los grupos carboxilo del complejo **12a** y del ácido acético co-cristalizado. Los parámetros que definen estos enlaces de hidrógeno O(1)–H(1)···O(5) y O(6)–H(6)···O(2) son  $d_{\text{H}(1)\cdots\text{O}(5)} = 1,875$  (2) Å,  $d_{\text{O}(1)\cdots\text{O}(5)} = 2,676$  (3) Å y  $\alpha_{\text{O}(1)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(5)} = 164,7$  (1) ° —en el primer caso— y  $d_{\text{H}(6)\cdots\text{O}(2)} = 1,813$  (2) Å,  $d_{\text{O}(6)\cdots\text{O}(2)} = 2,596$  (3) Å y  $\alpha_{\text{O}(6)\text{--H}(6)\cdots\text{O}(2)} = 159,1$  (1) ° —en el segundo—. Estos valores se ajustan a los rangos aceptados para los enlaces de hidrógeno de naturaleza O–H···O [ $d_{\text{H}\cdots\text{O}} = 1,40\text{--}2,20$  Å,  $d_{\text{O}\cdots\text{O}} = 2,5\text{--}3,0$  Å y  $\alpha_{\text{O--H}\cdots\text{O}} = 160\text{--}180$  °].<sup>[168,169]</sup> En los aductos **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH) y **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) se observa, asimismo, interacciones entre moléculas de disolvente.

A continuación se procederá a describir el empaquetamiento de las moléculas de los compuestos tratados en este apartado.

La estructura cristalina del complejo **10n** consiste en una red bidimensional infinita de moléculas que se extienden en el plano (100). Las dos direcciones que definen este plano son los vectores [001] y [010]. La ordenación de las moléculas en el espacio viene dada por interacciones intermoleculares de carácter débil, donde puede destacarse el contacto  $C(5)-H(5)\cdots O(1)$ , que refuerza el apilamiento en la dirección  $\vec{b}$ . En la **Figura 5.19** puede observarse una vista de la disposición alternada de las moléculas del compuesto **10n**.

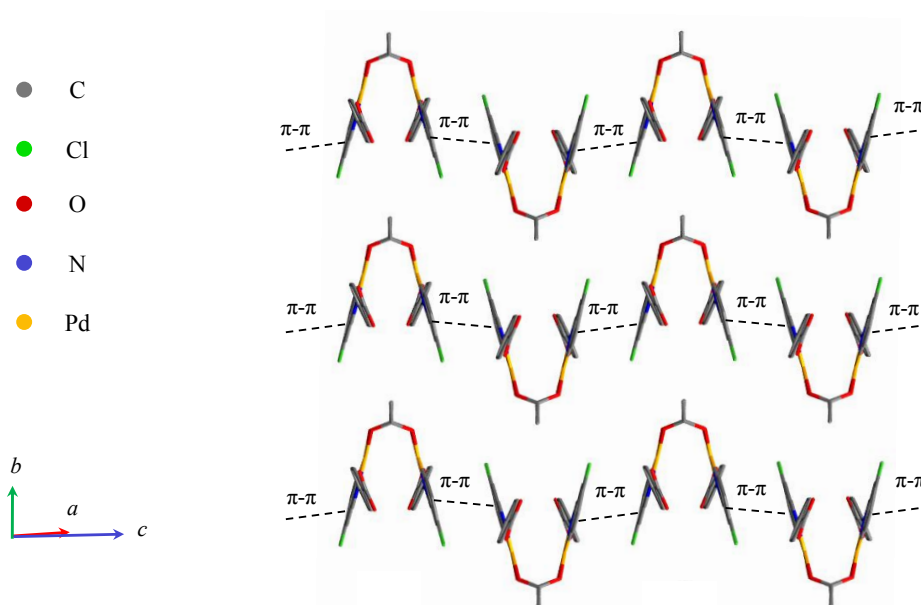


**Figura 5.19.** Vista de la disposición alternada de las moléculas del compuesto  $[(Pd\{\mu-C_6H_4CH=N(C_6H_4-4-COO)-\kappa C, \kappa N:\kappa O\}(py-d_3)_2)]$  (**10n**). Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, los átomos de deuterio y las moléculas de disolvente.

La ordenación de las moléculas **11p** en el cristal no presenta ningún patrón destacable. Entre las fuerzas débiles que contribuyen al apilamiento de las moléculas en una red cristalina infinita pueden citarse contactos del tipo  $C-Cl\cdots\pi$  y  $C-H\cdots\pi$ . Esta última interacción tiene lugar entre anillos de ligandos  $PPh_3$  de moléculas vecinas y presenta distancias entre el átomo de hidrógeno y el plano del areno dentro del intervalo aceptado para una distancia  $C-H\cdots\pi$  significativa [ $D_{pln} = 2,6-3,0 \text{ \AA}$  y  $D_{proy.\perp} < 1,4 \text{ \AA}$ ].<sup>[170-173]</sup>

La estructura cristalina del aducto **13n** $\cdot 4(CDCl_3)\cdot 3(H_2O)$  presenta la misma disposición alternada ilustrada para su homólogo **10n**. Dentro de las interacciones intermoleculares existentes entre las moléculas de **13n** se encuentran los contactos  $C(19)-D(19)\cdots\pi$ , que se establecen entre un átomo de deuterio *orto* de la piridina y un anillo  $C(8)\rightarrow C(13)$  vecino, y los contactos  $C(5)-H(5)\cdots O(1)$  —presentes entre un oxígeno del grupo carboxilato y el fenilo metalado.

El empaquetamiento de las moléculas del complejo ciclometalado **12a** consiste en cadenas unidas principalmente por el apilamiento  $\pi$  de los fenilos metalados C(1)→C(6), donde las moléculas de una misma cadena se orientan de forma alternada (véase la **Figura 5.20**). Aunque la distancia entre los centroides es cercana a la estipulada [3,911 (2) Å (**12a**)], la disposición no eclipsada de los anillos aromáticos conduce a ángulos de deslizamiento  $\beta$  y  $\gamma$  ligeramente superiores y, en consecuencia, a valores elevados de desplazamiento vertical (**12a**:  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 27,6^\circ$ ,  $d_{\text{dsplz. vert.}} = 1,81$  Å). La interacción  $\pi$ - $\pi$  podría catalogarse entre las de magnitud intermedia, pues los parámetros de una interacción intermedia-débil ya presentan valores mayores [ $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} > 4,0$  Å;  $\beta, \gamma > 30^\circ$  y  $d_{\text{dsplz. vert.}} > 2,0$  Å].<sup>[141]</sup> Las fuerzas que imperan en la unión entre cadenas vecinas son también de carácter débil, donde destaca el enlace de hidrógeno no convencional entre un oxígeno del grupo carboxilo y un hidrógeno aromático de una molécula vecina [C(12)–H(12)⋯O(2),  $d_{\text{H(12)}\cdots\text{O(2)}} = 2,61$  (3) Å,  $d_{\text{C(12)}\cdots\text{O(2)}} = 3,434$  (4) Å y  $\alpha_{\text{C(12)-H(12)}\cdots\text{O(2)}} = 137$  (2)°].



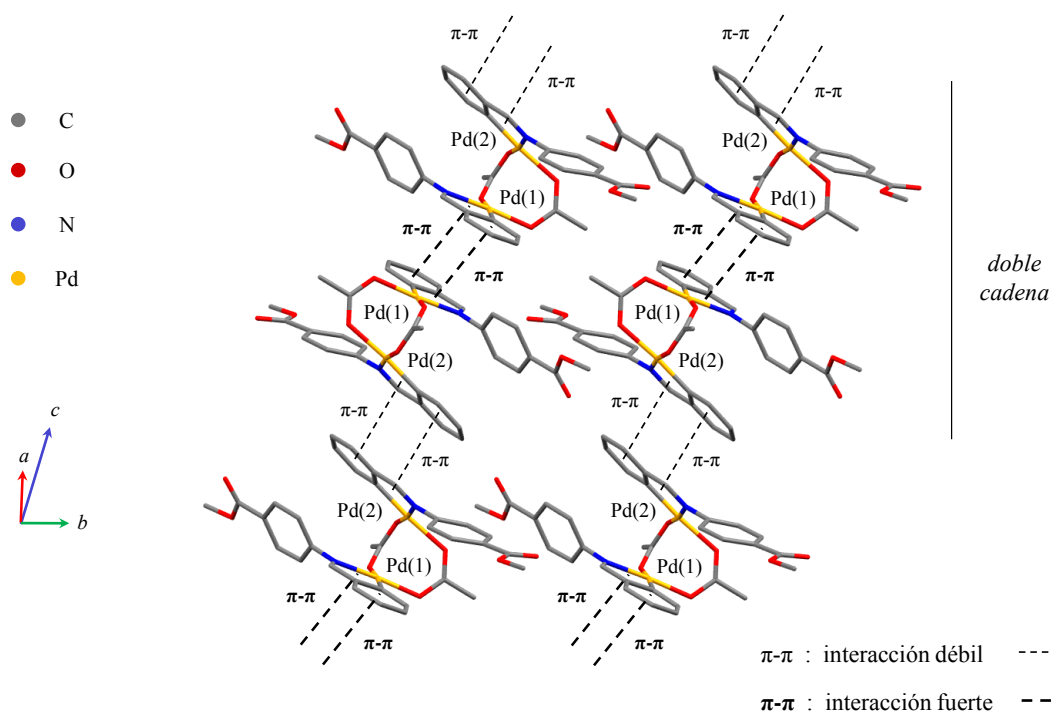
**Figura 5.20.** Vista de las interacciones débiles  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares que imperan en la estructura del compuesto [(Pd{3-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH)- $\kappa$ C, $\kappa$ N}(μ-O<sub>2</sub>CMe))<sub>2</sub>] (**12a**). Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente.

Por su parte, la red cristalina del aducto **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) describe un apilamiento en forma de dobles cadenas que guarda cierta semejanza con la estructura del complejo **1a** descrita en el Capítulo 3. Las moléculas de **16a** se disponen a lo largo del eje

crystalográfico  $b$ , dando lugar a una cadena, que se ve reforzada por la interacción  $C(7)-H(7)\cdots O(8)$  —establecida entre el hidrógeno imínico y el átomo de oxígeno  $C=O$  del grupo éster—. Nótese que la orientación de las moléculas de **16a** en una cadena es opuesta a la de sus cadenas vecinas. Tal como se ilustra en la **Figura 5.21**, existen dos tipos de interacciones  $\pi$ , según estén presentes dentro de una doble cadena o entre dobles cadenas vecinas. La primera es un apilamiento  $\pi$  entre el paladacilo constituido por los átomos Pd(1), N(1), C(1), C(6) y C(7) [paladacilo 1] y el fenilo metalado C(1)→C(6) de una molécula vecina [fenilo metalado 1] [ $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} = 3,892$  (5) Å,  $\alpha = 2,0$  (3) °,  $\beta = 24,7$  °,  $\gamma = 24,9$  °], y la segunda interacción es un apilamiento  $\pi$  intermolecular que se establece entre el paladacilo definido por los átomos Pd(2), N(2), C(20), C(25) y C(26) [paladacilo 2] y el anillo metalado C(20)→C(25) [fenilo metalado 2] [ $d_{\text{centroide}\cdots\text{centroide}} = 3,946$  (4) Å,  $\alpha = 2,0$  (3) °,  $\beta = 30,3$  °,  $\gamma = 28,6$  °]. Según la bibliografía,<sup>[139–141]</sup> la interacción  $\pi$  entre el paladacilo 1 y el fenilo metalado 1 está en el límite superior de una interacción  $\pi$ - $\pi$  de carácter fuerte, mientras que la interacción  $\pi$  entre el paladacilo 2 y el fenilo metalado 2 es de magnitud intermedia-débil. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares producen una ordenación de las moléculas de **16a** a lo largo de la dirección  $\vec{c}$ , reforzadas por fuerzas débiles que se establecen en las entidades  $C(34)-H(34B)\cdots O(3)$  y  $C(23)-H(23)\cdots O(6)$ . Los parámetros de ambas interacciones  $C-H\cdots O$  concuerdan con los valores bibliográficos ( $d_{H\cdots O} = 2,0-3,0$  Å,  $d_{C\cdots O} = 3,0-4,0$  Å y  $\alpha_{C-H\cdots O} = 90-180$  °).<sup>[145–147]</sup>

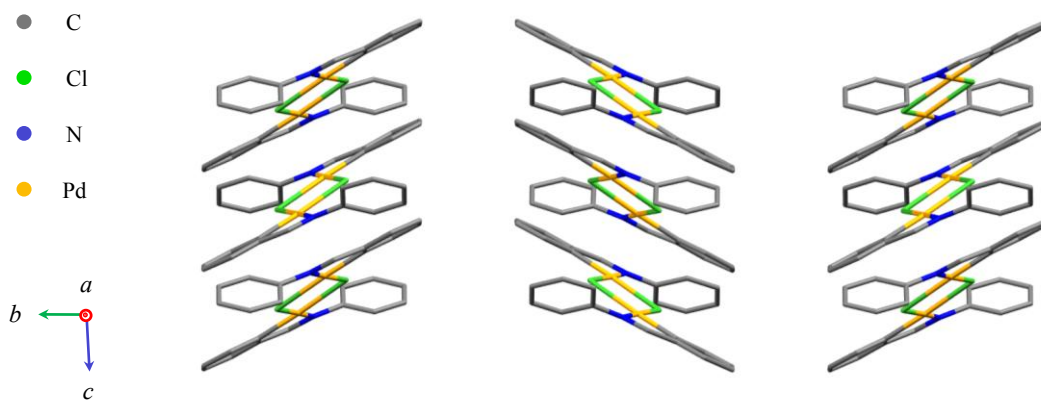
Por otra parte, el empaquetamiento de las moléculas de **16b** da lugar a una red bidimensional infinita que se propaga en el plano (010) —definido por los vectores [001] y [100]—. Las fuerzas intermoleculares que imperan en la ordenación de las moléculas según la dirección [001] son esencialmente de  $\pi$ -stacking —entre el paladacilo y el fenilo metalado— y enlaces de hidrógeno no convencionales de tipo  $C-H\cdots\pi$ . El apilamiento  $\pi$  presenta una distancia centroide $\cdots$ centroide de 3,694 (7) Å, un ángulo interplanar  $\alpha$  de 12,1 ° y ángulos de deslizamiento  $\beta$  y  $\gamma$  de 11,8 ° y 21,8 °, respectivamente. La interacción  $C-H\cdots\pi$  tiene lugar entre  $C(13)-H(13)$  y el sistema  $\pi$  del anillo  $C(8)\rightarrow C(13)$  de una molécula vecina [ $D_{\text{pln}} = 2,72$  Å y  $D_{\text{proy.}\perp} = 0,95$  Å]. Estos parámetros están de acuerdo con los valores aceptados en la bibliografía para una interacción  $C-H\cdots\pi$  de carácter fuerte [ $D_{\text{pln}} = 2,6-3,0$  Å y  $D_{\text{proy.}\perp} < 1,4$  Å].<sup>[170–173]</sup> En referencia a las interacciones que refuerzan la alineación de las moléculas a lo largo de la dirección [100], destaca el enlace de hidrógeno no convencional que se establece entre





**Figura 5.21.** Vista de las interacciones  $\pi-\pi$  intermoleculares que unen cadenas adyacentes del compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-COOMe})-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$  (**16a**). Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente.

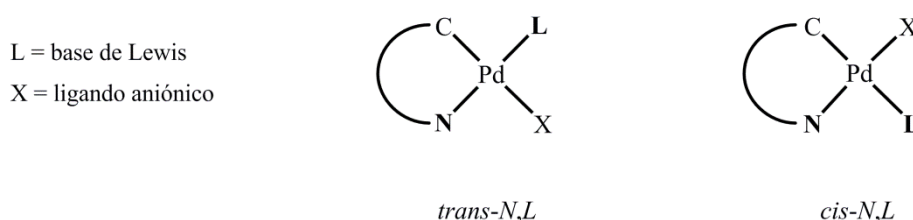
un hidrógeno del fenilo metalado y un átomo de oxígeno del grupo éster  $[\text{C}(5)\text{-H}(5)\cdots\text{O}(2)]$ ,  $d_{\text{H}(5)\cdots\text{O}(2)} = 2,678(9) \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{C}(5)\cdots\text{O}(2)} = 3,32(1) \text{ \AA}$  y  $\alpha_{\text{C}(5)\text{-H}(5)\cdots\text{O}(2)} = 126,5(8)^\circ$ . La **Figura 5.22** ilustra el empaquetamiento cristalino del complejo puente cloruro **16b**, cuyas moléculas adoptan una disposición en zigzag a lo largo del plano  $bc$ .



**Figura 5.22.** Vista de la disposición en zigzag que describe a lo largo del plano  $bc$  el compuesto  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-COOMe})-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-Cl}\})_2]$  (**16b**). Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno y los grupos éster.

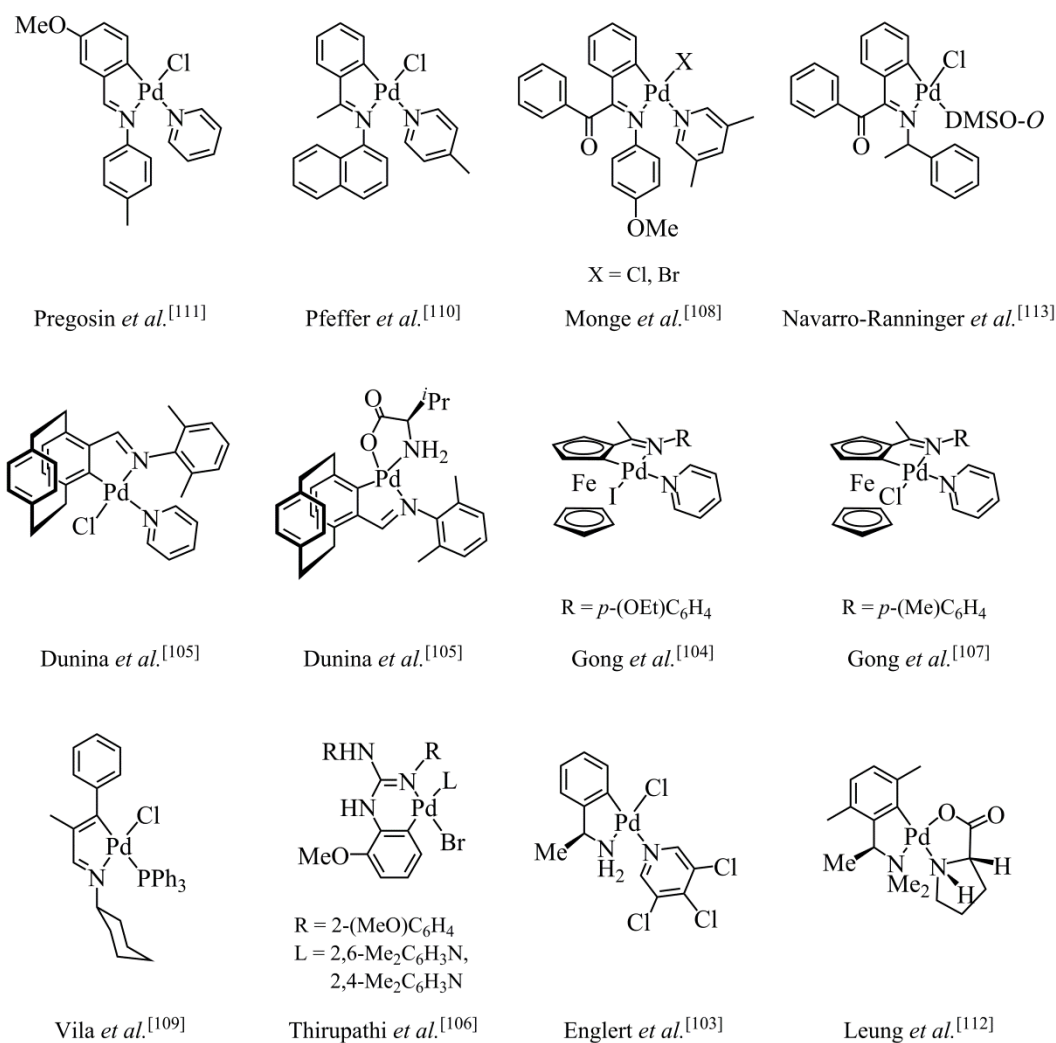
#### 5.4. Estudio de la estereoquímica de la reacción de escisión de los complejos dinucleares ciclopaladados puente

Tal como atestigua la bibliografía, en la gran mayoría de los casos, la reacción de escisión de los complejos dinucleares ciclopaladados  $[C,N]$  con puentes acetato o haluro producida por la presencia de una base de Lewis L (L = monofosfanos, monopiridinas, monoaminas) conduce estereoselectivamente al isómero *trans-N,L*,<sup>[92–102]</sup> donde el ligando entrante L se dispone en posición *trans* al enlace Pd–N del paladaciclo (**Figura 5.23**). Comparativamente, los ejemplos de aminas e iminas *orto*-ciclopaladadas que adoptan una estereoquímica *cis-N,L* son escasos.<sup>[103–113]</sup> Salvo error u omisión, los casos descritos hasta la fecha se reúnen en la **Figura 5.24**. La estereoquímica de estos compuestos ha podido determinarse inequívocamente por resonancia magnética nuclear,<sup>[104,105,107–110,112]</sup> por difracción de rayos X<sup>[103,104,106,107,110,112,113]</sup> y, en alguna ocasión, por espectroscopia de infrarrojo.<sup>[108,109]</sup> En varios de estos casos, los complejos mononucleares de fórmula  $[Pd(C\hat{N})L(X)]$  condujeron en solución a la mezcla diastereomérica *trans-N,L/cis-N,L*.<sup>[104,105,107,108,110–112]</sup> La coexistencia de ambos estereoisómeros en solución se ha detectado a su vez en muestras de complejos ciclopaladados  $[C,P]$ <sup>[174,175]</sup> y  $[C,S]$ .<sup>[176,177]</sup> La configuración *cis-N,L* se ha encontrado, asimismo, en platinaciclos  $[C,N]$  de cinco miembros.<sup>[178,179]</sup>



**Figura 5.23.** Posibles estereoisómeros (*trans-N,L* y *cis-N,L*) obtenidos tras la escisión, en presencia de una base de Lewis L, de un complejo ciclopaladado  $[C,N]$  con ligandos acetato o haluro puente. Se define el isómero *trans-N,L* como aquel donde el átomo de nitrógeno del paladaciclo y la base de Lewis L se disponen respectivamente en *trans*.

A los ejemplos de la **Figura 5.24** podrán incorporarse, en adelante, los complejos ciclopaladados *cis-N,L* tratados en este capítulo (**16c** y **16d**). Nótese que, dentro de los compuestos ciclopaladados con configuración *cis-N,L*, predominan los complejos que contienen una piridina (sustituída o no) como ligando L. Puede observarse además que, por



**Figura 5.24.** Complejos ciclopaladados  $[C,N]$  de fórmula general  $cis-N,L-[Pd(C^{\wedge}N)L(X)]$  descritos en la bibliografía.

lo general, los ejemplos expuestos en la **Figura 5.24** presentan estructuras donde el átomo de nitrógeno del paladaciclo está enlazado a un sustituyente con características  $\sigma$ -aceptoras.

Antes de proceder a realizar cálculos computacionales en la materia, que ayuden a dilucidar sobre la estereoquímica de un complejo ciclopaladado, pueden extraerse algunas generalidades a partir de los ejemplos observados experimentalmente. Para ello, se presenta a continuación la **Figura 5.25**, donde se han comparado de manera esquemática las estructuras más frecuentes descritas para los complejos ciclopaladados  $cis-N,N-[Pd(C^{\wedge}N)L(X)]$  ( $L$  = piridina, o piridina sustituida;  $X$  = halógeno) con otras estructuras relacionadas de configuración  $trans-N,N$ .



la **Figura 5.25** puede observarse que la naturaleza del sustituyente del nitrógeno imínico juega un papel determinante, ya que modula la dureza o blandura del átomo de nitrógeno. Un grupo  $\sigma$ -acceptor (tal como un grupo fenilo o naftilo) aumentará la dureza del átomo dador, incrementando con ello su preferencia por disponer un ligando blando en *trans*. Ateniéndonos a las escalas de dureza,<sup>[184,191]</sup> se define la piridina como un ligando de naturaleza similar a la del cloruro —en algún artículo, incluso, la consideran ligeramente más dura—,<sup>[192]</sup> por lo que es entendible que los casos conflictivos donde es difícil prever la estereoquímica de un compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{L}(\text{X})]$  se den sobre todo cuando participan estos dos ligandos, y que pequeñas variaciones en la naturaleza dadora o aceptora del átomo de nitrógeno imínico puedan llegar a invertir la posición de los ligandos L y X. Esto ocurre con las estructuras **A** y **D** de la **Figura 5.25**. Un sustituyente con propiedades  $\sigma$ -aceptoras contribuye a que el compuesto **A** adopte una configuración *cis-N,N*; mientras que, para el compuesto **D**, un átomo de nitrógeno nutrido por la densidad electrónica que le confiere un sustituyente  $\sigma$ -dador [por ejemplo:  $-\text{CH}_2(1\text{-naftil})$ ,  $-\text{CHMePh}$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ ] incide en la adopción de una estereoquímica *trans-N,N*. Por supuesto, comparando los productos **A** con **B**<sup>[108]</sup> y **C**,<sup>[104]</sup> se espera que la configuración *cis-N,N* sea más favorable cuan más blando sea el ligando aniónico X. Por otro lado, puede observarse que los complejos ciclopaladados  $[\text{C},\text{N}]$  **B** y **E**,<sup>[98]</sup> que contienen los mismos ligandos L y X, conducen a distinta estereoquímica. La posición que ocupa el ligando piridina (más duro que el bromuro)<sup>[184,191]</sup> depende íntimamente de la dureza relativa entre el átomo de nitrógeno y el carbono  $sp^2$ . Asumiendo el hecho experimental de que **B** y **E** presentan diferente estereoquímica, es lógico que, entre estos dos, la disposición *trans-N,N* la adopte el compuesto **E** —este último contiene un átomo de nitrógeno  $sp^3$ , de naturaleza intrínsecamente más blanda que un nitrógeno  $sp^2$ , y, por tanto, con mayor preferencia por dirigir la entrada del ligando N-dador hacia la posición *trans*.

Con todo y con eso, hay que tener presente que la estereoquímica que adoptan los complejos no responde únicamente al principio de antisimbiosis. Un factor decisivo en la estereoquímica de los complejos son los efectos estéricos, tal como constata la bibliografía.<sup>[109]</sup> Paralelamente, estudios computacionales han revelado que la preferencia *cis-trans* en otros compuestos más sencillos, tal como  $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$ , se debe a una combinación de efectos electrostáticos, de retrodonación, antisimbiosis y de solvatación.<sup>[106,114]</sup>



**Tabla 5.4.** Diferencias de energía (en kcal/mol) asociadas al proceso de isomerización *trans-N,L* → *cis-N,L* para el modelo [Pd(CH=CH-CH=NH)L(X)] (L = py, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>; X = OAc, Cl, Br, I). Las diferencias de energía ( $\Delta E$  = energía electrónica<sub>*cis-N,L*</sub> – energía electrónica<sub>*trans-N,L*</sub>,  $\Delta H$  = entalpía<sub>*cis-N,L*</sub> – entalpía<sub>*trans-N,L*</sub>,  $\Delta G$  = energía libre de Gibbs<sub>*cis-N,L*</sub> – energía libre de Gibbs<sub>*trans-N,L*</sub>) se han determinado en el vacío (v), en acetona (a) y en cloroformo (c).

| ENTRADA | X   | L                | $\Delta E_{(v)}$ | $\Delta E_{(a)}$ | $\Delta E_{(c)}$ | $\Delta H_{(v)}$ | $\Delta H_{(a)}$ | $\Delta H_{(c)}$ | $\Delta G_{(v)}$ | $\Delta G_{(a)}$ | $\Delta G_{(c)}$ |
|---------|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1       | OAc | py               | 5,90             | 0,25             | 1,45             | 5,79             | 0,14             | 1,34             | 3,53             | -2,12            | -0,92            |
| 2       | OAc | NH <sub>3</sub>  | -0,88            | -0,86            | -0,64            | -1,02            | -1,01            | -0,78            | -1,07            | -1,05            | -0,83            |
| 3       | OAc | PH <sub>3</sub>  | 5,60             | 5,31             | 5,46             | 5,26             | 4,98             | 5,12             | 4,85             | 4,57             | 4,71             |
| 4       | OAc | PMe <sub>3</sub> | 5,84             | 8,25             | 7,69             | 6,35             | 8,76             | 8,20             | 5,22             | 7,63             | 7,07             |
| 5       | Cl  | py               | 0,02             | 1,14             | 0,96             | -0,09            | 1,04             | 0,86             | -0,71            | 0,41             | 0,23             |
| 6       | Cl  | NH <sub>3</sub>  | 0,13             | 2,25             | 1,99             | -0,10            | 2,02             | 1,75             | -0,44            | 1,68             | 1,42             |
| 7       | Cl  | PH <sub>3</sub>  | 3,92             | 4,90             | 4,81             | 3,64             | 4,62             | 4,53             | 3,21             | 4,19             | 4,09             |
| 8       | Cl  | PMe <sub>3</sub> | 7,70             | 8,70             | 8,61             | 7,49             | 8,48             | 8,39             | 6,62             | 7,61             | 7,53             |
| 9       | Br  | py               | -0,43            | 0,63             | 0,53             | -0,56            | 0,50             | 0,40             | -1,15            | -0,08            | -0,19            |
| 10      | Br  | NH <sub>3</sub>  | -0,31            | 1,70             | 1,35             | -0,57            | 1,44             | 1,09             | -0,91            | 1,10             | 0,75             |
| 11      | Br  | PH <sub>3</sub>  | 3,66             | 4,52             | 4,43             | 3,34             | 4,19             | 4,10             | 2,81             | 3,67             | 3,58             |
| 12      | Br  | PMe <sub>3</sub> | 7,14             | 8,08             | 7,92             | 6,91             | 7,85             | 7,70             | 6,31             | 7,25             | 7,10             |
| 13      | I   | py               | -0,97            | 0,27             | 0,03             | -1,11            | 0,14             | -0,11            | -1,67            | -0,43            | -0,67            |
| 14      | I   | NH <sub>3</sub>  | -0,87            | 1,07             | 0,82             | -1,13            | 0,81             | 0,57             | -1,44            | 0,50             | 0,25             |
| 15      | I   | PH <sub>3</sub>  | 3,22             | 4,01             | 3,94             | 2,92             | 3,71             | 3,63             | 2,42             | 3,20             | 3,13             |
| 16      | I   | PMe <sub>3</sub> | 6,36             | 7,30             | 7,21             | 6,16             | 7,10             | 7,00             | 5,65             | 6,59             | 6,49             |

Los valores positivos de  $\Delta G$  indican una mayor estabilidad del isómero *trans-N,L*.

En líneas generales, la comparación de la diferencia de energía libre de Gibbs al variar el ligando neutro L (y manteniendo fijo el ligando aniónico X) muestra que el orden de estabilización del isómero *trans-N,L* sigue la secuencia PMe<sub>3</sub> > PH<sub>3</sub> > NH<sub>3</sub> > py. Es decir, un incremento de la dureza de la base de Lewis L conduce a la estabilización relativa del complejo *cis-N,L* (véanse, por ejemplo, las entradas 9–12 de la **Tabla 5.4**).

La influencia del ligando aniónico X, sin embargo, no es tan determinante como la naturaleza de L. Aun así, se establece que los ligandos X tienden a favorecer la formación del isómero *trans-N,L* según el orden  $OAc > Cl > Br > I$ . Las entradas **3**, **7**, **11** y **15** ( $L = PH_3$ ;  $X = OAc, Cl, Br, I$ ) constituyen un ejemplo muy ilustrativo de esta tendencia. De este modo, a medida que aumenta la blandura del ligando aniónico se estabiliza el complejo *cis-N,L*-[Pd(CH=CH-CH=NH)L(X)].

Por otro lado, los datos en acetona y cloroformo de la **Tabla 5.4** muestran diferencias poco significativas de los valores de  $\Delta G$  del proceso de isomerización *trans-N,L*  $\rightarrow$  *cis-N,L*. La única excepción destacable se encuentra en la combinación  $X = OAc$  y  $L = py$  (entrada **1**), donde se observa que la formación del complejo *cis-N,L* se ve favorecida en acetona. Cabe indicar que éste es el resultado observado para el complejo **16c**, cuya proporción molar relativa entre los isómeros *trans-N,L* y *cis-N,L* pasó de 1:0,75 en cloroformo a 0,21:1 en acetona (véanse los Apartados 5.3.1 y 5.3.2.1).

A pesar de la simplicidad del modelo estudiado y de las aproximaciones inherentes del método de cálculo, las tendencias anteriormente citadas, deducidas a partir del análisis de los cálculos teóricos, se ajustan al principio de antisimbiosis. En particular, los cálculos computacionales reproducen satisfactoriamente las situaciones experimentales más extremas (es decir, aquellas donde aparece un ligando X o L de marcada dureza o blandura). Un ejemplo claro son aquellos casos que presentan un ligando neutro  $PH_3$  (entradas **3**, **7**, **11** y **15**) o  $PMe_3$  (entradas **4**, **8**, **12** y **16** de la **Tabla 5.4**). Independientemente del ligando aniónico, se observa que la isomerización *trans-N,L*  $\rightarrow$  *cis-N,L* conduce a un valor de  $\Delta G$  más positivo (entre 3–8 kcal/mol), resultado que está en consonancia con los hechos experimentales. Tal como muestra un vastísimo número de ejemplos bibliográficos, los compuestos de tipo  $[Pd(\overset{\wedge}{C}N)(PR_3)X]$  ( $X = OAc, Cl, Br, I$ ) adoptan preferentemente una estereoquímica *trans-N,P*<sup>[69,95,97,102,118,122–125,128,155,161,195–202]</sup> (salvo en alguna situación puntual donde inciden otros efectos, por ejemplo, de índole estérica).<sup>[109]</sup>

Asimismo, los casos que muestran una diferencia de energía libre de Gibbs pequeña entre ambos estereoisómeros del modelo estudiado [ $L = py$ ;  $X = Cl, Br, I$  (entradas **5**, **9** y **13**)] coinciden con las estructuras más frecuentes de los ejemplos bibliográficos *cis-N,N* descritos hasta la fecha (consúltese la **Figura 5.24**). Pese a que, según los datos experimentales, la configuración más favorecida para un complejo  $[Pd(\overset{\wedge}{C}N)(py)X]$  ( $X = \text{halógeno}$ ) es la *trans-N,N*,<sup>[97,98,101,102,119,136,203–205]</sup> algunos artículos recogen la formación de mezclas diastereoméricas.<sup>[104,105,107,108,110,111]</sup>



**Bibliografía**

- [1] *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., B. Cornils and W. A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim (Germany), **2004**.
- [2] F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis: Catalysis by Metal Complexes* (vol. 23), Kluwer Academic Publishers: Dordrecht (The Netherlands), **2001**.
- [3] R. Huang and K. H. Shaughnessy, *Organometallics*, **2006**, 25 (17), 4105–4112.
- [4] J. Zhou, X. Li, and H. Sun, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695 (2), 297–303.
- [5] V. T. Perchyonok, I. N. Lykakis, and K. L. Tuck, *Green Chem.*, **2008**, 10 (2), 153–163.
- [6] C. J. Li, *Green Chem.*, **2008**, 10 (2), 151–152.
- [7] J. Ma, X. Cui, L. Gao, and Y. Wu, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10 (7), 762–766.
- [8] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35 (9), 686–694.
- [9] C. C. Tzschucke, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, and R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41 (21), 3964–4000.
- [10] U. M. Lindström, *Chem. Rev.*, **2002**, 102 (8), 2751–2772.
- [11] C. J. Li and T. K. Chan, *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons: New York (USA), **2007**.
- [12] *Organic Synthesis in Water*, P. A. Grieco (Ed.), Blackie Academic & Professional: London (UK), **1998**.
- [13] D. J. Adams, P. J. Dyson, and S. J. Taverner, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, John Wiley & Sons: Cambridge (UK), **2004**.
- [14] W. M. Nelson, *Green Solvents for Chemistry, Perspectives and Practice*, Oxford University Press: New York (USA), **2003**.
- [15] L. Botella and C. Nájera, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45 (9), 1833–1836.
- [16] N. S. C. R. Kumar, I. V. P. Raj, and A. Sudalai, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2007**, 269 (1–2), 218–224.
- [17] D. E. Bergbreiter and S. Furryk, *Green Chem.*, **2004**, 6 (6), 280–285.
- [18] L. Botella and C. Nájera, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70 (11), 4360–4369.
- [19] L. Botella and C. Nájera, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 46–57.
- [20] L. Botella and C. Nájera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41 (1), 179–181.
- [21] H. Nakai, S. Ogo, and Y. Watanabe, *Organometallics*, **2002**, 21 (8), 1674–1678.
- [22] B. Inés, R. SanMartín, F. Churrua, E. Domínguez, M. K. Urriaga, and M. I. Arriortua, *Organometallics*, **2008**, 27 (12), 2833–2839.
- [23] S. Ogo, Y. Takebe, K. Uehara, T. Yamazaki, H. Nakai, Y. Watanabe, and S. Fukuzumi, *Organometallics*, **2006**, 25 (2), 331–338.
- [24] I. Moreno, R. SanMartín, B. Inés, F. Churrua, and E. Domínguez, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363 (9), 1903–1911.
- [25] J. Albert, L. D'Andrea, J. Bautista, A. González, J. Granell, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Organometallics*, **2008**, 27 (19), 5108–5117.
- [26] M. Carreira, R. Calvo-Sanjuán, M. Sanaú, I. Marzo, and M. Contel, *Organometallics*, **2012**, 31 (16), 5772–5781.

- [27] K. McGrouther, D. K. Weston, D. Fenby, B. H. Robinson, and J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (12), 1957–1965.
- [28] R. V. Parish, J. Mack, L. Hargreaves, J. Wright, R. G. Buckley, A. M. Elsome, S. P. Fricker, and B. R. C. Theobald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, (1), 69–74.
- [29] J. Quirante, D. Ruiz, A. González, C. López, M. Cascante, R. Cortés, R. Messeguer, C. Calvis, L. Baldomà, A. Pascual, Y. Guérardel, B. Pradines, M. Font-Bardia, T. Calvet, and C. Biot, *J. Inorg. Biochem.*, **2011**, *105* (12), 1720–1728.
- [30] J. Spencer, A. Casini, O. Zava, R. P. Rathnam, S. K. Velhanda, M. Pfeffer, S. K. Callear, M. B. Hursthouse, and P. J. Dyson, *Dalton Trans.*, **2009**, (48), 10731–10735.
- [31] A. D. Ryabov, «Cyclopalladated Compounds as Enzyme Prototypes and Anticancer Drugs» (chap. 13). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.
- [32] A. C. F. Caires, *Anticancer Agents Med. Chem.*, **2007**, *7* (5), 484–491.
- [33] M. Á. Peláez, T. Ramírez, M. Martínez, P. Sharma, C. Álvarez, and R. Gutiérrez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630* (10), 1489–1494.
- [34] F. Zamora, V. M. González, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, C. Alonso, and C. Navarro-Ranninger, *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, *11* (8), 659–666.
- [35] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (18), 5181–5187.
- [36] A. Gómez-Quiroga and C. Navarro-Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248* (1–2), 119–133.
- [37] X. Riera, A. Caubet, C. López, and V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, *18* (19), 2549–2555.
- [38] J. Spencer, R. P. Rathnam, M. Motukuri, A. K. Kotha, S. C. W. Richardson, A. Hazrati, J. A. Hartley, L. Male, and M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, **2009**, (22), 4299–4303.
- [39] J. Dupont, C. S. Consorti, and J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, *105* (6), 2527–2571.
- [40] K. Severin, R. Bergs, and W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37* (12), 1635–1654.
- [41] O. Cantín, C. Cativiela, M. D. Díaz-de-Villegas, R. Navarro, and E. P. Urriolabeitia, *Tetrahedron: Asymm.*, **1996**, *7* (9), 2695–2702.
- [42] R. Navarro, J. García, E. P. Urriolabeitia, C. Cativiela, and M. D. Díaz-de-Villegas, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *490* (1–2), 35–43.
- [43] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. R. Masaguer, and C. Alonso, *Appl. Organomet. Chem.*, **1993**, *7* (1), 57–61.
- [44] E. Y. Bezoudnova and A. D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *622* (1–2), 38–42.
- [45] S. H. Yalkowsky, *Solubility and Solubilization in Aqueous Media*, Oxford University Press: New York (USA), **1999**.
- [46] J. Zhou, X. Guo, C. Tu, X. Li, and H. Sun, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694* (5), 697–702.
- [47] A. L. Casalnuovo and J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112* (11), 4324–4330.
- [48] Y. Hamada, H. Matsumoto, S. Yamaguchi, T. Kimura, Y. Hayashi, and Y. Kiso, *Bioorg. Med. Chem.*, **2004**, *12* (1), 159–170.
- [49] F. Churruca, R. SanMartin, B. Inés, I. Tellitu, and E. Domínguez, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348* (14), 1836–1840.

- [50] M. K. Rawal, A. Sahu, R. Ameta, V. K. Sharma, and P. B. Punjabi, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **2009**, *1* (4), 1182–1185.
- [51] T. Nakajima, T. Inada, T. Igarashi, T. Sekioka, and I. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79* (12), 1941–1949.
- [52] B. Ž. Jovanović, A. D. Marinković, Ž. Vitnik, and I. O. Juranić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2007**, *72* (12), 1191–1200.
- [53] M. J. Nanjan, V. H. Bhaskar, and B. Suresh, *Asian J. Chem.*, **2007**, *19* (5), 3607–3611.
- [54] R. S. Tipson and M. A. Clapp, *J. Org. Chem.*, **1946**, *11*, 292–295.
- [55] S. J. J. Titinchi, H. S. Abbo, and A. A. H. Saeed, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *705* (1–3), 121–126.
- [56] B. R. P. Kumar, G. K. Sharma, S. Srinath, M. Noor, B. Suresh, and B. R. Srinivasa, *J. Het. Chem.*, **2009**, *46* (2), 278–284.
- [57] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, and C. Züst, *Acta Cryst.*, **1968**, *B24* (3), 463–464.
- [58] H. B. Bürgi and J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, (9), 472–473.
- [59] H. B. Bürgi and J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **1970**, *53* (7), 1747–1764.
- [60] J. Harada, M. Harakawa, and K. Ogawa, *Acta Cryst.*, **2004**, *B60* (5), 578–588.
- [61] Y. H. Cai, R. F. Peng, S. J. Chu, and J. B. Yin, *Asian J. Chem.*, **2010**, *22* (8), 5835–5840.
- [62] G. P. Deshapande, M. P. Wadekar, V. M. Raut, and G. H. Murhekar, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2011**, *3* (1), 72–78.
- [63] B. Ž. Jovanović, A. D. Marinković, F. H. Assaleh, and J. Csanádi, *J. Mol. Struct.*, **2005**, *744–747*, 411–416.
- [64] V. Koleva, T. Dudev, and I. Wawer, *J. Mol. Struct.*, **1997**, *412* (1–2), 153–159.
- [65] O. M. Walsh, M. J. Meegan, R. M. Prendergast, and T. A. Nakib, *Eur. J. Med. Chem.*, **1996**, *31* (12), 989–1000.
- [66] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, and R. Martínez, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Masson: Barcelona (Spain), **2004**.
- [67] J. Granell, J. Sales, J. Vilarrasa, J. P. Declercq, G. Germain, C. Miravittles, and X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, (11), 2441–2446.
- [68] J. Vicente and I. Saura-Llamas, *Comments Inorg. Chem.*, **2007**, *28* (1–2), 39–72.
- [69] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *522* (1), 59–67.
- [70] J. M. Vila, A. Suárez, M. T. Pereira, E. Gayoso, and M. Gayoso, *Polyhedron*, **1987**, *6* (5), 1003–1007.
- [71] J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, and M. Gayoso, *Transition Met. Chem.*, **1986**, *11* (9), 342–346.
- [72] S. F. Dyke and S. N. Quessy, *Transition Met. Chem.*, **1982**, *7* (4), 233–234.
- [73] A. G. Panova and K. P. Balashev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2010**, *80* (9), 1841–1846.
- [74] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12* (6), 1215–1221.
- [75] S. Chakladar, P. Paul, K. Venkatsubramanian, and K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, (10), 2669–2676.
- [76] C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *681* (1–2), 82–90.
- [77] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, *26* (4), 398–404.

- [78] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, (21), 3071–3083.
- [79] C. L. Chen, Y. H. Liu, S. M. Peng, and S. T. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (10), 1806–1815.
- [80] H. Yang, M. A. Khan, and K. M. Nicholas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, (3), 210–212.
- [81] J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, (34), 5408–5418.
- [82] J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (12), 2721–2733.
- [83] T. Kawamoto, I. Nagasawa, H. Kuma, and Y. Kushi, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (9), 2427–2432.
- [84] T. Kawamoto and Y. Kushi, *Chem. Lett.*, **1992**, (6), 1057–1058.
- [85] A. Amoedo, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. Martínez, M. T. Pereira, A. Fernández, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, (15), 3016–3021.
- [86] S. B. Zhao, R. Y. Wang, and S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (11), 3092–3093.
- [87] S. A. Willison, J. A. Krause, and W. B. Connick, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (4), 1258–1260.
- [88] H. A. Ankersmit, P. T. Witte, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, K. Goubitz, K. Vrieze, and G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (21), 6053–6063.
- [89] P. Espinet, G. García, F. J. Herrero, Y. Jeannin, and M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28 (23), 4207–4211.
- [90] J. Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran, and Y. Jeannin, *Organometallics*, **1987**, 6 (4), 899–901.
- [91] C. López, A. Caubet, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645 (1–2), 146–151.
- [92] S. Pérez, R. Bosque, C. López, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 625 (1), 67–76.
- [93] M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, and M. T. Pereira, *Organometallics*, **2001**, 20 (7), 1350–1353.
- [94] M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, and J. M. Vila, *Organometallics*, **2002**, 21 (17), 3628–3636.
- [95] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, and J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, (9), 2389–2401.
- [96] V. V. Dunina, L. G. Kuz'mina, M. Y. Kazakova, O. N. Gorunova, Y. K. Grishin, and E. I. Kazakova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, (6), 1029–1039.
- [97] J. Albert, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Organometallics*, **1995**, 14 (3), 1393–1404.
- [98] J. Albert, J. Granell, A. Luque, J. Mínguez, R. Moragas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522 (1), 87–95.
- [99] J. Albert, J. M. Cadena, J. R. Granell, and X. Solans, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, 11 (9), 1943–1955.
- [100] J. Albert, R. Bosque, J. Granell, and R. Tavera, *Polyhedron*, **2001**, 20 (26–27), 3225–3229.
- [101] J. Albert, L. D'Andrea, J. Granell, R. Tavera, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (14), 3070–3080.
- [102] J. Albert, L. D'Andrea, G. García, J. Granell, A. Rahmouni, M. Font-Bardia, and T. Calvet, *Polyhedron*, **2009**, 28 (13), 2559–2564.
- [103] B. Calmuschi-Cula, I. Kalf, R. Wang, and U. Englert, *Organometallics*, **2005**, 24 (22), 5491–5493.

- [104] J. F. Gong, C. Xu, Y. H. Zhang, Y. Zhu, and Y. J. Wu, *Transition Met. Chem.*, **2007**, 32 (7), 1000–1004.
- [105] V. V. Dunina, E. I. Turubanova, M. V. Livantsov, K. A. Lyssenko, N. V. Vorontsova, D. Y. Antonov, and Y. K. Grishin, *Tetrahedron: Asymm.*, **2009**, 20 (14), 1661–1671.
- [106] K. Gopi, N. Thirupathi, and M. Nethaji, *Organometallics*, **2011**, 30 (3), 572–583.
- [107] C. Xu, J. F. Gong, Y. H. Zhang, Y. Zhu, and Y. J. Wu, *Aust. J. Chem.*, **2007**, 60 (3), 190–195.
- [108] J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, M. A. Monge, C. Navarro-Ranninger, and J. H. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 476 (1), 111–120.
- [109] S. Tenreiro, G. Alberdi, J. Martínez, M. López-Torres, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 145–150.
- [110] M. Pfeffer, N. Sutter-Beydoun, A. De Cian, and J. Fisher, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453 (1), 139–146.
- [111] P. S. Pregosin, R. Rüedi, and C. Anklin, *Magn. Reson. Chem.*, **1986**, 24 (3), 255–258.
- [112] Y. Li, S. Selvaratnam, J. J. Vittal, and P. H. Leung, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42 (10), 3229–3236.
- [113] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, A. Álvarez-Valdés, J. H. Rodríguez-Ramos, J. R. Masaguer, J. L. García-Ruano, and X. Solans, *Organometallics*, **1993**, 12 (10), 4104–4111.
- [114] J. N. Harvey, K. M. Heslop, A. G. Orpen, and P. G. Pringle, *Chem. Commun.*, **2003**, (2), 278–279.
- [115] D. A. Redfield and J. H. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (5), 15–19.
- [116] J. Vicente and A. Arcas, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249 (11–12), 1135–1154.
- [117] R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M. T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665 (1–2), 76–86.
- [118] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26 (7), 895–901.
- [119] J. Albert, R. Bosque, M. J. Cadena, S. Delgado, and J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 634 (1), 83–89.
- [120] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, and L. New, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, (11), 1490–1496.
- [121] Y. Fuchita, H. Tsuchiya, and A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 233 (1–2), 91–96.
- [122] M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, D. Vázquez-García, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (20), 2063–2069.
- [123] A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21 (1), 39–48.
- [124] A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 654 (1–2), 162–169.
- [125] J. Albert, J. M. Cadena, A. González, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 277–283.
- [126] R. Bosque, C. López, and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498 (2), 147–154.
- [127] J. Albert, R. M. Ceder, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1992**, 11 (4), 1536–1541.
- [128] J. Albert, M. Gómez, J. Granell, and J. Sales, *Organometallics*, **1990**, 9 (5), 1405–1413.
- [129] G. Zhao, Q. G. Wang, and T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, (7), 1241–1247.
- [130] J. Vicente, I. Saura-Llamas, and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, (23), 3619–3624.

- [131] G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33 (3), 227–250.
- [132] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: USA, **1997**.
- [133] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1350–1356.
- [134] R. Bosque, *Preparación y ciclopaladación de bases de Schiff derivadas del ferroceno* (Ph. D. dissertation), J. Sales and C. López (Supvs.), Barcelona (Spain): Universidad de Barcelona. Departamento de Química Inorgánica, **1994**.
- [135] S. Pérez, *Síntesis, caracterización y estudio de las aplicaciones de compuestos heteropolimetálicos derivados del ferroceno* (Ph. D. dissertation), C. López and A. Caubet (Supvs.), Barcelona (Spain): Universidad de Barcelona. Departamento de Química Inorgánica, **2005**.
- [136] J. Albert, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 (2), 422–429.
- [137] R. Bosque, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453 (1), 147–154.
- [138] H. F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, and U. Flörke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44 (6), 975–977.
- [139] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, (21), 3885–3896.
- [140] T. Dorn, C. Janiak, and K. Abu-Shandi, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, 7 (106), 633–641.
- [141] S. Banerjee, A. Ghosh, B. Wu, P. G. Lassahn, and C. Janiak, *Polyhedron*, **2005**, 24 (5), 593–599.
- [142] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (26), 4889–4896.
- [143] M. Crespo, J. Granell, X. Solans, and M. Font-Bardia, *Organometallics*, **2002**, 21 (23), 5140–5143.
- [144] R. Taylor and O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104 (19), 5063–5070.
- [145] G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.*, **2003**, 9 (2–3), 135–176.
- [146] F. M. Raymo, M. D. Bartberger, K. N. Houk, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (38), 9264–9267.
- [147] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24 (10), 290–296.
- [148] S. Castro-Juiz, M. López-Torres, A. Fernández, R. Mosteiro, A. Suárez, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Polyhedron*, **2001**, 20 (24–25), 2925–2933.
- [149] P. G. Evans, N. A. Brown, G. J. Clarkson, C. P. Newman, and J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691 (6), 1251–1256.
- [150] J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, and J. H. Rodríguez, *Organometallics*, **1992**, 11 (9), 3013–3018.
- [151] R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, and J. J. Fernández, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14 (10), 634–639.
- [152] C. Navarro-Ranninger, F. Zamora, I. López-Solera, A. Monge, and J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506 (1–2), 149–154.
- [153] J. Selbin, K. Abboud, S. F. Watkins, M. A. Gutiérrez, and F. R. Fronczek, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 241 (2), 259–268.
- [154] B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 71–79.

- [155] J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, and R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22 (2), 241–246.
- [156] F. Zamora, S. Luna, P. Amo-Ochoa, L. A. Martínez-Cruz, and A. Vegas, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522 (1), 97–103.
- [157] J. Zhou, Q. Wang, and H. Sun, *Acta Cryst.*, **2008**, E64 (6), m821.
- [158] O. N. Gorunova, K. J. Keuseman, B. M. Goebel, N. A. Kataeva, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, V. V. Dunina, and I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (14), 2382–2394.
- [159] V. V. Dunina, L. G. Kuz'mina, M. Y. Kazakova, Y. K. Grishin, Y. A. Veits, and E. I. Kazakova, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, 8 (15), 2537–2545.
- [160] J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F. S. Hernández, and M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1997**, 16 (24), 5269–5282.
- [161] M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, M. T. Pereira, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655 (1–2), 127–133.
- [162] E. C. Alyea, S. A. Dias, G. Ferguson, A. J. McAlees, R. McCrindle, and P. J. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99 (15), 4985–4989.
- [163] T. G. Appleton, H. C. Clark, and L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **1973**, 10 (3–4), 335–422.
- [164] T. Murahashi and H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231 (1–2), 207–228.
- [165] M. T. Ahmet, J. Silver, and A. Houlton, *Acta Cryst.*, **1994**, C50 (11), 1814–1818.
- [166] H. Matter, M. Nazaré, S. Güssregen, D. W. Will, H. Schreuder, A. Bauer, M. Urmann, K. Ritter, M. Wagner, and V. Wehner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48 (16), 2911–2916.
- [167] A. Irving, *Supramol. Chem.*, **1997**, 8 (4), 267–268.
- [168] *Perspectives in Supramolecular Chemistry: The Crystal as a Supramolecular Entity*, G. R. Desiraju (Ed.), John Wiley & Sons: Chichester (UK), **1996**.
- [169] G. Gilli and P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press: USA, **2009**.
- [170] M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6 (27), 130–158.
- [171] M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, and H. Suezawa, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11 (9), 1757–1788.
- [172] J. Ran and M. W. Wong, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110 (31), 9702–9709.
- [173] O. Takahashi, Y. Kohno, S. Iwasaki, K. Saito, M. Iwaoka, S. Tomoda, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, and M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74 (12), 2421–2430.
- [174] A. Albinati, S. Affolter, and P. S. Pregosin, *Organometallics*, **1990**, 9 (2), 379–387.
- [175] R. B. Bedford, S. L. Hazelwood, M. E. Limmert, D. A. Albisson, S. M. Draper, P. N. Scully, S. J. Coles, and M. B. Hursthouse, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9 (14), 3216–3227.
- [176] M. Nonoyama and K. Hamamura, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 407 (2), 271–277.
- [177] H. Mizuno and M. Nonoyama, *Polyhedron*, **1990**, 9 (10), 1287–1292.
- [178] A. D. Ryabov, L. G. Kuz'mina, V. A. Polyakov, G. M. Kazankov, E. S. Ryabova, M. Pfeffer, and R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, (6), 999–1006.
- [179] S. K. Yen, D. J. Young, H. V. Huynh, L. L. Koh, and T. S. A. Hor, *Chem. Commun.*, **2009**, (44), 6831–6833.
- [180] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (22), 3533–3539.

- [181] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45 (9), 581–587.
- [182] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45 (10), 643–648.
- [183] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 403–425.
- [184] R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (8), 1827–1836.
- [185] C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3 (8), 1201–1202.
- [186] L. Battan, S. Fantasia, M. Manassero, A. Pasini, and M. Sansoni, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358 (3), 555–564.
- [187] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (3), 712–713.
- [188] R. Navarro and E. P. Urriolabeitia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, (23), 4111–4122.
- [189] J. A. Davies and F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **1981**, 81 (1), 79–90.
- [190] G. R. Clark and G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9 (12), 2754–2760.
- [191] R. D. Hancock and A. E. Martell, *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73 (7), 654–661.
- [192] R. B. Martin, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 339, 27–33.
- [193] M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger, and J. Dupont, *Polyhedron*, **2003**, 22 (13), 1665–1671.
- [194] M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger, and J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 350, 527–536.
- [195] J. Albert, J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 494 (1–2), 95–103.
- [196] J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, S. Delgado, J. Granell, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, and X. Solans, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8 (10), 2279–2287.
- [197] A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, and H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 1–12.
- [198] A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, and J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30 (3), 386–395.
- [199] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, 28 (16), 3607–3613.
- [200] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (22), 3597–3607.
- [201] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556 (1–2), 31–39.
- [202] J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, and A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663 (1–2), 239–248.
- [203] C. López, A. Caubet, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598 (1), 87–102.
- [204] M. Benito, C. López, and X. Morvan, *Polyhedron*, **1999**, 18 (20), 2583–2595.
- [205] C. López, A. González, C. Moya, R. Bosque, X. Solans, and M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 (17), 2877–2886.



**SUMMARY (Chapter 5):** Monometallated compounds derived from *N*-benzylideneanilines with the general formula  $ArCH=NAr'$  (where  $Ar' = C_6H_4-4-COOH$  or  $C_6H_4-4-COOMe$ ). Synthesis of water-soluble metallacycles

Water has attracted attention as a potential replacement for organic solvents due to its low cost, non-flammability, low toxicity and the fact that it is a renewable resource. Although most organometallic compounds have limited water solubility, it may be enhanced by the attachment of ionisable or polar substituents. Hence, the main goal of this chapter is to synthesise novel water-soluble cyclopalladated complexes by employing ligands bearing polar or ionisable substituents such as dimethylamino or carboxylic groups.

The synthesis and characterisation of *N*-benzylideneanilines with the formula  $RC_6H_4CH=N(C_6H_4-4-COOR')$  (where  $R' = H$ , and  $R = H$  (**10**), *o*-Cl (**11**), *m*-Cl (**12**), *p*-Cl (**13**), *p*-NMe<sub>2</sub> (**14**), *p*-NO<sub>2</sub> (**15**); or  $R' = Me$ , and  $R = H$  (**16**)) is described. The *E* isomer of imines **10–16** was prepared by Schiff's classical condensation method. All *N*-donor ligands were fully characterised by spectroscopic techniques (1D and 2D NMR, MS, and IR) and elemental analysis.

Cyclopalladation reaction of Schiff bases **10–14** and **16** was performed in acetic acid at 60°C using equimolar amounts of palladium(II) acetate. *Endo* five-membered cyclometallated compounds with the formula  $[{\{Pd(\mu-O_2CMe)\{RC_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COOR')-\kappa C, \kappa N\}\}_2}]$  ( $R' = H$ ,  $R = H$  (**10a**), *o*-Cl (**11a**), *m*-Cl (**12a**), *p*-Cl (**13a**), *p*-NMe<sub>2</sub> (**14a**);  $R' = Me$ ,  $R = H$  (**16a**)) were generated with a good yield. In particular,  $\sigma(C_{sp^2}-H)$  bond activation of the *meta*-chlorosubstituted carboxylated Schiff base (**12**) occurred exclusively at the sterically less hindered carbon. All attempts to metallate the nitro-functionalised ligand **15** were unsuccessful. The acetato-bridged complexes **10a–14a** showed poor solubility in organic solvents, precluding their NMR characterisation in solution. Therefore, characterisation of these products was indirectly performed by analysis of their derivatives. IR and MS spectra were consistent with the expected results. The crystal structure of **12a** was also described, which confirmed the open-book conformation of the *transoid* dinuclear complex.

All the acetato-bridged compounds proved to be insoluble in aqueous solution at pH 4 and pH 7, except for complex **14a**, which showed partial solubility in water at pH 7.

However, complexes **10a–14a** were partially soluble at pH 10 and remained unaltered for several hours.

Treatment of a  $D_2O$  suspension of acetato-bridged complexes **10a–14a** with a 25-fold excess of deuterated pyridine resulted in the mononuclear derivatives **10o–14o** with the formula  $[Pd(py-d_5)_2\{\mu-R C_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COO)-\kappa C, \kappa N\}]$  ( $R = H$  (**10o**), *o*-Cl (**11o**), *m*-Cl (**12o**), *p*-Cl (**13o**), and *p*-NMe<sub>2</sub> (**14o**)), whose zwitterionic nature in solution was supported by NMR and MS data. These species, only present in solution, were stable under these conditions for several days. Detection of the monopalladated fragment  $[M + H]^+$  by ESI(+), where M corresponds to the cyclopalladated complex coordinated to two pyridine ligands, confirmed the proposed structure.

Evaporation of a methanol or chloroform solution of the acetato-bridged compounds **10a–14a** resulted in the corresponding dinuclear  $[C,N,O]$  cyclopalladated complexes  $[(Pd(py)\{\mu-R C_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COO)-\kappa C, \kappa N: \kappa O\})_2]$  (**10n–14n**), where the metallated ligands exhibit an unusual coordination mode. The complexes showed the deprotonated Schiff base ligand chelating one metal atom and acting as an *O*-bridging ligand with the other metal centre. This structure was confirmed by X-ray diffraction. The dinuclear complexes **10n–14n** were essentially insoluble at pH 7 and pH 10, but became water-soluble by adding an excess of pyridine (as zwitterionic species **10o–14o** immediately formed).

The <sup>1</sup>H NMR spectra of compounds **10n–14n** displayed a complex pattern that could be attributed to an exchange process involving the labile coordinated pyridines and solvent or water molecules. Although MS spectra only exhibited monopalladated fragments, single-crystal X-ray analyses complexes **10n** and **13n** confirmed their dinuclear structure. As for the IR spectra, the most noticeable features were the absence of a band at *ca.* 1700 cm<sup>-1</sup> (assignable to the C=O stretching vibration of the carboxylic acid) and the unidentate coordination mode of the COO group, in accordance with a metallated imine acting as a dianionic  $[C,N,O]$  bridging ligand.

Additionally, the dinuclear complexes  $[(Pd(PPh_3)\{\mu-R C_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COO)-\kappa C, \kappa N: \kappa O\})_2]$  (**10p–14p**), possessing analogous structures to compounds **10n–14n**, were isolated. NMR data confirmed the *cis* arrangement between the phosphane and the metallated carbon. IR data were in agreement with a unidentate binding mode of the

carboxylato ligand. Similarly to complexes **10n–14n**, the unexpected coordination of the carboxylate group was responsible for water insolubility. The dinuclear structure of complexes **10p–14p** was supported by MS spectra, as dimetallated fragments  $[M + H]^+$  and  $[M - PPh_3 + H]^+$  were observed.

C–H bond activation of *N*-benzylideneaniline **16**, which presents the COOMe group, with a palladating agent led to the *endo* five-membered cyclometallated complex  $[\{Pd(C^{\wedge}N)(\mu-OAc)\}_2]^*$  (**16a**). Derivatives with the formulae  $[\{Pd(C^{\wedge}N)(\mu-Cl)\}_2]$  (**16b**) and  $[Pd(C^{\wedge}N)L(X)]$  (**16c**: L = py, X = OAc; **16d**: L = py, X = Cl; **16e**: L = PPh<sub>3</sub>, X = OAc; **16f**: L = PPh<sub>3</sub>, X = Cl) were also obtained with a good yield. Unlike complexes **10a–14a**, the acetato- and chlorido-bridged compounds **16a** and **16b** were soluble in organic solvents. The presence of the cyclopalladated moieties was confirmed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR.

NMR characterisation of the isolated products **16c** and **16d** revealed a mixture of the *trans-N,N* and *cis-N,N* stereoisomers, which were confidently assigned by <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY experiments. <sup>1</sup>H NMR spectra in CDCl<sub>3</sub> showed a *trans-N,N*:*cis-N,N* molar ratio of 1:0.75 (**16c**, 14% *d.e.*) and 1:0.50 (**16d**, 33% *d.e.*). <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY spectra of **16c** and **16d** in CDCl<sub>3</sub> showed exchange peaks between the two isomers, indicating a slow interconversion on the NMR timescale. Characterisation of **16c** in acetone-*d*<sub>6</sub> produced three sets of signals in a 0.21:1:0.12 molar ratio, with the *cis-N,N* isomer being the major product (65% *d.e.*). Equilibrium between all three species in acetone-*d*<sub>6</sub> was confirmed by a <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY experiment. The minor system was tentatively assigned to the cationic complex *cis-N,N*- $[Pd(C^{\wedge}N)(py)(solv)]^+$  (solv = acetone-*d*<sub>6</sub> or OH<sub>2</sub>). As for **16d**, broad signals were obtained in acetone-*d*<sub>6</sub> (at 298 K and 240 K) due to fast interconversion of the isomers. The same result was observed in methanol-*d*<sub>4</sub> for **16c** and **16d**.

The <sup>1</sup>H NMR data revealed that both stereoisomers with the formula  $[Pd(C^{\wedge}N)(OAc)(py)]$  (**16c**) presented a shielded H<sup>2</sup> proton. This was attributed to the magnetic anisotropy of the pyridine ring (in the *trans-N,N* isomer) or to the carbonyl group of the monodentate acetato ligand (in the *cis-N,N* isomer). Another noticeable feature is the shielding effect of the pyridine protons of the *cis-N,N* isomer, which is

\*  $C^{\wedge}N = C_6H_4CH=N(C_6H_4-4-COOMe)$ .

consistent with the pyridine ligand being in close proximity to the non-palladated phenyl ring.

As for product **16d**, the most outstanding feature of the  $^1H$  NMR spectrum was the large difference (*ca.* 2 ppm) in the chemical shift of the  $H^2$  proton between the *trans-N,N* and the *cis-N,N* isomers. The remarkable deshielding of the  $H^2$  in the *cis-N,N* isomer was indicative of a non-classical hydrogen bond between the  $H^2$  and the chlorido ligand, which lie respectively in *cis*.

On the other hand, *in situ* preparation of **16c** and **16d** by adding pyridine- $d_5$  to a solution of the bridged complexes **16a** or **16b** in the appropriate deuterated solvent ( $CDCl_3$ , acetone- $d_6$ , or  $CD_3OD$ ) gave rise stereoselectively to the corresponding *trans-N,N* isomer or, in some cases, to a broad  $^1H$  NMR spectrum that could be attributed to a fast interconversion between the two diastereomers.

All the cyclopalladated compounds derived from monoimine **16** were insoluble in water. Nevertheless, complexes **16c** and **16d** dissolved in  $D_2O$  after the addition of an excess of pyridine- $d_5$ , which was attributed to the formation of *cis*- $[Pd(C^{\wedge}N)(py-d_5)_2]X$  ( $X = OAc$  (**16q**),  $Cl$  (**16r**)).  $^1H$  NMR spectra also showed the corresponding free amine and the metallated aldehyde (in a molar ratio of 1:0.15:0.15 (from **16c**) and 1:0.40:0.40 (from **16d**)). The presence of two pyridine molecules coordinated to the palladium atom was indicated by the simultaneous shielding effect of the aromatic protons  $H^2$ ,  $H^9$ , and  $H^{10}$ .

In contrast to the pyridine derivatives **16c** and **16d**, their analogues with triphenylphosphane exclusively produced the *trans-N,P* cyclopalladated complexes (**16e** and **16f**).

MS and IR data of the complexes derived from *N*-benzylideneaniline **16** were in accordance with the proposed structures, as were their elemental analyses.

The crystal structures of adducts **10n**·2( $CDCl_3$ ), **11p**·4( $CDCl_3$ ), **12a**·4( $CH_3COOH$ ), **13n**·4( $CDCl_3$ )·3( $H_2O$ ), **16a**·2( $CH_3COOH$ ) and **16b** were determined by X-ray diffraction. In agreement with the spectroscopic data, complexes **12a**, **16a**, and **16b** exhibit a bridged dinuclear structure in a *transoid* fashion. XRD analyses of compounds **10n**, **11p** and **13n** showed a dinuclear structure where both metallated imines act as unusual  $[C,N,O]$  chelating, bridging ligands. The dianionic  $[C,N,O]$  bridging nature of the metallated imine leads to the formation of a 16-membered macrocycle containing both palladium(II) atoms. The bond distances and bond angles in the coordination sphere

of the metal centre were in agreement with values in the literature for related compounds. Selected bond lengths are also discussed in terms of *trans* influence. In addition, intramolecular interactions of the type C–H···O and C–H···Cl are reported in detail.

It is interesting to note the dihedral angles defined by the non-metallated phenyl ring and the palladacyclic ring for complexes **10n** and **13n**, which lie in the range of 62–74°. Also, it is worth stressing that their dinuclear structures result in an intramolecular  $\pi$  stacking interaction between both non-metallated phenyl moieties.

As for acetato-bridged complexes **12a** and **16a**, an intramolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction between both palladacycles is described.

On the other hand, for compounds **12a**, **16a**, and **16b**, the interplanar angle defined by the metallacycle and the non-metallated phenyl ring falls within the interval 39–50°.

The crystal structures of adducts **10n**·2(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH), **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O), **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) and **16b** exhibit numerous intermolecular weak interactions between the *ortho*-cyclopalladated compound and the solvent (C–H/D···O, C–H···Cl, and C–H··· $\pi$ ). Additionally, adduct **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH) presents O–H···O classical hydrogen bonds between the carboxyl groups of complex **12a** and the co-crystallised acetic acid molecules.

The crystal packing of complex **10n** consists of an infinite two-dimensional network propagating in the (100) plane, dominated by weak C–H···O interactions. Adduct **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O) displays a similar packing arrangement, which is consolidated by C–H···O and C–D··· $\pi$  interactions.

As regards complex **12a**,  $\pi$  stacking interactions between neighbouring metallated phenyl rings together with intermolecular C–H···O interactions govern the crystal packing leading to a double chain motif. The crystal structure of complex **16a** is reported to be similar. In this case, the intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction is established between the metallated phenyl ring and the palladacycle.

The crystal packing of chlorido-bridged complex **16b** is mostly stabilised by intermolecular  $\pi$  stacking interactions as well as C–H···O and C–H··· $\pi$  non-conventional hydrogen bonds, generating an infinite two-dimensional network extending along the (010) plane.

Finally, a theoretical study on the stereochemistry of the bridge-splitting reaction of cyclopalladated complexes is included.\* DFT calculations were performed on an *endo* five-membered *ortho*-cyclopalladated imine model system with the formula [Pd(CH=CH-CH=NH)L(X)] (L = py, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>; X = OAc, Cl, Br, I) in order to determine the electronic energy, enthalpy and Gibbs free energy for the *trans-N,L* → *cis-N,L* isomerisation process. The calculations were carried out *in vacuo* at 0 K, as well as in acetone and chloroform solutions at 298 K. Results are discussed in terms of an antisymbiotic effect. Comparison of the Δ*G* values when varying the neutral ligand L (and holding the anionic ligand X fixed) showed that in all cases the order of stabilisation of the *trans-N,L* isomer is PMe<sub>3</sub> > PH<sub>3</sub> > NH<sub>3</sub> > py. Thus, an increment in the hardness of the ligand L leads to a stabilisation of the *cis-N,L* stereoisomer. On the other hand, the anionic ligand X tends to favour the formation of the *trans-N,L* isomer following the sequence OAc > Cl > Br > I. Despite the simplicity of these models, the general trends obtained from computational data predict the experimental findings quite well. In particular, the theoretical study reproduces the greater stability of the *cis-N,L* stereoisomer of **16c** in acetone as compared to that in the corresponding chloroform solution.

---

\* Theoretical calculations were performed by Dr. Ramón Bosque (Inorganic Chemistry Department, University of Barcelona).



## CAPÍTULO 6

---

*Síntesis de carbazoles vía activación C–H  
intramolecular catalizada por complejos de paladio*

## CHAPTER 6

*Synthesis of carbazoles via palladium-  
catalysed intramolecular C–H bond activation*



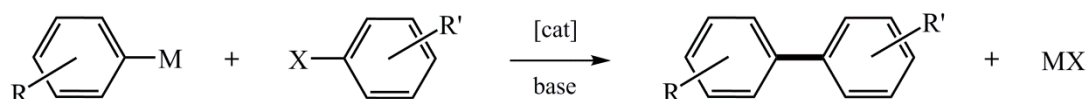


## 6.1. Introducción

Desde largo tiempo atrás, la comunidad científica se ha visto incentivada a tomar más conciencia ambiental en el diseño y ejecución de las síntesis de productos químicos, así como a elaborar rutas sintéticas más económicas.<sup>[1]</sup> En particular, desde los pioneros trabajos de F. Ullmann,<sup>[2]\*</sup> los químicos experimentalistas han destinado grandes esfuerzos, tanto en el ámbito académico como en el industrial, en el desarrollo de nuevos y más eficaces métodos para la formación de enlaces arilo–arilo.<sup>[3,4]</sup> Cabe destacar que los biarilos son subestructuras habituales en gran cantidad de productos naturales, al igual que en numerosos compuestos farmacéuticos y agroquímicos biológicamente activos, entre otros.<sup>[3–7]</sup>

Si bien es cierto que las clásicas reacciones de *cross-coupling* catalizadas por metales de transición revolucionaron décadas atrás la concepción de la formación de enlaces C–C (véase la **Figura 6.1**),<sup>[8–11]</sup> presentan ciertos inconvenientes. En primer lugar, estas reacciones requieren la preactivación de ambos arenos,<sup>[4,12]</sup> lo que puede implicar varias etapas sintéticas adicionales con su inherente coste de tiempo, reactivos y energía. En segundo lugar, una desventaja desde un punto de vista medioambiental es la baja economía atómica que suelen presentar estas reacciones.<sup>[1,4,5]</sup>

### REACCIÓN DE *CROSS-COUPLING*



M = MgX (Kumada), SnR<sub>3</sub> (Stille), B(OH)<sub>2</sub> (Suzuki),

Si(OR)<sub>3</sub> (Hiyama), ZnX (Negishi), etc.

X = Cl, Br, I, OTf, OSO<sub>2</sub>R

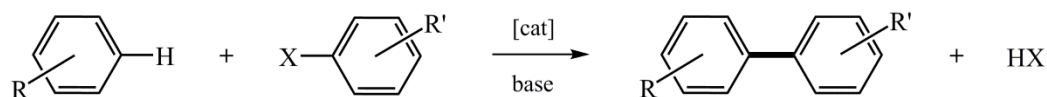
**Figura 6.1.** Esquema general de las clásicas reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos de un metal de transición para la formación de enlaces arilo–arilo, donde interviene un reactivo organometálico y un haloarilo (o pseudo-haloarilo). El nuevo enlace C–C formado se resalta con mayor grosor.

\* En 1901, F. Ullmann y J. Bielecki documentaron la formación de biarilos simétricos a partir del acoplamiento a altas temperaturas de dos haloarilos en presencia de cantidades estequiométricas de cobre.<sup>[3]</sup>

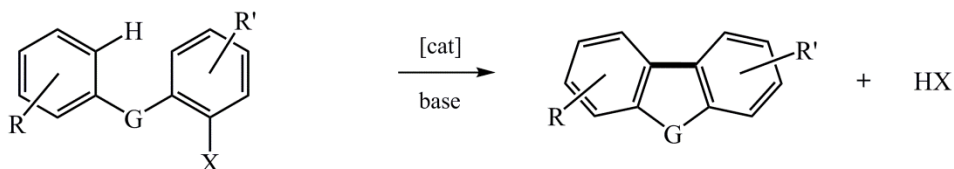
Ante estas limitaciones, resulta interesante la posibilidad de sustituir al menos una de las especies preactivadas por un simple areno<sup>[1,4,12]</sup> para dar lugar a lo que se conoce como arilación catalítica directa.\* A pesar de que existen diversos ejemplos donde se ha reemplazado el haloarilo por un areno no activado,<sup>[13-15]</sup> la opción más ventajosa es la sustitución de la especie organometálica<sup>[12]</sup> (dado que, por lo general, son reactivos relativamente caros o incluso no comerciales, cuya síntesis suele ser laboriosa e implica varias etapas).<sup>[5,12]</sup> En la **Figura 6.2** se ilustran dos vías posibles (de naturaleza intermolecular e intramolecular) para la arilación catalítica directa a partir de un areno no funcionalizado y un haloarilo.

## ARILACIÓN CATALÍTICA DIRECTA

## a) Intermolecular



## b) Intramolecular



X = Cl, Br, I, OTf

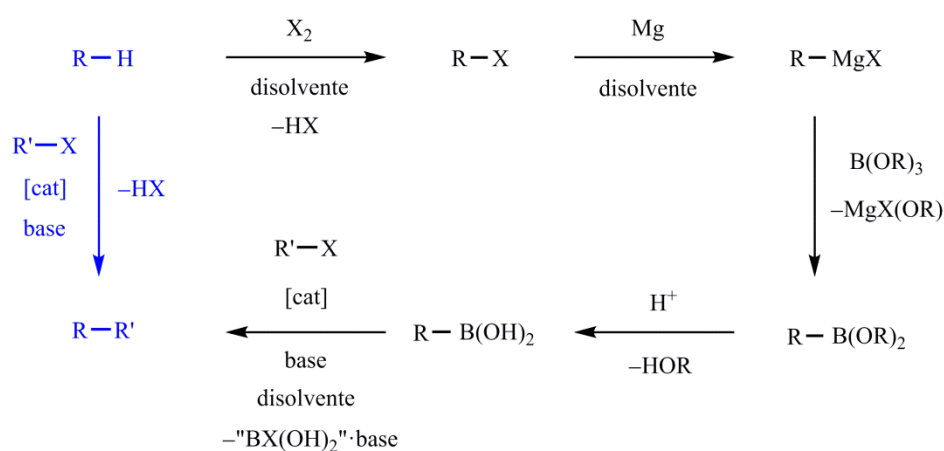
G = CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NR, O, etc.

**Figura 6.2.** Arilación catalítica directa inter- e intramolecular para la síntesis de estructuras biarílicas. El nuevo enlace C–C formado se resalta con mayor grosor.

No es sorprendente que durante la última década la arilación catalítica directa se haya erigido como una estrategia sintética poderosa para la formación de enlaces C–C,<sup>[1,4,12,16-19]</sup> al tiempo que se ha ido postulando como una alternativa atractiva a las

\* En la bibliografía también se emplea ampliamente la denominación «activación C–H» y «funcionalización del enlace C–H» para describir el acoplamiento entre un haloarilo (o pseudo-haloarilo) y un areno no activado.<sup>[4,12]</sup>

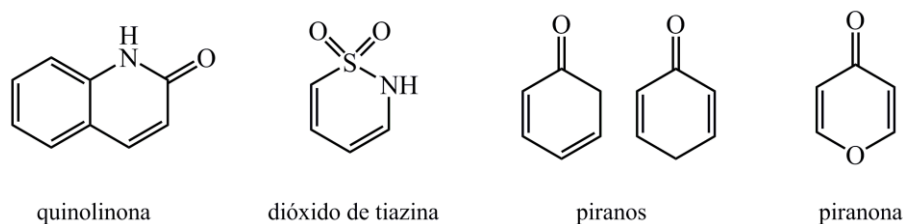
clásicas reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición.<sup>[16]</sup> El interés creciente por esta nueva metodología, que se ha visto reflejado en el exponencial número de publicaciones en la materia aparecido en los últimos años,<sup>[3,4,16,17]</sup> radica no sólo en la simplificación de la ruta sintética (en lo que al número de pasos se refiere) sino también en la reducción de los residuos generados.<sup>[4,16,17,20,21]</sup> A modo de ejemplo, la **Figura 6.3** compara de manera esquemática los procesos requeridos para la formación de un enlace C–C a través de una reacción de Suzuki (en negro), incluyendo los pasos necesarios para la síntesis del compuesto organoborano, y una estrategia más eficaz basada en la activación directa de un enlace C–H (en azul).



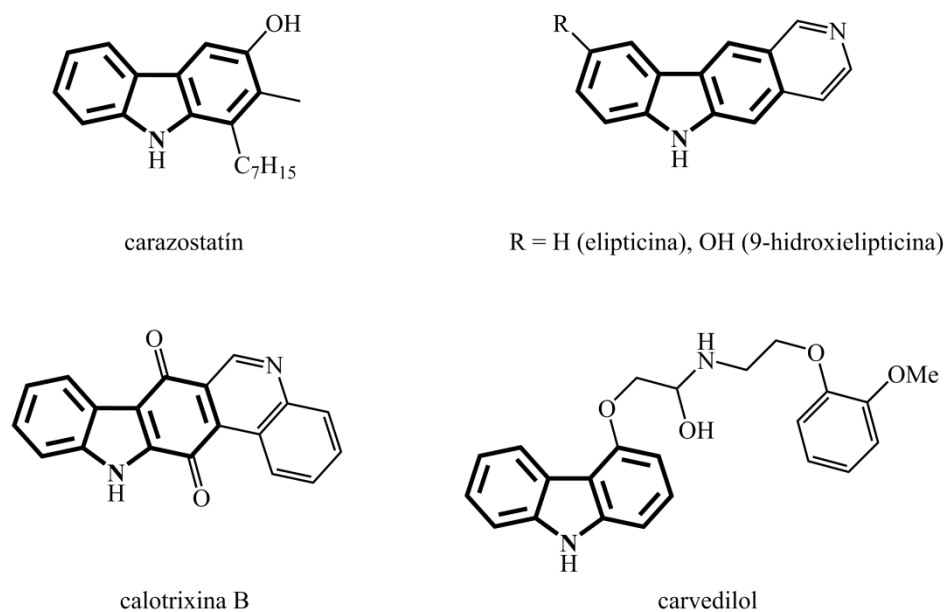
**Figura 6.3.** Ruta sintética requerida para una reacción de Suzuki (en negro), incluyendo las etapas necesarias para la formación del organoborano. En azul, método alternativo para la formación de un enlace carbono-carbono a partir de la activación directa C–H.

En particular, se ha demostrado que la activación C–H mediada por paladio es una herramienta muy útil para la preparación de heterociclos de seis miembros (como quinolinonas,<sup>[22]</sup> dióxidos de tiazinas<sup>[23]</sup> piranos,<sup>[23,24]</sup> y piranonas)<sup>[24–27]</sup> a partir de haloarilos (o pseudo-haloarilos) sustituidos.\* Asimismo, esta metodología es apropiada

\* En la figura adjunta se facilita la estructura general de los heterociclos de seis eslabones anteriormente mencionados:



para la formación de anillos de cinco eslabones en la producción de heterociclos dibenzo[*b,d*]-fusionados como los dibenzofuranos (**Figura 6.2b**, G = O),<sup>[23,28]</sup> los carbazoles (**Figura 6.2b**, G = NR),<sup>[6,7,23,29-31]</sup> y en la síntesis de otros compuestos relacionados.<sup>[29,32-34]</sup> Cabe mencionar que la estructura del carbazol está presente en el esqueleto de numerosos productos naturales, farmacéuticos, agroquímicos y en tintes.<sup>[7,16]</sup> En la **Figura 6.4** se representan algunos carbazoles biológicamente activos, como por ejemplo la elipticina, que, al igual que sus derivados, presenta gran actividad antitumoral.<sup>[6,16]</sup>



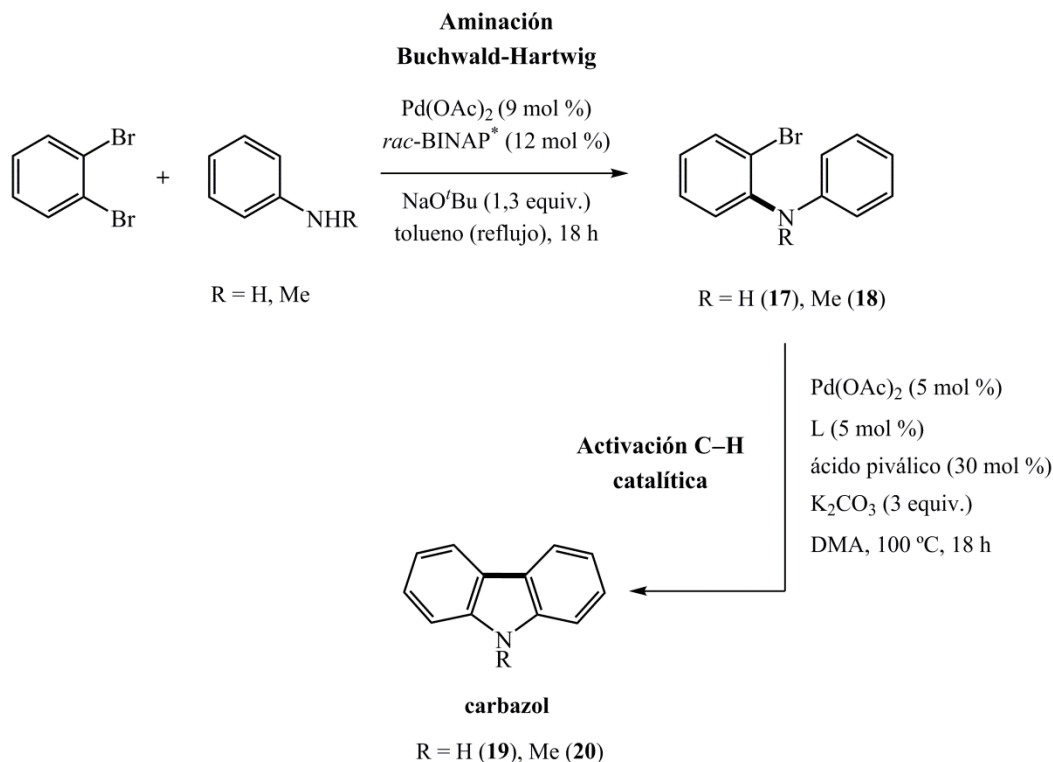
**Figura 6.4.** Ejemplos de carbazoles con interés biológico. En negrita se destaca la subunidad estructural del carbazol.

## 6.2. Síntesis de carbazoles mediante activación C–H intramolecular catalizada por complejos de paladio

El objetivo de este capítulo consiste en la preparación de heterociclos dibenzo[*b,d*]-fusionados mediante arilación catalítica directa.\* Los productos sintetizados son carbazoles, preparados en dos etapas a partir de la correspondiente anilina y *o*-dibromobenceno vía aminación catalítica (o reacción de Buchwald-Hartwig) seguida de una activación C–H

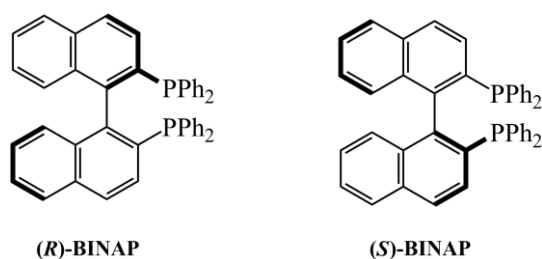
\* Estos estudios se han realizado íntegramente en la *School of Chemistry* de la Universidad de Bristol (Reino Unido) como parte de una estancia predoctoral de tres meses de duración que tuvo lugar bajo la supervisión del Prof. Robin B. Bedford.

catalítica, lo que produce la formación de un nuevo enlace C–C tras la ciclación de la diarilamina bromosustituida (véase la **Figura 6.5**).



**Figura 6.5.** Esquema de reacción en dos etapas para la síntesis de carbazoles: *a*) aminación Buchwald-Hartwig, que conduce a la formación de las diarilaminas bromosustituidas **17** (R = H) y **18** (R = Me), y *b*) activación catalítica C–H intramolecular de los sustratos **17** y **18** para dar lugar al correspondiente compuesto fusionado (**19** y **20**). Ambas etapas se realizan en atmósfera de nitrógeno. Los nuevos enlaces formados en cada proceso se resaltan con mayor grosor. En la aminación Buchwald-Hartwig, la relación molar entre los productos de partida *o*-dibromobenceno y la correspondiente anilina es 1:1,12 (síntesis de **17**) y 1:1,02 (síntesis de **18**). Las anilinas bromosustituidas se purificaron por cromatografía *flash* en columna [**17**:  $\text{SiO}_2$ , hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100:5, v/v); **18**:  $\text{SiO}_2$ , hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100:5 → 100:10 → 100:15, v/v)].

\* En la figura adjunta se representan las estructuras correspondientes a los dos atropoisómeros que componen la *rac*-BINAP.



### 6.2.1. Aminación Buchwald-Hartwig

La reacción de acoplamiento entre un haloarilo y una amina, que conduce a la formación de un nuevo enlace C–N, ha sido extensamente documentada en la bibliografía<sup>[36–42]</sup> y se ha descrito para todo tipo de sustratos (aminas primarias y secundarias, cíclicas y acíclicas, alifáticas y aromáticas, así como para haloarilos o pseudo-haloarilos).<sup>[36,39]</sup> Generalmente, la aminación Buchwald-Hartwig requiere la adición de una base, un precursor de paladio y un ligando, además de una adecuada elección del disolvente.<sup>[42]</sup> A pesar de que se han descrito ejemplos de reacciones de *cross-coupling* en ausencia de ligando,<sup>[42–46]</sup> típicamente, en las reacciones de acoplamiento C–N el precursor de paladio se estabiliza en solución mediante la adición de un ligando.<sup>[42]</sup> Su coordinación al átomo de paladio aumenta la densidad electrónica sobre el metal, lo que facilita la etapa de adición oxidante en el ciclo catalítico (véase la **Figura 6.6**).<sup>[42]</sup> La presencia de este ligando —de cierto volumen— favorecerá, además, la posterior eliminación reductora.<sup>[42]</sup> A lo largo de los años se ha diseñado un gran número de ligandos aptos para la reacción de acoplamiento carbono–nitrógeno, dentro de los que destacan los trialquilfosfanos, difosfanos, monofosfanos con esqueleto bifenilo, fosfanos derivados del ferroceno y los carbenos.<sup>[42]</sup> Sin duda, uno de los más utilizados es el ligando 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (comúnmente conocido como BINAP).<sup>[36]</sup> Otro componente crucial en el sistema de reacción es la base, que desprotona la amina antes o después de la coordinación al átomo de paladio (véase la **Figura 6.6**).<sup>[42]</sup> Debido a esto, se necesitan al menos cantidades estequiométricas de la base.<sup>[42]</sup>

La síntesis de los compuestos **17** y **18**, cuyas condiciones de reacción se encuentran detalladas en la **Figura 6.5**, se ha realizado a partir del acoplamiento entre *o*-dibromobenceno y una amina aromática (anilina o *N*-metilanilina, respectivamente). Tras mantener la mezcla 18 horas a reflujo de tolueno y en presencia de Pd(OAc)<sub>2</sub>, NaO<sup>t</sup>Bu y *rac*-BINAP, se deja enfriar, se filtra sobre celita y se concentra el filtrado, para luego someterlo a una purificación por cromatografía en columna. Las diarilaminas bromosustituidas **17** y **18** son aceites, que en el mejor de los casos se obtuvieron con un rendimiento del 51 % (**17**) y del 42 % (**18**).

Sobre las condiciones empleadas en la síntesis de los compuestos **17** y **18**, cabe indicar que la elección de la BINAP como ligando se basa en que ha mostrado excelentes





solubilizar los componentes del sistema catalítico y al permitir trabajar en una amplia ventana de temperaturas, sino que también es determinante en cuanto a la estabilización de los intermedios del ciclo catalítico.<sup>[42]</sup> Otras alternativas suelen ser el uso de éteres (como el THF o el 1,4-dioxano) o, en casos donde haya problemas de solubilidad, disolventes polares como el DMSO o la DMF.<sup>[42]</sup>

La síntesis de los compuestos **17** y **18** se realizó a reflujo de tolueno, temperatura que se encuentra dentro del rango habitual de trabajo para las reacciones de aminación (65–110 °C,<sup>[41,42]</sup> aunque también hay ejemplos descritos a temperatura ambiente —con ligandos muy activos— u otros casos con temperaturas de hasta 140 °C —usando complejos paladacíclicos).<sup>[42]</sup>

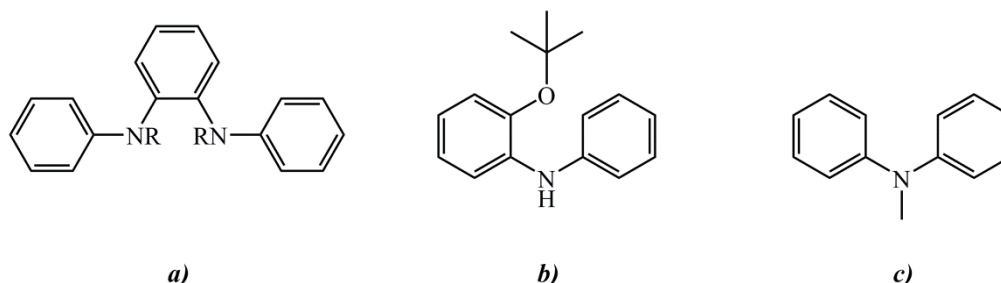
El precursor de paladio empleado en estas reacciones es Pd(OAc)<sub>2</sub>, pues se ha consagrado como un precatalizador muy efectivo en las aminaciones Buchwald-Hartwig (incluso, a menudo, dando lugar a reacciones más rápidas que al utilizar [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] —otro clásico precursor de estas reacciones—).<sup>[48]</sup> Por supuesto, la elección de un precursor de paladio adecuado está mucho más acotada que la del ligando. Típicamente, se emplean precursores de Pd(0) o Pd(II) —estos últimos se reducen *in situ* a paladio cerovalente, generalmente por acción de la amina en presencia del ligando y una base.<sup>[42,48]</sup>

Inicialmente, la reacción de obtención de 2-bromo-*N*-fenilnilina (**17**) se realizó con cantidades equimolares de *o*-dibromobenceno y anilina, lo que condujo a un rendimiento del 46 %. Con objeto de optimizar esta síntesis, la reacción se controló durante 24 h mediante cromatografía de gases empleando un detector de espectrometría de masas (GC/MS). Después de una hora de reacción, se detectó poca cantidad de anilina en comparación con el sustrato dibromado, y una relación *o*-dibromobenceno:**17** cercana a 1:1.\* Ante este consumo de anilina, se decidió añadir más amina dejando evolucionar la mezcla durante varias horas entre las distintas adiciones (de 0,2 y 0,5 equivalentes). Tras 6 horas de reacción, la adición total de 1,2 equivalentes de anilina no produjo cambios significativos. Sin embargo, a las dos horas de trabajar con 1,7 equivalentes de anilina se detectaron pequeñas cantidades del producto que resulta de la aminación de ambas

---

\* Valores de *m/z* y tiempos de retención (R<sub>t</sub>): a) anilina, *m/z* 93 [M]<sup>+</sup>, R<sub>t</sub> (min) 4,65; b) *o*-dibromobenceno, *m/z* 236 [M]<sup>+</sup>, R<sub>t</sub> (min) 6,64; c) 2-bromo-*N*-fenilnilina (**17**), *m/z* 247 [M]<sup>+</sup>, R<sub>t</sub> (min) 10,36.

posiciones bromadas (véase la **Figura 6.7a**).<sup>\*</sup> Al incrementar el tiempo de reacción se observó un aumento notable de subproducto diaminado, lo que va en detrimento de la formación del compuesto **17**.



**Figura 6.7.** Posibles subproductos en la reacción de Buchwald-Hartwig: a) producto derivado de la doble aminación del *o*-dibromobenceno, b) producto eterificado, y c) producto de hidrodeshalogenación.

En una preparativa posterior se obtuvo un mayor rendimiento del compuesto **17** (el 51 % previamente citado) al emplear una relación molar de los productos de partida de 1:1,12. Con estas mismas condiciones, se evaluó el efecto de aumentar la cantidad de base (de 1,3 equivalentes a 2), pero disminuyó de manera notable la formación de 2-bromo-*N*-fenilnilina (**17**, 42 %). A pesar de que el *tert*-butóxido de sodio ha conducido a excelentes resultados en los acoplamientos carbono–nitrógeno —motivo por el cual se usa comúnmente—,<sup>[36,39]</sup> ha mostrado incompatibilidad con un reducido número de grupos funcionales<sup>[36,39,42,49,50]</sup> (en cuyos casos puede optarse por otras bases tales como Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o NaOH, entre otras).<sup>[42]</sup> Ciertamente, se ha visto que la gran mayoría de las reacciones secundarias producidas en las aminaciones Buchwald-Hartwig se deben a la base empleada.<sup>[42]</sup> En el caso particular de la síntesis de la diarilamina bromosustituida **17**, la disminución del rendimiento podría deberse a la formación del producto eterificado representado en la **Figura 6.7b** tras un ataque de la base sobre la posición bromada del compuesto **17**, tal como ya se ha descrito en la bibliografía para un compuesto análogo.<sup>[21]</sup>

El producto obtenido (**17**) se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H, espectrometría de masas y análisis elemental. El rasgo más destacable del espectro de RMN de protón en CDCl<sub>3</sub> es una señal ancha a 6,1 ppm, asignable al protón NH. Los datos obtenidos se ajustan a los valores descritos en la bibliografía.<sup>[51,52]</sup>

<sup>\*</sup> Subproducto doblemente aminado: *m/z* 260 [M]<sup>+</sup>, R<sub>t</sub> (min) 14,8.

La síntesis del compuesto 2-bromo-*N*-metil-*N*-fenilanimilina (**18**) se probó inicialmente a partir de la desprotonación de la 2-bromo-*N*-fenilanimilina (**17**) con *n*-BuLi (−78 °C, THF) y posterior adición de yodometano, dando lugar a buenos rendimientos. Sin embargo, el compuesto **18** es difícil de purificar por cromatografía en columna si existen trazas del producto de partida.

La *N*-metil-*N*-fenilanimilina 2-bromosustituida (**18**) se preparó preferentemente a partir de una aminación Buchwald-Hartwig, utilizando las condiciones descritas en la **Figura 6.5** y controlando la evolución de la reacción por GC/MS. La reacción se detuvo cuando se alcanzó una conversión razonable, pese a que también se detectó la formación de varios subproductos. El más destacado es el producto de hidrodeshalogenación (véase la **Figura 6.7c**), ya documentado en la bibliografía en procesos análogos.<sup>[16,21,30]</sup> Tras la purificación por cromatografía en columna, el producto de hidrodeshalogenación se aisló con un rendimiento del 11 %. También se obtuvo una mezcla de productos no identificados y trazas del compuesto resultante de la doble aminación del *o*-dibromobenceno (**Figura 6.7a**). Todos estos subproductos se detectaron por GC/MS y por RMN de <sup>1</sup>H.\* Según los análisis por GC/MS, el producto de hidrodeshalogenación ya está presente transcurrida una hora de reacción, cuando el porcentaje de 2-bromo-*N*-metil-*N*-fenilanimilina (**18**) es aún insuficiente.

Tras la purificación por cromatografía en columna, la 2-bromo-*N*-metil-*N*-fenilanimilina (**18**) se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}, espectrometría de masas y análisis elemental. Los valores obtenidos concuerdan con los datos bibliográficos.<sup>[35]</sup>

## 6.2.2. Activación C–H catalítica

### 6.2.2.1. Consideraciones previas acerca de los posibles mecanismos

Antes de proceder a analizar los resultados obtenidos en la reacción de ciclación de las diarilaminas bromosustituidas **17** y **18**, es obligado comentar sucintamente los mecanismos propuestos en la bibliografía para este tipo de procesos.

---

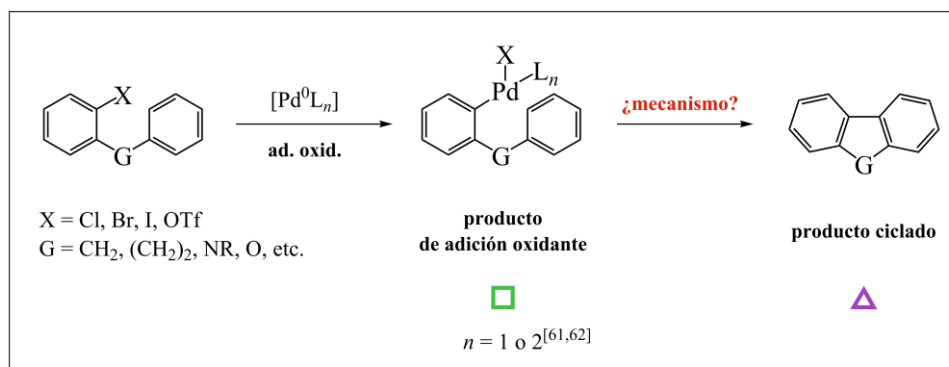
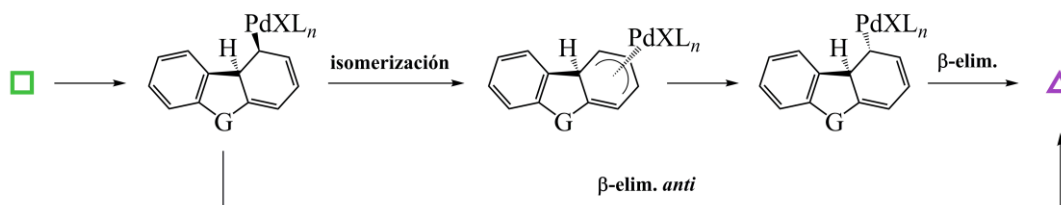
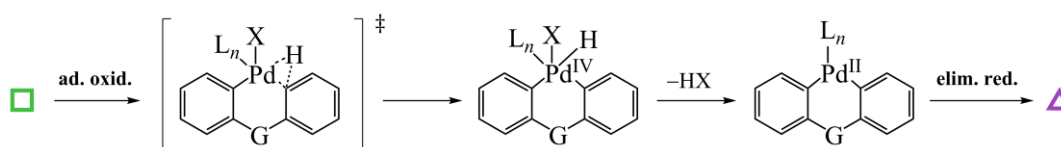
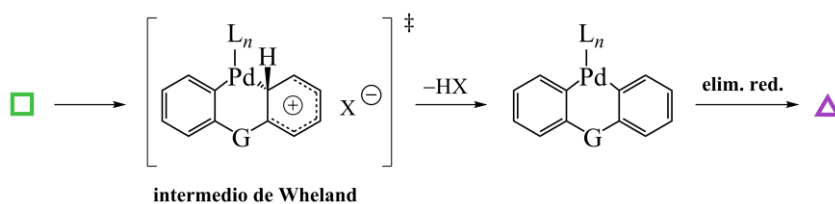
\* Valores de *m/z* y tiempos de retención (*R<sub>t</sub>*): *a*) *o*-dibromobenceno, *m/z* 236 [M]<sup>++</sup>, *R<sub>t</sub>* (min) 6,64; *b*) producto de hidrodeshalogenación, *m/z* 181 [M]<sup>++</sup>, *R<sub>t</sub>* (min) 9,08; *c*) producto doblemente aminado, *m/z* 288 [M]<sup>++</sup>, *R<sub>t</sub>* (min) 13,58.

Se ha propuesto que la reacción de arilación directa intramolecular ocurre tras una adición oxidante del haloarilo al metal de transición, seguida de distintas vías posibles para la formación del nuevo enlace C–C. Tal como ilustran las **Figuras 6.8 y 6.9**, la activación C–H del producto de adición oxidante puede operar según: 1) un mecanismo tipo Heck, donde se produce una inserción del areno en el enlace C–Pd seguida de una  $\beta$ -eliminación *anti* (o, si tiene lugar una isomerización, a una  $\beta$ -eliminación *syn* convencional),<sup>[4,53–57]</sup> 2) un mecanismo de adición oxidante, que implica la formación de especies de Pd(IV),<sup>[4,58,59]</sup> 3) un mecanismo de sustitución electrófila aromática ( $S_{EAr}$ ), que procede a través del intermedio de Wheland,<sup>[4,54–56,60–62]</sup> y 4) un mecanismo de desprotonación asistido inter- o intramolecularmente por una base añadida al medio de reacción,<sup>[4,12,63]</sup> o bien un mecanismo de desprotonación sin la asistencia de una base externa, donde un ligando aniónico X ya coordinado al paladio (X = halógeno) asiste a la extracción del átomo de hidrógeno, proceso que transcurre por medio de una metátesis de enlaces  $\sigma$ .<sup>[4,12,54,63,64]</sup>

A pesar del potencial sintético de la arilación directa catalizada por paladio, esta reacción se ha investigado poco desde un punto de vista mecanístico en comparación con las reacciones de *cross-coupling*.<sup>[64]</sup> Entre las diferentes vías posibles para transformar el producto de adición oxidante en el compuesto ciclado, se considera que el mecanismo que presenta cierta analogía con el de la reacción de Heck es uno de los menos probables, debido a que una  $\beta$ -eliminación en *anti* es poco frecuente.<sup>[4,53,63]</sup> Sin embargo, algunos autores defienden la mayor viabilidad del proceso proponiendo una isomerización del complejo previa a la  $\beta$ -eliminación.<sup>[4,54]</sup>

Por otra parte, si bien la vasta mayoría de los procesos de formación de enlaces C–C catalizados por paladio transcurren a través de un ciclo catalítico Pd(0)/Pd(II),<sup>[58]</sup> un sistema Pd(II)/Pd(IV) también es viable, como acreditan los trabajos de Sanford y colaboradores<sup>[58,59]</sup> —aunque más inusual, debido a que por lo general va asociado a un camino energético de mayor energía.<sup>[65]</sup>

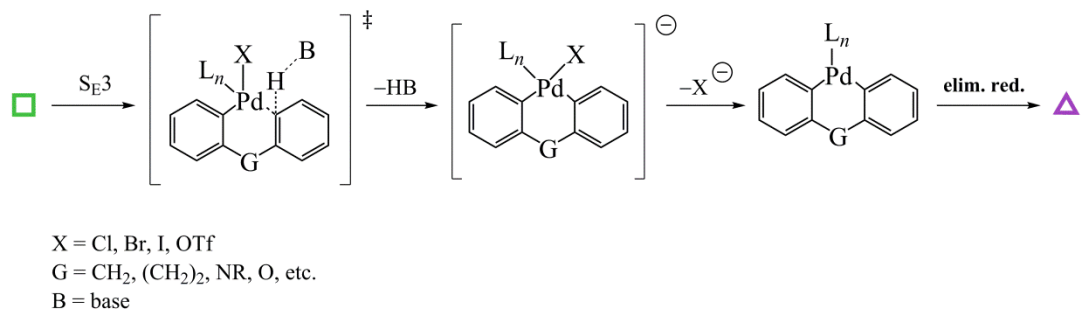
Según la bibliografía, uno de los mecanismos más establecidos es el que procede a través de una sustitución electrófila aromática.<sup>[63]</sup> Ello no obstante, Fagnou y colaboradores presentaron para la síntesis de ciertos biarilos algunos parámetros cinéticos que no concordaban con tal mecanismo, sino con un camino alternativo donde la activación C–H era la etapa limitante de la reacción.<sup>[12,66]</sup> Con este precedente, Echavarren y Maseras propusieron un nuevo mecanismo para la activación C–H de


**MECANISMO TIPO HECK**

**MECANISMO DE ADICIÓN OXIDANTE**

**MECANISMO DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA AROMÁTICA ( $S_E\text{Ar}$ )**


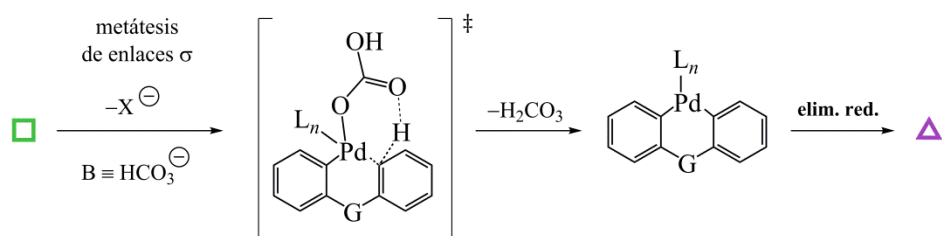
**Figura 6.8.** Algunos mecanismos propuestos para la reacción de arilación directa intramolecular: mecanismo tipo Heck, mecanismo de adición oxidante y mecanismo de sustitución electrófila aromática. El resto de los mecanismos establecidos se ilustran en la **Figura 6.9**. El ligando L también puede corresponder a una molécula de disolvente.

MECANISMO DE DESPROTONACIÓN

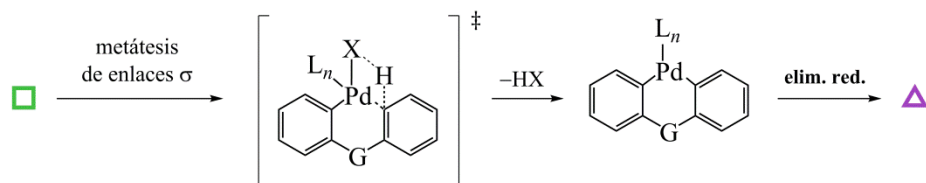
a) Asistido intermolecularmente por una base externa



b) Asistido intramolecularmente por una base externa



c) Sin asistencia de una base externa



**Figura 6.9.** Mecanismo de desprotonación propuesto para la reacción de arilación directa intramolecular, que procede a través de intermedios paladacíclicos. El resto de los mecanismos aceptados en la bibliografía se ilustran en la **Figura 6.8**. Los símbolos  $\square$  y  $\triangle$  corresponden, respectivamente, al producto de adición oxidante y al producto ciclado (véase la **Figura 6.8**).

arilos basado en la extracción de este átomo de hidrógeno mediante la asistencia de una base,<sup>[63,64,67]</sup> que podía ocurrir por medio de un proceso concertado de sustitución electrófila trimolecular (S<sub>E</sub>3, **Figura 6.9a**),<sup>[4,12]</sup> o a través de una metátesis de enlaces  $\sigma$  (**Figuras 6.9b y c**).<sup>[63,64]</sup> Este mecanismo, conocido como mecanismo de desprotonación, ha ido reafirmando desde entonces como la opción más probable. A pesar de esto, cabe tener presente que una reacción puede operar simultáneamente a través de más de un mecanismo<sup>[68]</sup> y que éste depende íntimamente del sustrato, del metal de transición, de la base, del solvente y del ligando empleado.<sup>[4]</sup>

### 6.2.2.2. *Discusión de los ensayos catalíticos de la reacción de ciclación*

Una vez aisladas las diarilaminas bromosustituidas **17** y **18**, se llevó a cabo una segunda etapa, que consiste en la ciclación catalítica de estos compuestos para dar lugar a sus respectivos carbazoles. Las condiciones de reacción se han representado en la **Figura 6.5**.

En relación al ligando empleado en las reacciones de arilación directa cabe decir que éste depende íntimamente del haloarilo de partida.<sup>[4]</sup> Los yodoarilos —más reactivos que sus análogos halogenados más ligeros—<sup>[4,8]</sup> suelen reaccionar fácilmente en presencia de fosfanos monodentados moderadamente electrodonadores (como PPh<sub>3</sub>), al igual que muchos bromoarilos.<sup>[4]</sup> Para conseguir rendimientos más satisfactorios, sin embargo, algunos bromoarilos requieren el uso de fosfanos más voluminosos y ricos en electrones (tales como trialquilfosfanos<sup>[4]</sup> o los dialquilbifosfanos de Buchwald).<sup>[69,70]</sup> En cambio, estos ligandos electrodonadores e impedidos estéricamente suelen ser indispensables ante sustratos con enlaces C–Cl, donde la adición oxidante que tiene lugar en la primera etapa del ciclo catalítico es más costosa. Otra alternativa que ha conducido a buenos resultados es el empleo de carbenos *N*-heterocíclicos (ligandos NHC),<sup>[4,12]</sup> familia de ligandos que ha atraído un interés creciente en la catálisis de los metales de transición debido a su marcada naturaleza electrodonadora.<sup>[12,71–74]</sup> También se han descrito en la bibliografía algunas reacciones de arilación directa catalizadas por paladio en ausencia de ligando.<sup>[4]</sup>

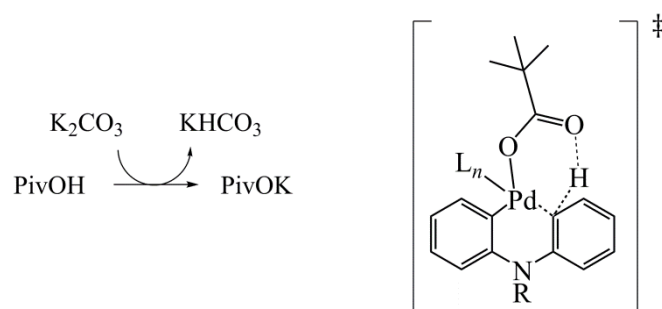
Teniendo en cuenta que la elección del ligando no es una tarea trivial, se realizó un amplio barrido de ligandos para la activación aromática C–H de los sustratos **17** y **18**, empleando monofosfanos y difosfanos electrodeficientes (fluoroalquilfosfanos), fosfanos voluminosos y electrodonadores (P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> y PCy<sub>3</sub>), fosfitos, arsanos y carbenos.

La ciclación de las diarilaminas bromosustituidas **17** y **18** se realizó en *N,N*-dimetilacetamida (DMA), a 100 °C y durante 18 horas, en presencia de Pd(OAc)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ácido piválico (PivOH).<sup>\*</sup> Comúnmente, las reacciones de arilación directa catalizadas por paladio se han descrito en disolventes polares y apróticos (tales como DMA, DMF, CH<sub>3</sub>CN y DMSO), aunque también hay ejemplos en tolueno y en xileno,<sup>[4]</sup> empleando típicamente Pd(OAc)<sub>2</sub> o [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] como fuente de paladio.<sup>[61,62]</sup> Por lo general se precisan temperaturas por encima de los 100 °C y tiempos largos de reacción (de varias horas o

---

\* Cuyo nombre sistemático es ácido 2,2-dimetilpropanoico. También es conocido como ácido trimetilacético.

días).<sup>[4,61,62]</sup> Por otro lado, el carbonato de potasio es una base ampliamente utilizada en este tipo de reacciones, al igual que otras sales inorgánicas entre las que se encuentran  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , KOAc,  $t\text{BuOK}$  y CsOPiv (OPiv = pivalato).<sup>[4]</sup> Aunque el papel de la base en ocasiones es aún incierto, en los últimos años se ha propuesto que en diversos sistemas la base está íntimamente involucrada en el ciclo catalítico.<sup>[4,63,64,67]</sup> Sin embargo, teniendo presente la baja solubilidad de muchas de estas sales en los disolventes orgánicos, y que la actividad catalítica de algunos sistemas estudiados en la bibliografía se ve disminuida en presencia de un exceso de una sal pivalato<sup>[75]</sup> —más soluble en disolventes orgánicos—,<sup>[4]</sup> Fagnou investigó la posibilidad de combinar un ácido soluble en DMA (PivOH) con una base escasamente soluble ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), lo que resultó en muy buenos resultados catalíticos.<sup>[75]</sup> En la **Figura 6.10** se ilustra cómo el ácido pivalico puede contribuir en la activación del enlace C–H.

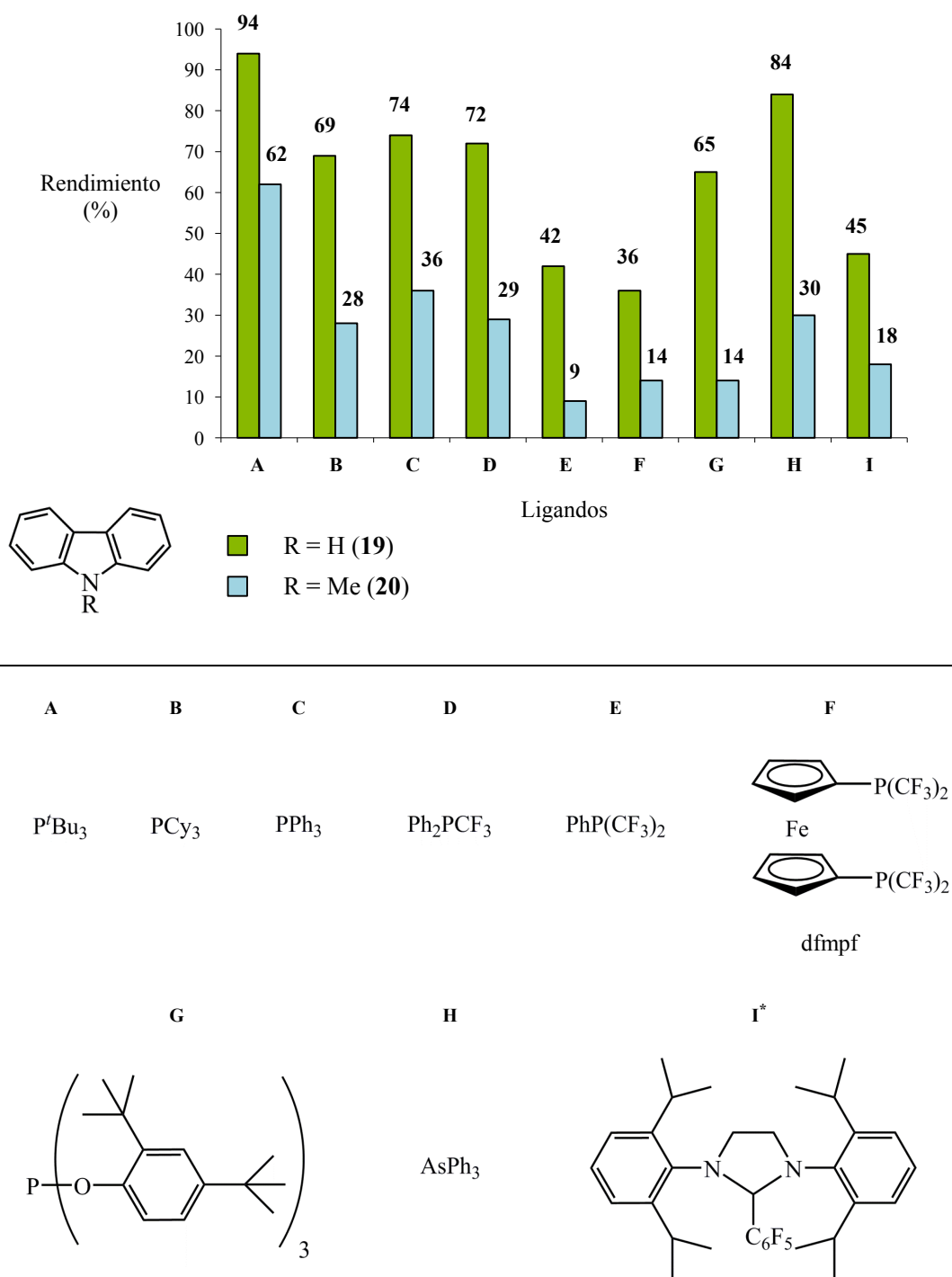


**Figura 6.10.** Posible participación del ácido pivalico, previamente desprotonado por la base, en la activación C–H aromática.<sup>[75]</sup>

La reacción de ciclación de las anilinas bromosustituidas **17** y **18** se realizó por duplicado para cada ligando. El rendimiento de la reacción se calculó por RMN de  $^1\text{H}$ , utilizando mesitileno como estándar interno (para el carbazol **19**) o 1,3,5-trimetoxibenceno (carbazol **20**). Los resultados se resumen en el histograma de la **Figura 6.11**. La caracterización de los carbazoles **19** y **20** por RMN de protón y carbono-13 se corresponde con los datos publicados en la bibliografía.<sup>[76,77]</sup>

En primera instancia, puede observarse que la sustitución del nitrógeno de la diarilamina es determinante en el avance de la reacción de arilación directa. La presencia de un grupo metilo dificulta notoriamente la activación C–H para conducir al correspondiente carbazol, efecto que se confirma en un amplio abanico de ligandos con diferentes propiedades electrónicas y estéricas. Estos resultados contrastan con los obtenidos por





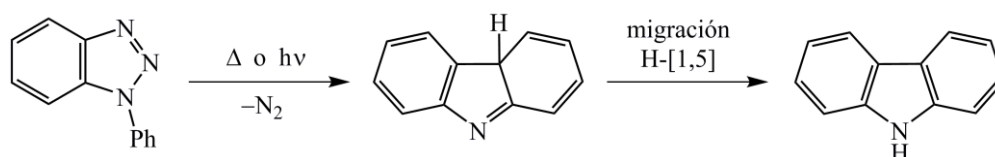
**Figura 6.11.** Rendimientos obtenidos en la síntesis de los carbazoles **19** (en verde) y **20** (en azul) empleando ligandos de distinta naturaleza (A–I) [calculados por RMN de  $^1H$  utilizando mesitileno (carbazol **19**) o 1,3,5-trimetoxibenceno (carbazol **20**) como estándar interno].

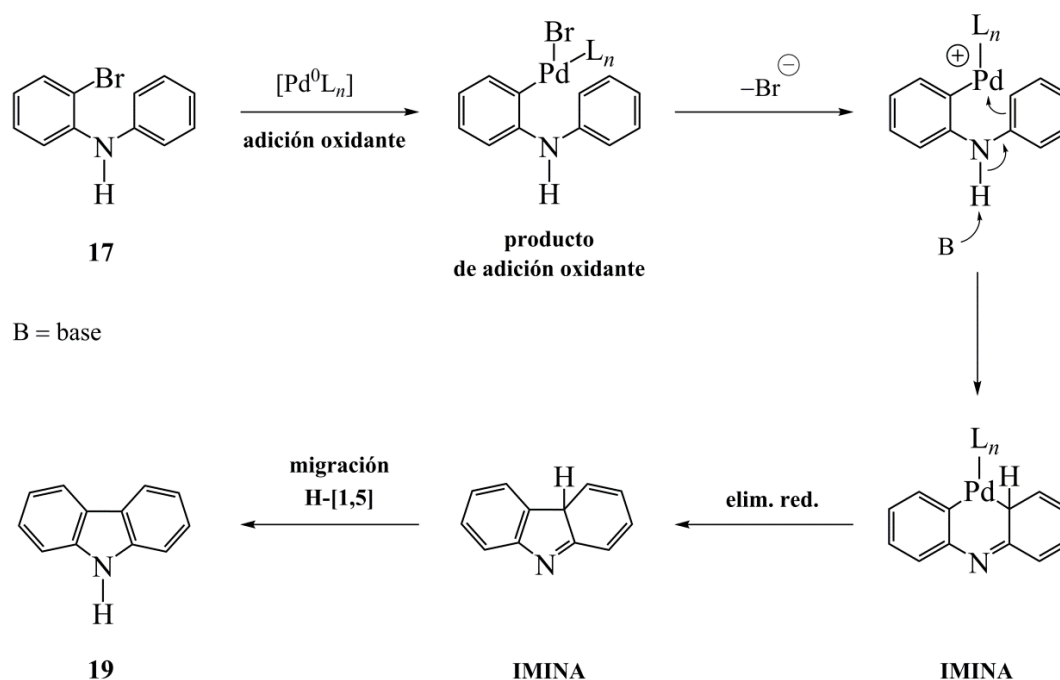
\* El carbeno *N*-heterocíclico insaturado se obtiene por termólisis del compuesto 1,3-bis(2',6'-diisopropilfenil)-2-(pentafluorofenil)imidazolidina (**I**), con la consiguiente pérdida de una molécula de pentafluorobenceno.<sup>[71,78]</sup>

Bedford y colaboradores en publicaciones previas, donde diarilaminas clorosustituidas conducían a mayores rendimientos del carbazol si el nitrógeno presentaba un sustituyente metilo en lugar de un hidrógeno.<sup>[6,30]</sup> Hasta ahora, se había observado que la síntesis de carbazoles con un grupo NH requería condiciones más forzadas (temperaturas más elevadas —a veces microondas—, más porcentaje de catalizador o tiempos de reacción más prolongados),<sup>[6,16,30]</sup> mientras que la preparación de carbazoles *N*-alquilados a partir de su correspondiente haloarilo y anilina transcurría más fácilmente, en muchos casos en un solo paso (sin necesidad de aislar previamente la diarilamina 2-halosustituida).<sup>[30]</sup> Estos resultados pueden responder a que la activación C–H de los sustratos **17** y **18** transcurra posiblemente a través de mecanismos muy dispares.

Ante los inesperadamente bajos rendimientos del carbazol *N*-alquilsustituido (**20**) frente al carbazol **19**, actualmente Bedford y colaboradores están destinando esfuerzos en la elucidación del mecanismo de la reacción. Aunque estos estudios se encuentran todavía en una etapa muy preliminar, se está valorando la posibilidad de que la arilación catalítica directa de la diarilamina secundaria **17** (es decir, con un grupo NH) transcurra a través de un nuevo mecanismo, ilustrado en la **Figura 6.12**. En este mecanismo —sólo plausible para sustratos con un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno— tiene lugar la desprotonación del grupo NH, lo que genera la formación de un intermedio paladacíclico con un grupo imino en su esqueleto y la desaromatización de uno de los anillos. La aromaticidad de la especie se restablece tras una migración [1,5] del átomo de hidrógeno, proceso ya documentado en la bibliografía para la formación del carbazol **19** a partir del método de Graebe-Ullmann.<sup>[21,79]\*</sup> La pérdida de aromaticidad de sistemas parecidos se ha observado en dos artículos recientes de Bedford y colaboradores, donde consiguen aislar un intermedio imina en la síntesis de carbazoles y de otros heterociclos fusionados.<sup>[21,80]</sup> En ambos casos proponen un camino de desaromatización tal como el de la **Figura 6.12**, que, al depender íntimamente de la base empleada, sugieren que está

\* Método de Graebe-Ullmann para la síntesis de carbazoles a partir de *N*-arilbenzotriazinas:<sup>[21,79]</sup>





**Figura 6.12.** Mecanismo alternativo para la arilación catalítica directa del sustrato **17**, donde tiene lugar una desaromatización con formación de una imina, seguida de una migración [1,5] de hidrógeno para restablecer la aromaticidad del compuesto. La elucidación del mecanismo de esta reacción es actual objeto de estudio en el grupo de R. Bedford.

más favorecido que un mecanismo de tipo Heck. No obstante, los intermedios imina publicados presentan un metilo en lugar del hidrógeno que sufre la migración [1,5] en la **Figura 6.12**, por lo que el compuesto orgánico no puede restablecer la aromaticidad del anillo.

La hipótesis de que la arilación directa de la diarilamina **17** pueda transcurrir a través de una desaromatización catalítica, para dar un complejo poco estable que —a fin de restablecer la aromaticidad— experimentará seguidamente una migración [1,5] de un átomo de hidrógeno, plantea la posibilidad de que la «activación» del enlace C–H no esté, después de todo, mediada por complejos metálicos.<sup>[21]</sup> Ante esta posibilidad, el grupo de Bedford está centrado actualmente en abordar el tema en mayor profundidad.

Volviendo a los datos expuestos en la **Figura 6.11**, puede observarse que los rendimientos de los compuestos heterocíclicos **19** y **20** guardan una tendencia similar según el ligando empleado y, a grandes rasgos, pueden establecerse cuatro grupos:

$P^tBu_3 > AsPh_3^* > PPh_3 \sim Ph_2PCF_3 \sim PCy_3 \sim \text{fosfito}^\dagger > \text{carbeno} \sim PhP(CF_3)_2 \sim \text{dfmpf}$ . Por otra parte, cabe notar que gran parte de los ligandos ensayados conducen a rendimientos satisfactorios del carbazol **19**, mientras que en la síntesis de su análogo *N*-alquilado (**20**) únicamente el ligando tri(*tert*-butil)fosfano (**A**) presenta resultados catalíticos aceptables.

En ambos casos, los mejores rendimientos se han obtenido con tri(*tert*-butil)fosfano (**A**) (94 % en el caso del carbazol **19**, y 62 % para el carbazol **20**), un ligando rico en electrones y voluminoso. Según la bibliografía, por lo general, la adición de fosfanos dadores e impedidos estéricamente aceleran la reacción de arilación;<sup>[61,81]</sup> pues, de acuerdo con el mecanismo comentado en el Apartado 6.2.2.1, los ligandos electrodonadores favorecen la formación del producto de adición oxidante al convertir el paladio en un centro más rico en electrones, y los ligandos voluminosos favorecen la etapa de eliminación reductora. En consonancia, monofosfanos con moderada capacidad electrodonadora ( $PPh_3$ , **C**) o con sustituyentes electroattractores  $\{Ph_2PCF_3$  (**D**) y  $PhP(CF_3)_2$  (**E**) $\}$  condujeron a rendimientos marcadamente inferiores. El descenso en el rendimiento de la reacción es especialmente acusado al introducir un segundo grupo trifluoroalquilo en el fosfano [para el carbazol **19**, se obtiene un valor del 72 % con  $Ph_2PCF_3$  frente a un 42 % con  $PhP(CF_3)_2$ ; y, de manera análoga, en la síntesis del carbazol **20** se obtiene un rendimiento del 29 % con  $Ph_2PCF_3$  frente a un 9 % empleando  $PhP(CF_3)_2$ ]. Cabe destacar, sin embargo, que es sorprendente que el ligando  $PCy_3$  —de basicidad similar a la  $P^tBu_3$ — no siga la tendencia observada para el resto de los fosfanos monodentados, lo que muestra la existencia de varios factores que pueden influir en la eficiencia del proceso de arilación.

Los peores rendimientos se obtuvieron con los ligandos más electrodeficientes  $\{PhP(CF_3)_2$  (**E**) y el difosfano  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4P(CF_3)_2\}_2]$  (dfmpf, **F**) $\}$ . A pesar de estos resultados, cabe decir que en la bibliografía también existen ejemplos de arilaciones catalíticas directas favorecidas con fosfanos fuertemente electrodeficientes, como es el caso de las excelentes aportaciones de Fagnou y colaboradores.<sup>[66,82]</sup>

Por otra parte, el ligando triarilfosfito (**G**, impedido estéricamente) mostró buena actividad catalítica en la síntesis del carbazol **19**, aunque el rendimiento se vio incrementado al utilizar otros monofosfanos, también voluminosos, pero con mayor

---

\* El trifenilsarsano conduce a un rendimiento ligeramente diferente en una y otra síntesis. En la preparación del carbazol **20** este valor quedaría englobado en el tercer grupo de ligandos.

† El ligando fosfito conduce a rendimientos más parecidos al último grupo de ligandos en la síntesis del carbazol **20**.

capacidad electrodonadora {P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (**A**) y PCy<sub>3</sub> (**B**)}. En lo que se refiere al carbeno (**I**), y pese a su destacada condición electrodonadora, dio lugar a un rendimiento moderado en la síntesis del carbazol **19** (45%) y bajo en el caso de su análogo *N*-alquilo (**20**, 18%).

Tras evaluar la actividad catalítica de una serie de ligandos con distintas propiedades estéricas y electrónicas, puede concluirse que, en presencia de Pd(OAc)<sub>2</sub>, una base y ácido pivalico, el ligando tri(*tert*-butil)fosfano cataliza eficientemente la reacción de formación de los compuestos biarílicos **19** y **20**, que tienen lugar por arilación directa intramolecular de las diarilaminas bromosustituidas **17** y **18**, con rendimiento excelente (carbazol **19**) o moderado-alto (carbazol **20**). A fin de mejorar estos resultados iniciales, en la actualidad el grupo de R. Bedford está interesado en profundizar en la reacción de arilación catalítica a nivel mecanístico, al tiempo que se están planteando más series sistemáticas de ligandos que ayuden al mejor entendimiento de este proceso.

## Bibliografía

- [1] V. Ritleng, C. Sirlin, and M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, **2002**, *102* (5), 1731–1769.
- [2] F. Ullmann and J. Bielecki, *Chem. Ber.*, **1901**, *34* (2), 2174–2185.
- [3] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, and M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, *102* (5), 1359–1469.
- [4] D. Alberico, M. E. Scott, and M. Lautens, *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (1), 174–238.
- [5] L. Ackermann, R. Vicente, and A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48* (52), 9792–9826.
- [6] R. B. Bedford, M. Betham, J. P. H. Charmant, and A. L. Weeks, *Tetrahedron*, **2008**, *64* (26), 6038–6050.
- [7] H. J. Knölker and K. R. Reddy, *Chem. Rev.*, **2002**, *102* (11), 4303–4427.
- [8] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, and D. Holder, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248* (21–24), 2283–2321.
- [9] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *653* (1–2), 46–49.
- [10] L. Yin and J. Liebscher, *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (1), 133–173.
- [11] *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (vols. 1 and 2), 2<sup>nd</sup> ed., A. De Meijere and F. Diederich (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim (Germany), **2004**.
- [12] L. C. Campeau and K. Fagnou, *Chem. Commun.*, **2006**, (12), 1253–1264.
- [13] F. Kakiuchi, S. Kan, K. Igi, N. Chatani, and S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125* (7), 1698–1699.
- [14] F. Kakiuchi, Y. Matsuura, S. Kan, and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127* (16), 5936–5945.
- [15] S. Oi, S. Fukita, and Y. Inoue, *Chem. Commun.*, **1998**, (22), 2439–2440.
- [16] *Handbook of C–H Transformation*, G. Dyker (Ed.), Wiley-VCH: Weinheim (Germany), **2005**.
- [17] *Catalytic Aromatic C–H Activation* (Symposium in Print), *Tetrahedron*, **2008**, *64* (26), 5963–6138.
- [18] F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345* (9–10), 1077–1101.
- [19] F. Kakiuchi and S. Murai, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35* (10), 826–834.
- [20] R. Bedford, *Tetrahedron*, **2008**, *64* (26), 5973.
- [21] R. B. Bedford, C. P. Butts, M. F. Haddow, R. Osborne, and R. F. Sankey, *Chem. Commun.*, **2009**, (32), 4832–4834.
- [22] T. Kuroda and F. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32* (47), 6915–6918.
- [23] D. E. Ames and A. Opalko, *Tetrahedron*, **1984**, *40* (10), 1919–1925.
- [24] G. Bringmann, T. Pabst, P. Henschel, J. Kraus, K. Peters, E. M. Peters, D. S. Rycroft, and J. D. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122* (38), 9127–9133.
- [25] P. P. Deshpande and O. R. Martin, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31* (44), 6313–6316.
- [26] G. Bringmann, J. R. Jansen, H. Reuscher, M. Rübenacker, K. Peters, and H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31* (5), 643–646.
- [27] G. Bringmann, R. Walter, and R. Weirich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29* (9), 977–991.
- [28] D. E. Ames and A. Opalko, *Synthesis*, **1983**, (3), 234–235.
- [29] T. Iwaki, A. Yasuhara, and T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1999**, (5), 1505–1510.
- [30] R. B. Bedford and C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.*, **2002**, (20), 2310–2311.
- [31] R. B. Bedford and M. Betham, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71* (25), 9403–9410.
- [32] D. E. Ames and D. Bull, *Tetrahedron*, **1982**, *38* (3), 383–387.
- [33] S. Hostyn, B. U. W. Maes, G. van Baelen, A. Gulevskaia, C. Meyers, and K. Smits, *Tetrahedron*, **2006**, *62* (19), 4676–4684.

- [34] R. M. de Figueiredo, S. Thoret, C. Huet, and J. Dubois, *Synthesis*, **2007**, (4), 529–540.
- [35] T. L. Andrew and T. M. Swager, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76 (9), 2976–2993.
- [36] D. Prim, J. M. Campagne, D. Joseph, and B. Andrioletti, *Tetrahedron*, **2002**, 58 (11), 2041–2075.
- [37] J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37 (15), 2046–2067.
- [38] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J. F. Marcoux, and S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31 (12), 805–818.
- [39] B. H. Yang and S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576 (1–2), 125–146.
- [40] C. G. Frost and P. Mendonça, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, (16), 2615–2624.
- [41] A. J. Belfield, G. R. Brown, and A. J. Foubister, *Tetrahedron*, **1999**, 55 (38), 11399–11428.
- [42] B. Schlummer and U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346 (13–15), 1599–1626.
- [43] S. L. Wiskur, A. Korte, and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (1), 82–83.
- [44] X. Tao, Y. Zhao, and D. Shen, *Synlett*, **2004**, (2), 359–361.
- [45] J. G. De Vries, *Can. J. Chem.*, **2001**, 79 (5–6), 1086–1092.
- [46] G. Zou, Z. Wang, J. Zhu, J. Tang, and M. Y. He, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2003**, 206 (1–2), 193–198.
- [47] J. F. Hartwig, S. Richards, D. Barañano, and F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118 (15), 3626–3633.
- [48] J. P. Wolfe and S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65 (4), 1144–1157.
- [49] J. Åhman and S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38 (36), 6363–6366.
- [50] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, and S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65 (4), 1158–1174.
- [51] M. L. Kantam, G. T. Venkanna, C. Sridhar, B. Sreedhar, and B. M. Choudary, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71 (25), 9522–9524.
- [52] M. E. Budén, V. A. Vaillard, S. E. Martin, and R. A. Rossi, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74 (12), 4490–4498.
- [53] C. C. Hughes and D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41 (9), 1569–1572.
- [54] E. J. Hennessy and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (40), 12084–12085.
- [55] C. H. Park, V. Ryabova, I. V. Seregin, A. W. Sromek, and V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, **2004**, 6 (7), 1159–1162.
- [56] B. S. Lane, M. A. Brown, and D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (22), 8050–8057.
- [57] M. Lautens and Y. Q. Fang, *Org. Lett.*, **2003**, 5 (20), 3679–3682.
- [58] D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, and M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (20), 7330–7331.
- [59] K. L. Hull, E. L. Lanni, and M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (43), 14047–14049.
- [60] A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97 (8), 2879–2932.
- [61] B. Martín-Matute, C. Mateo, D. J. Cárdenas, and A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7 (11), 2341–2348.
- [62] J. J. González, N. García, B. Gómez-Lor, and A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62 (5), 1286–1291.
- [63] D. García-Cuadrado, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, and A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (21), 6880–6886.
- [64] D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, and A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (4), 1066–1067.

- [65] J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, C. M. Bathelt, J. L. Carreón-Macedo, T. Gallagher, N. Holzmann, A. J. Mulholland, and R. Robiette, *J. Phys. Org. Chem.*, **2006**, *19* (8–9), 608–615.
- [66] L. C. Campeau, M. Parisien, M. Leblanc, and K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126* (30), 9186–9187.
- [67] S. Pascual, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, and A. M. Echavarren, *Tetrahedron*, **2008**, *64* (26), 6021–6029.
- [68] A. Aguilar, E. Gómez, and J. M. Lucas, *Cinètica química* (vol. 2), Llibres de l'Índex: Barcelona (Spain), **1997**.
- [69] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121* (41), 9550–9561.
- [70] J. P. Wolfe and S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38* (16), 2413–2416.
- [71] R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, R. M. Frost, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, and R. M. López-Nicolás, *Dalton Trans.*, **2005**, (16), 2774–2779.
- [72] S. Caddick and W. Kofie, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43* (51), 9347–9350.
- [73] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41* (8), 1290–1309.
- [74] A. F. Littke and G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41* (22), 4176–4211.
- [75] M. Lafrance and K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (51), 16496–16497.
- [76] Z. Liu and R. C. Larock, *Org. Lett.*, **2004**, *6* (21), 3739–3741.
- [77] M. Prashad, Y. Liu, X. Y. Mak, D. Har, O. Repić, and T. J. Blacklock, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43* (47), 8559–8562.
- [78] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, and J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10* (16), 4073–4079.
- [79] C. Graebe and F. Ullmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1896**, *291* (1–2), 16–17.
- [80] R. B. Bedford, N. Fey, M. F. Haddow, and R. F. Sankey, *Chem. Commun.*, **2011**, *47* (12), 3649–3651.
- [81] L. Wang and P. B. Shevlin, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41* (3), 285–288.
- [82] O. René and K. Fagnou, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352* (13), 2116–2120.



**SUMMARY (Chapter 6):** *Synthesis of carbazoles via palladium-catalysed intramolecular C–H bond activation*

In an effort to synthesise chemicals in an efficient and more environmentally-friendly manner, the field of catalytic aromatic C–H activation has undergone explosive growth in the last decade. Thus, catalytic C–H bond activation is rapidly establishing itself as a viable alternative to classical, transition metal-catalysed cross-coupling reactions. The interest generated is due, not least, to the fact that exploiting catalytic C–H activation can substantially reduce the number of steps required for a transformation, but also because of the attendant reduction in waste.

Palladium-catalysed C–H activation is proving to be a particularly powerful tool for the formation of aryl–aryl bonds. Catalytic direct arylation reactions, which can take place in either an intermolecular or intramolecular fashion, refer to the coupling between a preactivated aryl substrate (an aryl halide or pseudohalide) and a simple inactivated arene. This coupling methodology has proved useful in the production of dibenzo[*b,d*]fused heterocycles such as carbazoles, which are important structural motifs found in pharmaceuticals, natural products, agrochemicals, and dyes.

This chapter focuses on the extension of the methodology for the aromatic C–H activation of tethered aryl bromides (**17** and **18**). The two-pot synthesis of carbazoles occurs *via* an initial Buchwald-Hartwig amination followed by C–H bond activation to form the fused products (**19** and **20**), whose conditions are detailed in **Figure 6.5**.\*

As depicted in the proposed mechanism shown in **Figure 6.6**, Buchwald-Hartwig amination usually requires a catalytic system containing four components to efficiently generate the desired C–N bond. A palladium precursor is typically stabilised in solution by an adequate ligand that also raises the electron density at the metal to facilitate oxidative addition and provides sufficient bulkiness to accelerate reductive elimination. The most versatile Pd(II) precursor is Pd(OAc)<sub>2</sub>, which was employed in the synthesis of **17** and **18** in the presence of *rac*-BINAP, NaO<sup>t</sup>Bu and toluene (although, Pd(0) precursors such as [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] are also commonly used). BINAP usually shows good

---

\* Research was conducted at the School of Chemistry of the University of Bristol (United Kingdom) as part of a three-month pre-doctoral stay under the guidance of Prof. Robin B. Bedford.

catalytic performance as the competitive  $\beta$ -hydride elimination is inhibited in the (BINAP)Pd species which is formed during the catalytic cycle, and the formation of the catalytically inactive palladium(II) bis(amine) aryl halide complex is also minimised. Moreover, the catalyst loading needed by the BINAP system is usually much lower than that required when employing other ligands. Other efficient ligands described in the literature for the carbon–nitrogen coupling reaction include trialkylphosphanes, biphenyl-based monodentate phosphanes, ferrocenylphosphanes, and carbenes. The solvent also plays a crucial role in stabilising intermediates in the catalytic cycle. The most prominent solvent used is toluene (as in the synthesis of **17** and **18**, which was performed in refluxing toluene), although other alternatives such as ethers, DMSO or DMF have been reported. Most amination reactions are run at temperatures of 70–110°C. The fourth crucial component of the reactive system is the base, which deprotonates the amine substrate prior to or after coordination to the palladium centre. Sodium *tert*-butoxide has shown excellent results in Buchwald-Hartwig amination, although other options are Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or NaOH. It is worth noting that the vast majority of side-reactions to be found in Buchwald-Hartwig amination are caused by the added base.

The bromo-substituted diarylamines **17** and **18** were synthesised from *o*-dibromobenzene and the appropriate aromatic amine (aniline or *N*-methylaniline, respectively) in a 1:1.12 molar ratio. After purification by column chromatography, the pure aminated product was isolated with a moderate yield (**17**: 51%; and **18**: 42%).

Progress of the synthesis of **17** was monitored by GC/MS, which revealed better performance using a slight excess of aniline (1:1.12 molar ratio) than when employing stoichiometric amounts of the coupling partners. Greater amounts of aniline were detrimental to the reaction, due to formation of the undesired double amination product. The effect of increasing the equivalents of the base from 1.3 to 2 was also studied, which led to a diminution of the diarylamine **17**. According to the literature, this result may tentatively be attributed to the formation of the etherification product.

As for the synthesis of 2-bromo-*N*-methyl-*N*-phenylaniline (**18**), GC/MS analysis indicated the presence of significant amounts of the corresponding hydrodehalogenated product after one hour of reaction (when the concentration of the desired aminated compound **18** was still low). This undesired compound was isolated as the major side-product with an 11% yield. Amongst low levels of unidentified components, trace amounts of the double amination product were also detected by GC/MS and <sup>1</sup>H NMR.

With regards to the cyclisation process of the haloaminated compounds *via* a palladium-catalysed intramolecular C–H activation, it is assumed that the oxidative addition complex is initially formed. This process could proceed through four different mechanistic pathways: 1) a Heck-like mechanism, 2) an oxidative addition mechanism, 3) an electrophilic aromatic substitution mechanism ( $S_{\text{EAr}}$ ), and 4) a base-assisted deprotonation mechanism. The feasibility of all the mechanisms proposed to date is briefly discussed in this chapter. It is worth noting that, despite the synthetic potential of this reaction, very little is known about its mechanism in comparison to other cross-coupling reactions.

The annulation reaction is usually carried out with  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  or  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  in polar, aprotic solvents (such as DMA or DMF) at relatively high temperatures ( $> 100^\circ\text{C}$ ). In most cases, heating for several hours to days is necessary. Non-polar solvents such as toluene and xylene have also been successfully employed. The ligands used in direct arylation depend on the nature of the aryl halide. Moderately electron-rich monodentate phosphanes such as  $\text{PPh}_3$  have successfully been utilised for aryl bromides substrates, although in some systems far greater yields have been obtained using more electron-rich and sterically-hindered trialkylphosphanes, Buchwald's biphenylphosphanes, or *N*-heterocyclic carbene ligands. Typically, inorganic bases such as  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , KOAc,  $t\text{BuOK}$  and CsOPiv are used. While a base is generally required in direct arylation reactions, in most cases the exact role of the base remains unclear. However, some recent evidence suggests that in some systems the base may be intimately involved in the formation of the diarylpalladium(II) species.

The cyclisation reaction of the bromo-substituted diarylamines **17** and **18** to form the corresponding carbazoles (**19** and **20**) was carried out, in duplicate, in DMA for 18 hours at  $100^\circ\text{C}$ , in the presence of  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , a ligand,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , and pivalic acid. The use of an additive (*i.e.*, PivOH) was expected to increase conversion to the desired product by assisting in the intramolecular or intermolecular proton abstraction process as speculated by Fagnou. Ligand screening was performed by varying either the donor atom, or the electronic or steric properties. The values shown in **Figure 6.11** refer to the spectroscopic yields of carbazoles **19** and **20**, which were determined by  $^1\text{H}$  NMR using mesitylene or 1,3,5-trimethoxybenzene, respectively, as an internal standard.

Firstly, it can be seen from these results that, in all cases, the presence of a hydrogen substituent on the nitrogen atom of the bromo-aminated substrate favours C–H bond

activation as compared to its *N*-methylated counterpart (**18**). By contrast, the Bedford group previously observed much better performances when using *N*-methyl or *N*-benzyl substrates (sometimes proceeding in a one-pot manner), while the *N*-H aminated product proved more problematic—usually requiring substantially stronger conditions—. As the results achieved for carbazoles **19** and **20** were unanticipated, it is believed that the transformation to the cyclised product may proceed through very different pathways. The Bedford group is currently exploring the possibility of a new ring-closure mechanism for *N*-H aminated substrates *via* deprotonation of the nitrogen atom, which would act as the trigger for dearomatisation of the oxidative addition complex and for the subsequent formation of a highly unstable imine intermediate. After reductive elimination, rearomatisation of the imine intermediate to generate the carbazole **19** would presumably operate through a [1,5]-hydrogen shift (see **Figure 6.12**). Similar catalytic dearomatisation processes have been published by Bedford and co-workers. This raises the intriguing possibility that this reaction may not proceed by metal-mediated C–H bond «activation» after all, but rather through a catalytic dearomatisation/H-shift manifold *via* a highly unstable intermediate.

Secondly, almost the same yield pattern was observed when varying the ligand used in the preparation of both carbazoles (**19** and **20**):  $P^tBu_3 > AsPh_3 > PPh_3 \sim Ph_2PCF_3 \sim PCy_3 \sim phosphite > carbene \sim PhP(CF_3)_2 \sim dfmpf$ . The best performance was achieved with the bulky electron-rich tri(*tert*-butyl)phosphane (**19**: 94% yield; and **20**: 62% yield). In general, addition of a sterically-demanding, donor phosphane has been shown to accelerate the arylation. Accordingly, moderately electron-rich  $PPh_3$  led to lower yields, as did the electron-deficient ligand  $Ph_2PCF_3$ . The formation of the carbazoles (**19** and **20**) decreased dramatically when the highly electron-deficient ligand  $PhP(CF_3)_2$  was employed. Surprisingly, the use of tricyclohexylphosphane ( $PCy_3$ )—of similar electron-donor ability to  $P^tBu_3$ —produced lower conversion rates than expected. The lowest activities were observed with ligands bearing more than one electron-withdrawing group ( $PhP(CF_3)_2$  and  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4P(CF_3)_2\}_2]$  (*dfmpf*)). In the synthesis of carbazole **19**, the bulky triarylphosphite ligand gave good results, although increasing the electron-donor ability of the phosphorus atom—by using the also sterically-hindered monophosphanes  $P^tBu_3$  and  $PCy_3$ —provided higher yields. On the other hand, moderate or low activity was seen when a highly electron-donating carbene was employed in the preparation of the fused products **19** and **20**, respectively.



## **CHAPTER 7**

---

*Conclusions*

## **CAPÍTULO 7**

*Conclusiones*



1. Intramolecular  $C_{sp^2}-H$   $\sigma$  bond activation of (*E*)-*N*-benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine (**1**) with palladium(II) acetate gave rise to the formation of acetato-bridged *ortho*-cyclometallated dinuclear complex **1a** with a high yield. Some mono- and dinuclear cyclopalladated derivatives of complex **1a** were also prepared and fully characterised. High chemo- and stereoselectivity was observed in the reaction of chlorido-bridged *ortho*-cyclopalladated complex **1b** with equimolar amounts of a variety of rigid and flexible [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases (where  $L^{\wedge}L = NH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ ,  $NH_2CH_2(CHOH)CH_2NH_2$ , 4,4'-bipyridine,  $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ , and *trans*- $Ph_2PCH=CHPPh_2$ ). A good yield of *trans-N,L*- $[(Pd\{C_6H_4CH=N(CH_2)_2(2,6-Cl_2C_6H_3)-\kappa C,\kappa N\}Cl)_2\{\mu-(L^{\wedge}L)\}]$  was obtained in all cases. These reactions offer complete chemoselectivity towards the neutral dinuclear complexes, even in those reactions involving the aforementioned potentially polydentate diamines, which could alternatively act as a chelating, bridging ligand. In fact, a strong tendency to form these dinuclear cyclopalladated compounds was observed even when using a *trans*-dppene/**1b** molar ratio of 2, as evidenced by the formation of a mixture of complexes with the general formula  $[Pd(C^{\wedge}N)Cl(trans\text{-dppene})]$  and  $[\{Pd(C^{\wedge}N)Cl\}_2(\mu\text{-trans-dppene})]$ .

2. The reaction conditions for the synthesis of the acetato-bridged *endo* di-cyclopalladated complex  $[(\{Pd(4-ClC_6H_3CH=NCH_2-\kappa C,\kappa N)(\mu-O_2CMe)\}_2)_n]$  (**2a**) were optimised. Solvent screening (toluene, acetone, glacial acetic acid, and chloroform) was conducted at different temperatures and reaction times. In outline, the synthesis in acetic acid and chloroform produced **2a** with a modest yield due to the formation of significant amounts of the corresponding monometallated derivative. In a similar way, the use of acetone led to remarkable hydrolysis of the ligand even under mild conditions. Besides, long reaction times were needed for complete conversion of ligand **2** to occur. The optimal conditions were found to be in toluene, at 60°C and with a reaction time of 2–4 hours.

3. Doubly cyclopalladated compounds  $[(\{Pd(\mu-O_2CMe)(RC_6H_3CH=NZ-\kappa C,\kappa N)\}_2)_n]$  ( $Z = CH_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**2a**),  $p\text{-MeO}$  (**3a**);  $Z = (CH_2)_2OCH_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**6a**),  $p\text{-MeO}$  (**7a**),  $p\text{-NO}_2$  (**8a**), and  $o\text{-Cl}$  (**9a**)) were isolated in their pure forms. NMR characterisation of the acetato-bridged compounds produced a complex pattern of signals, which may be a consequence of the lability of the acetato ligands (as complex equilibria between species



of different nuclearity might be established in solution). As their chlorido-bridged counterparts (**2b**, **3b**, and **6b–9b**), the presence of the dimetallated moiety was confirmed by mass spectrometry or by analyses of their dinuclear derivatives. Nevertheless, the nuclearity of the bridging complexes remains unknown. Dipalladated cations were usually detected by mass spectrometry; except for complexes **2a**, **2b**, **3a**, and **3b**, for which tetrapalladated fragments were observed. In spite of this, polymeric bridged complexes cannot be ruled out, as the di- or tetranuclear peaks may arise from fragments of higher nuclearity. Poor solubility of the chlorido-bridged compounds in organic solvents prevented the determination of their molecular weights by vapour pressure osmometry. As for the acetato-bridged analogues, osmometric measurements could not be performed due to measurement problems with the calibration pattern.

4. Characterisation in CDCl<sub>3</sub> of dinuclear complexes [ $\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py-}d_5)(\text{RC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NZ-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})\}_2$ ] ( $Z = \text{CH}_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**2c**),  $p\text{-MeO}$  (**3c**);  $Z = (\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ ,  $R = p\text{-Cl}$  (**6c**),  $p\text{-MeO}$  (**7c**),  $p\text{-NO}_2$  (**8c**), and  $o\text{-Cl}$  (**9c**)) demonstrated the lability of the acetato ligands. Two minor di-cyclopalladated species were also identified in the *in situ* preparation of neutral complex **2c**, which were tentatively assigned to the ionic complexes [ $\{\text{Pd}(p\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{py-}d_5)\}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})](\text{OAc})$  and  $[(\text{py-}d_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Pd}(\text{OAc})(\text{py-}d_5)](\text{OAc})$ .<sup>\*</sup> As regards the synthesis of complexes **6c–9c**, on occasions minor components were observed and assigned to the presumed corresponding bis(tridentate) di-cyclopalladated complex, and either to compound  $[(\text{py-}d_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Pd}(\text{OAc})(\text{py-}d_5)](\text{OAc})$ <sup>†</sup> or the dimetallated complex containing a  $[C,N]$  and a  $[C,N,O]$  cyclopalladated moieties. The molar proportion of the different species were found to be dependent on sample concentration.

5. Attempts to isolate a good yield of doubly cyclopalladated compounds [ $(\{\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\text{RC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})\}_2)_n$ ] ( $R = p\text{-NO}_2$  (**4a**) and  $o\text{-Cl}$  (**5a**)) were unsuccessful. The main complication in the synthesis of **5a** arose from the formation of stable species such as  $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ , which were detected by mass spectrometry. As for the preparation of **4a**, the target compound was obtained as a minor product and decomposed during purification.

<sup>\*</sup> L =  $p\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}p\text{-Cl})$ .

<sup>†</sup> L =  $\text{RC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R})$ .

6. The reactivity of the chlorido-bridged doubly cyclopalladated complexes **2b** and **6b** with rigid and flexible [*N,N*] and [*P,P*] Lewis bases was explored. In most cases, an extremely insoluble solid was immediately formed. Coordination of the  $\widehat{L}L$  Lewis base was confirmed, on occasions, by mass spectrometry. The lack of solubility of these products suggested the possibility of a polymeric structure. Compared to **2b**, the use of **6b** as the starting material led to more successful results. On one hand, two novel metallomacrocycles with the formula  $[(\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\})_2\{\mu\text{-}(\widehat{L}L)\}_n]$  ( $\widehat{L}L = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (**6g**), and *trans*- $\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CHPPh}_2$  (**6k**)) were isolated and characterised. On the other hand, preliminary tests involving the dimetallated complex **6b** and some Lewis bases such as dppe or ammonium oxalate showed promising results. However, attempts to isolate and characterise some related compounds derived from complex **2b** proved ineffective. It is believed that the polyether backbone of complex **6b** is responsible for the greater solubility of its derivatives.

7. The  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY spectrum of **6g** revealed that this complex adopts a folded conformation. In the light of this result, theoretical calculations were performed in order to gain insight into the species present in solution. In agreement with 2D NMR studies, calculations on the systems  $[(\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\}_2\{\mu\text{-}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\})_n]$  (for  $n = 1$  and  $2$ ) revealed that both systems adopt folded conformations. DFT calculations predicted that in vacuum at 0 K the tetranuclear form is slightly more stable. Nevertheless, in acetone and chloroform solutions, the computational calculations result in preferential formation of the dinuclear species, which becomes more favourable as solvent polarity and temperature increase. As shown by the optimised geometries of the dinuclear and tetranuclear forms of **6g**, their folding structure creates the presence of one or more cavities, which means they are potential candidates for guest recognition.

8. Polar substituents or ionisable functional groups on the *N*-donor ligand may enhance the water solubility of the corresponding cyclopalladated complex. Intramolecular C–H bond activation of carboxylated Schiff bases of formula  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOH})$  ( $\text{R} = \text{H}$ , *o*-Cl, *m*-Cl, *p*-Cl, or *p*-NMe<sub>2</sub>) with a palladating agent led to the corresponding acetato-bridged dinuclear complexes **10a–14a**, which showed little or only partial solubility in water at pH 10.

9. Unlike their acetato-bridged precursors **10a–14a**, the cyclopalladated derivatives obtained by bridge-splitting reactions of compounds **10a–14a** with triphenylphosphane or pyridine were completely insoluble in aqueous solution (at pH 4, pH 7, and pH 10). Dinuclear complexes with the formula  $[(\text{Pd}(\text{L})\{\mu\text{-RC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\})_2]$  (L = py (**10n–14n**), and PPh<sub>3</sub> (**10p–14p**)) were obtained, exhibiting an unusual binding mode of the metallated ligand. As confirmed by X-ray diffraction, the complexes consist of the deprotonated Schiff base forming a [C,N] chelate with one palladium(II) atom, and acting as an O-bridging ligand with the other metal centre. The unexpected coordination of the carboxylate group, which led to the formation of a 16-membered macrocycle comprising both palladium(II) atoms, was responsible for their water insolubility.

10. Water-soluble palladacyclic species with a zwitterionic nature can be obtained in solution by treatment of a D<sub>2</sub>O suspension of acetato-bridged complexes **10a–14a** with an excess of deuterated pyridine. The bridge-splitting reaction produced the mononuclear derivatives **10o–14o** with the formula  $[\text{Pd}(\text{py-}d_5)_2\{\text{RC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}]$ , where deprotonation of the carboxylic group has taken place in conjunction with the incorporation of a second pyridine molecule into the coordination sphere of the palladium(II) centre. The zwitterionic structure of these complexes was confirmed by NMR and MS. Alternatively, compounds **10o–14o** can be prepared by the addition of an excess of pyridine-*d*<sub>5</sub> to a D<sub>2</sub>O suspension of complexes **10n–14n**.

11. The stereochemistry of the bridge-splitting reaction of an *endo* five-membered *ortho*-cyclopalladated imine was experimentally and computationally examined. Cyclopalladated compounds with the formula  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{L}(\text{X})]$  (where  $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOMe})$ , L = py or PPh<sub>3</sub>, and X = OAc or Cl) were prepared from the corresponding bridging complexes. Characterisation of mononuclear pyridine complexes **16c** and **16d** revealed a mixture of the *trans-N,L* and *cis-N,L* diastereomers in solution. By contrast, their analogues with triphenylphosphane led stereoselectively to the *trans-N,L* isomers (**16e** and **16f**). For complexes **16c** and **16d**, the *trans-N,L*:*cis-N,L* molar ratio was found to be solvent dependent, with increased stabilisation of the *cis-N,L* isomer in polar solvents. In the light of these results, DFT calculations were performed on the model system  $[\text{Pd}(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH})\text{L}(\text{X})]$  (L = py, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>; X = OAc, Cl, Br, I) in order to rationalise the *trans-N,L* → *cis-N,L* isomerisation process in terms of

antisymbiosis. Computational data showed that formation of the *trans-N,L* isomer is favoured according to the sequences:  $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3 > \text{py}$  and  $\text{OAc} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Thus, an increment in the hardness of the ligand L or in the softness of the anionic ligand X leads to stabilisation of the *cis-N,L* stereoisomer.

12. Hydrosoluble palladacyclic compounds bearing a COOMe group were unexpectedly obtained by the addition of an excess of pyridine-*d*<sub>5</sub> to a D<sub>2</sub>O suspension of complexes **16a**, **16b**, **16c** and **16d**. This was attributed to the formation of *cis*-[Pd(C<sup>^</sup>N)(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]X (where C<sup>^</sup>N = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe), and X = OAc (**16q**) or Cl (**16r**)), as shown by NMR spectroscopy.

13. *N*-H and *N*-methylated carbazoles (**19** and **20**) can be produced from *o*-dibromobenzene and the appropriate aniline in a two-step transformation *via* an initial catalytic Buchwald-Hartwig amination to generate the corresponding bromo-substituted diarylamine (**17** and **18**), followed by palladium-catalysed aromatic C–H activation. Monitoring of the synthesis of the aminated intermediate **17** by GC/MS revealed that a slight excess of aniline (1:1.12) was beneficial to the amination reaction, while higher amounts of amine led to the formation of the undesired double coupling product. Further optimisation studies showed that increasing the equivalents of the base from 1.3 to 2 led to a substantial diminution of **17**, presumably due to the formation of the etherification product. During preparation of 2-bromo-*N*-methyl-*N*-phenylaniline (**18**), significant amounts of the hydrodehalogenated product were detected by GC/MS and <sup>1</sup>H NMR, together with traces of the double amination product.

14. The presence of a hydrogen substituent on the nitrogen atom of the bromo-aminated intermediate **17** significantly favours the ring-closing reaction as compared to the tendency of its *N*-alkylated counterpart **18**. This prompted the Bedford group to explore a new C–H activation mechanism for *N*-H aminated substrates *via* deprotonation of the nitrogen atom, which implies dearomatisation and the formation of a highly unstable imine intermediate.

15. Bulky electron-rich tri(*tert*-butyl)phosphane performed best in the palladium-catalysed cyclisation reaction of the bromo-aminated intermediates **17** and **18** (**19**: 94% yield; **20**: 62% yield). When varying the ligand used in the preparation of both carbazoles (**19** and **20**), almost the same yield pattern was observed:  $\text{P}^t\text{Bu}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{PPh}_3 \sim \text{Ph}_2\text{PCF}_3$

~ PCy<sub>3</sub> ~ phosphite > carbene ~ PhP(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ~ dfmpf. By comparison with the results achieved by the monophosphane ligands, it can be seen that in general terms the more electron-deficient the ligand is, the less conversion is obtained. However, the reason why PCy<sub>3</sub> does not follow this activity trend is still unclear. In short, it was found that intramolecular direct arylation is a viable synthetic route for the production of *N*-H carbazoles, with good to excellent yields for most of the ligands tested. By contrast, this method showed poor or little activity when using the *N*-methylated intermediate **18**, except when the P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> ligand was employed. Therefore, it can be concluded that the extent of the annulation reaction is highly dependent on the substitution on the nitrogen atom of the bromo-aminated intermediate, and can also be controlled by tuning the ligand sets employed.

## **CHAPTER 8**

---

*Experimental*

## **CAPÍTULO 8**

*Experimental*



## 8.1. General information

All the operations performed at the University of Barcelona\* were carried out in air, unless otherwise stated. All chemicals were of commercial grade (purity > 98%) and used without further purification, unless otherwise specified. Some organic solvents were distilled prior to use following methods in the literature<sup>[1]</sup> using the appropriate drying agents (sodium/benzophenone for toluene and hexane, and calcium chloride for acetone). Dry methanol (less than 0.005% water content), absolute ethanol (99.5% RG), dichloromethane (extra pure), chloroform (extra pure), ethyl acetate (AR), and diethyl ether (99.7% RG) were used as received.

All the manipulations and reactions conducted at the University of Bristol<sup>†</sup> were carried out under a dry argon or nitrogen atmosphere, either in a glovebox or using standard Schlenk line techniques. Dry N<sub>2</sub>-saturated solvents were collected from a Grubbs system<sup>[2]</sup> in flame- and vacuum-dried glassware. All other solvents were purchased as high quality and used as received.

All reactions were stirred magnetically, except for those experiments performed *in situ*.

Perfluoroalkyl-substituted phosphanes (ligands **D**, **E**, and **F**) were generously supplied by Dr. A. J. M. Caffyn, Dr. E. J. Velazco, and Dr. M. B. Murphy-Jolly of The University of the West Indies (St. Augustine, Trinidad & Tobago). The synthesis and characterisation of 1,1'-bis[bis(trifluoromethyl)phosphino]ferrocene ( $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ , dfmpf, ligand **F**), phenylbis(trifluoromethyl)phosphane ( $\text{PhP}(\text{CF}_3)_2$ , **E**), and diphenyl(trifluoromethyl)phosphane ( $\text{Ph}_2\text{PCF}_3$ , **D**) have previously been described in the literature.<sup>[3,4]</sup> 1,1'-bis[bis(trifluoromethyl)phosphino]ferrocene ( $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ , dfmpf, **F**) is readily affected by moisture. All perfluoroalkylphosphanes were stored under argon at room temperature.

1,3-bis(2',6'-diisopropylphenyl)-2-(pentafluorophenyl)imidazolidine (ligand **I**) was kindly supplied by Dr. R. F. Sankey of the School of Chemistry of the University of Bristol (United Kingdom) and synthesised following a procedure described in the literature.<sup>[5]</sup> This compound was first prepared by Bedford and co-workers<sup>[5]</sup> according to a general method reported for the preparation of *N*-heterocyclic carbenes.<sup>[6]</sup>

---

\* All experimental work related to Chapters 3, 4 and 5 was performed at the Faculty of Chemistry of the University of Barcelona (Spain).

† All experimental work related to Chapter 6 was performed at the School of Chemistry of the University of Bristol (United Kingdom).



Preparation of some of the carboxylated cyclopalladated complexes described in Chapter 5 (**11a–14a**, **11n–14n**, **11o–14o**, and **11p–14p**) was conducted in close collaboration with Mr. J. Bautista and Dr. A. González (Departamento de Farmacología y Química Terapéutica, Facultad de Farmacia, University of Barcelona).

Most of the synthesised complexes were air stable in the solid state and were stored in air at room temperature. Complex **1h** requires storage under nitrogen and refrigeration to avoid decomposition.

During the work reported in this thesis, the recovery of palladium(II) acetate was easily achieved from solids containing palladium by following a procedure described in the literature.<sup>[7]</sup>

### 8.1.1. Special indication of hazards

The following specific cautions were taken into consideration when handling the substances indicated:

- Diphenyl(trifluoromethyl)phosphane ( $\text{Ph}_2\text{PCF}_3$ ), phenylbis(trifluoromethyl)phosphane ( $\text{PhP}(\text{CF}_3)_2$ ), tri(*tert*-butyl)phosphane, and *n*-butyllithium are spontaneously flammable in air.
- Sodium and *n*-butyllithium react violently with water, liberating extremely flammable gases.
- Sodium *tert*-butoxide reacts violently with water.

## 8.2. Instrumentation

The complexes obtained were characterised by nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (IR), elemental analysis (EA), mass spectrometry (MS), gas chromatography–mass spectrometry (GC/MS) and, when possible, X-ray diffraction (XRD). Conductivity measurements were performed when appropriate. Computational and column chromatography details are also given.

### 8.2.1. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

*a) Equipment:*  $^1\text{H}$  NMR (500, 400, 300, and 250 MHz),  $^{13}\text{C}$  NMR (126 and 101 MHz),  $^{31}\text{P}$  NMR (121 and 101 MHz), and  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz) spectra conducted at the University of Barcelona were acquired on the following spectrometers: a Varian Inova 500, a Varian Mercury 400, a Varian VNMRs 400, a Varian Unity 300, a Varian Inova 300, and a Bruker DRX 250.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR assignments were supported by two-dimensional NMR experiments ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC).

$^1\text{H}$  NMR (400 and 300 MHz),  $^{13}\text{C}$  NMR (101 and 76 MHz) and  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz) spectra conducted at the University of Bristol were recorded on a Jeol Lambda 300, a Jeol Eclipse 400, or a Varian 400-MR spectrometer.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and DEPT experiments were used to confirm assignments where appropriate.

*b) Notation:*  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, and  $^{19}\text{F}$  NMR experiments were  $^1\text{H}$ -decoupled, which are specified as  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , or  $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$  NMR.  $^{31}\text{P}$ -decoupled  $^1\text{H}$  NMR spectra are indicated as  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ .

NMR spectra conditions are given in parentheses (nucleus frequency, solvent, reactant or internal reference added *in situ* (when appropriate)—*i.e.*,  $\text{py-}d_5$  or  $\text{C}_6\text{F}_6$ , respectively—, operating temperature, inert conditions (when required)).

$^1\text{H}$  NMR data are reported as follows: chemical shift (multiplicity, coupling constant, integration, assignment).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , and  $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$  NMR data are listed as follows: chemical shift (multiplicity, coupling constant, assignment).

Coupling constants ( $J$ ) are expressed in hertz (Hz). The multiplicity abbreviations used are: *s*, singlet; *d*, doublet; *t*, triplet; *m*, multiplet; *br*, broad signal; or combinations of thereof. Other multiplicities (*quintet*, *heptet*, etc.) are written out in full.

*c) NMR reference compounds:* Chemical shifts are reported as  $\delta$  and measured in parts per million (ppm). For  $^1\text{H}$  NMR spectra registered in deuterated chloroform, tetramethylsilane was used as an internal standard (TMS, 0.00 ppm)—except for the experiments conducted at the University of Bristol, where chemical shifts were referred to the residual solvent peak (chloroform-*d*, +7.26 ppm)—. As regards the  $^1\text{H}$  NMR spectra acquired in deuterated water, shifts were measured relative to sodium 2,2,3,3-*d*<sub>4</sub>-3-(trimethylsilyl)propanoate (TSP, 0.00 ppm). In this case, a solution of TSP in deuterated water was confined in a sealed capillary, which was placed in the NMR tube. Chemical shifts of  $^1\text{H}$  NMR spectra registered in any other solvent were referred to residual solvent peaks (dichloromethane-*d*<sub>2</sub>, +5.32 ppm; methanol-*d*<sub>4</sub>, +3.31 ppm (*quintet*); *d*ms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>, +2.50 ppm; and acetone-*d*<sub>6</sub>, +2.05 ppm).

For  $^{13}\text{C}$  NMR spectra registered in deuterated water, shifts were measured relative to sodium 2,2,3,3-*d*<sub>4</sub>-3-(trimethylsilyl)propanoate (TSP, 0.00 ppm). Chemical shifts of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra acquired in any other solvent were referred to residual solvent peaks (chloroform-*d*, +77.00 ppm; dichloromethane-*d*<sub>2</sub>, +54.00 ppm; methanol-*d*<sub>4</sub>, +49.05 ppm; *d*ms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>, +39.51 ppm; and acetone-*d*<sub>6</sub>, +30.83 ppm).

The internal standard used for the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum was hexafluorobenzene ( $\text{C}_6\text{F}_6$ , -164.9 ppm relative to  $\text{CFCl}_3$ , 0.00 ppm).

$^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts were referred to a 1% solution of trimethylphosphite in deuterated acetone (TMP, +140.18 ppm relative to 85% orthophosphoric acid).

An acetone- $d_6$  solution of mesitylene (0.50 M, 1.00 mL) was used as internal standard to determine the conversion to the carbazole **19** by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A chloroform- $d$  solution of 1,3,5-trimethoxybenzene (0.50 M, 1.00 mL) was used as internal standard to determine the conversion to the carbazole **20** by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

*d) Special requirements for NMR sample preparation:* NMR spectra of complex **1h** were acquired using a Young NMR tube under a nitrogen atmosphere.

### 8.2.2. Infrared spectroscopy (IR)

*a) Equipment and conditions:* Mid-infrared (MIR) spectra were collected on a Thermo Nicolet 5700 FT-IR or a Nicolet Avatar 300 FT-IR spectrometer in KBr discs. In the particular case of oily diimine **9**, the sample was dissolved in chloroform and placed in a sealed liquid cell with sodium chloride windows. MIR measurements covered the 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  spectral range. Far-infrared (FIR) spectra were acquired using a Bomem DA3 FT-IR instrument with polyethylene (PE) pellets. The selected spectral range was 200–450  $\text{cm}^{-1}$ .

*b) Notation:* Infrared data are reported in wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ). Note that only the characteristic infrared absorptions of some functional groups and other diagnostic peaks are listed in the infrared data. Abbreviations used are: st, stretching; as st, asymmetric stretching; sym st, symmetric stretching;  $\delta$ , bending vibrations;  $\bar{\nu}$ , absorption frequencies;  $q$ , X-sens.,  $q$  X-sensitive mode; and  $y$ , X-sens.,  $y$  X-sensitive mode.

### 8.2.3. Mass spectrometry (MS)

*a) Equipment and conditions:* Mass spectra (MALDI TOF (+/-), ESI (+/-) and CI (+)) were recorded by the Unidad de Espectrometría de Masas at the Servicios Científico-Técnicos of the University of Barcelona. MALDI TOF (+) and (-) spectra were registered on a VOYAGER-DE-RP spectrometer using dithranol (DTH), 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB), or *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile (DCTB) as a matrix. For LDI TOF (+) analyses (matrix-free technique), samples **16a** and **16b** were dissolved in chloroform and acetone, respectively, and introduced directly into the source. Chemical ionisation (CI (+)) mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan TRACE DSQ, using ammonia as the reagent gas. Low resolution ESI (+/-) spectra were acquired either on an LC/MSD-TOF instrument or on a ZQ mass spectrometer, utilising a mixture of  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1, v/v) or  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1, v/v) as the eluent. For samples **7** and **9**, 1% formic acid was added to the eluent. High resolution ESI (+) mass spectra were registered on an LC/MSD-TOF instrument, using purine ( $m/z$  121.050873) and HP-0921 ( $m/z$  922.009798) as the internal reference masses, and the same eluents as mentioned above. The eluent composition for the electrospray spectra is enclosed in brackets.

EI analyses conducted at the University of Bristol were performed by the Mass Spectrometry Service of the School of Chemistry using a VD Analytical Autospec instrument.

*b) Notation.* The abbreviations used for fragments in the mass spectrometry data are:

- M refers to the title compound (see **Figure 8.1a**).
- L indicates the metallated ligand (*E*)-*N*-benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine (for compounds **1g–1k**, see **Figure 8.1b**).
- NN represents the corresponding [*N,N*] Lewis base: 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (for compound **1g**), 4,4'-bipyridine (for compound **1i**), and 1,3-diaminopropan-2-ol (for compound **1h**) (see **Figure 8.1b**). For fragments detected in the mass spectrum of complex **6g**, NN designates 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine).
- PP refers to the corresponding diphosphane: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (for compound **1j**), and *trans*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene (for compounds **1k**) (see **Figure 8.1b**). For fragments detected in the mass spectrum of complex **6k**, PP designates *trans*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene.
- M' indicates the monoimine derived from diimines **2** and **5** (**Figure 8.1c**).
- M'' expresses the corresponding monoimine for diimines **6**, **7** and **9** (**Figure 8.1d**).
- M''' refers to the neutral fragment shown in **Figure 8.1e** (for compound **6k**).
- For acetato- and chlorido-bridged doubly-cyclometallated complexes (**2a**, **3a**, **6a–9a**, **2b**, **3b**, and **6b–9b**), M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> refer to the di- and tetranuclear palladium(II) complexes shown in **Figure 8.1f**.

#### 8.2.4. Elemental analysis (EA)

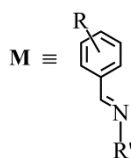
C, H and N microanalyses of the compounds in Chapters 3, 4 and 5 were performed on a Carlo Erba EA 1108 instrument by the Unidad de Técnicas Separativas y Síntesis de Péptidos of the Servicios Científico-Técnicos at the University of Barcelona, and by the Servicio de Recursos Científico-Técnicos of the University of Rovira i Virgili using an Eager 1108 elemental analyser.

The elemental analyses of the compounds in Chapter 6 were carried out on a EuroVector EA3000 microanalyser by the Microanalytical Laboratory of the School of Chemistry (University of Bristol).

#### 8.2.5. X-ray diffraction (XRD)

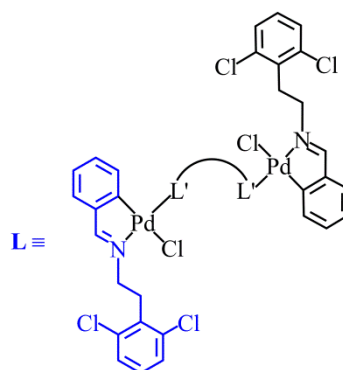
X-ray crystal structures were determined at the Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales (University of Barcelona) by Dr. M. Font-Bardia and Dr. X. Solans (adducts **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>), **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>), and **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), and by Dr. M. Font-Bardia and Dr. T. Calvet (**1a**, **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>), **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH),

## a) For all compounds

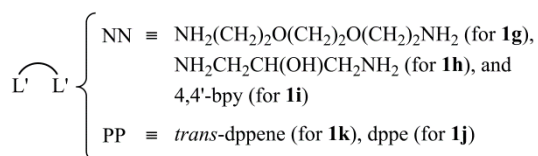
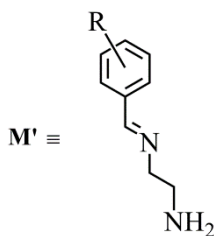
Synthesis of compound *M* (**compound label**)

resultant suspension was then filtered to afford a solid, which was washed with diethyl ether ( $2 \times y_2$  mL) and vacuum dried ( $w_3$ ,  $z$  % yield).

A flask equipped with a Dean-Stark apparatus was charged with the corresponding amine ( $w_1$  mg,  $x_1$  mmol) and aldehyde ( $w_2$  mg,  $x_2$  mmol), glacial acetic acid (one drop), and freshly distilled toluene ( $y_1$  mL). After an hour-reflux, the mixture was allowed to cool down to room temperature. The

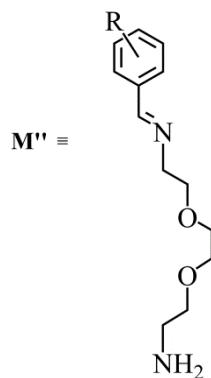
b) For compounds **1g**, **1h**, **1i**, **1j**, and **1k**

$\mathbf{L} = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}$

c) For compounds **2** and **5**

$\mathbf{R} = 4\text{-Cl}$  (for **2**), and  $2\text{-Cl}$  (for **5**)

$\mathbf{M}' = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2$  (for **2** and **5**)

d) For compounds **6**, **7**, and **9**

$\mathbf{R} = 4\text{-Cl}$  (for **6**),  $4\text{-OMe}$  (for **7**), and  $2\text{-Cl}$  (for **9**)

$\mathbf{M}'' = \text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (for **6** and **9**), and  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (for **7**)

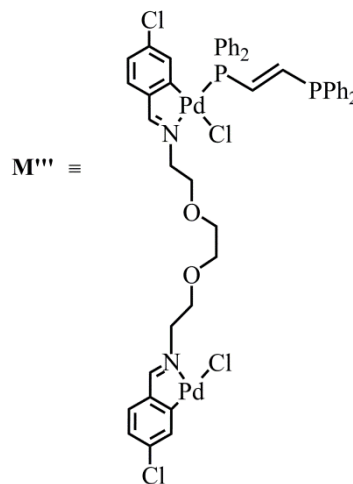
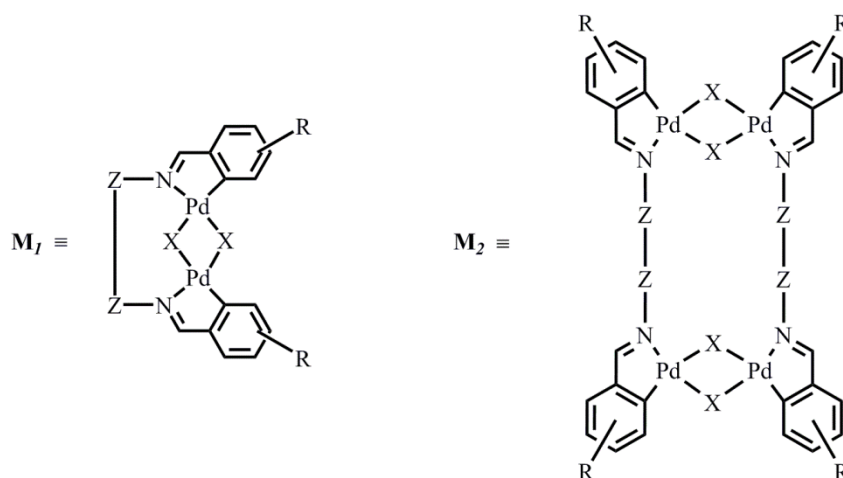
e) For compound **6k**

Figure 8.1. Abbreviations used in mass spectrometry.

f) For acetato- and chlorido-bridged doubly-cyclometallated complexes (**2a**, **3a**, **6a–9a**, **2b**, **3b**, and **6b–9b**)



Z = CH<sub>2</sub>, X = OAc, R = *para*-Cl (**2a**), *para*-OMe (**3a**)

Z = CH<sub>2</sub>, X = Cl, R = *para*-Cl (**2b**), *para*-OMe (**3b**)

Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, X = OAc, R = *para*-Cl (**6a**), *para*-OMe (**7a**), *para*-NO<sub>2</sub> (**8a**), *ortho*-Cl (**9a**)

Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, X = Cl, R = *para*-Cl (**6b**), *para*-OMe (**7b**), *para*-NO<sub>2</sub> (**8b**), *ortho*-Cl (**9b**)

**Figure 8.1** (cont.). Abbreviations used in mass spectrometry.

**13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O), and **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH)). In all cases, a prismatic crystal was selected and mounted on a MAR345 diffractometer fitted with an image plate detector. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo-K<sub>α</sub> radiation. Structures were solved by Patterson synthesis (adducts **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>), and **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) or direct methods (**1a**, **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>), **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>), **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH), **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O), and **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH)) using the SHELXS computer program<sup>[8]</sup> and refined by full-matrix least-squares method with the SHELX97 computer program.<sup>[9]</sup> Samples susceptible to solvent loss were coated in perfluoroalkylether (FOMBLIN<sup>®</sup> Y) and X-ray determinations were measured at low temperature (T = 193 K for adducts **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>) and **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); T = 203 K for compound **1a** and adducts **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH), **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O), and **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH); and T = 243 K for compound **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)). As samples **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>), **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>) and **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were air stable, X-ray analyses were performed at ambient temperature. The low quality of the crystal structure **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was due to the very poor reflections between  $\theta = 25\text{--}32^\circ$ , which were not considered for structure resolution. Attempts to obtain better quality single crystals were not successful.

X-ray diffraction for compounds  $(2 \times \mathbf{6d}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\mathbf{10n} \cdot 2(\text{CDCl}_3)$  and  $\mathbf{16b}$  were recorded by the *Unidade de Raios X* at the University of Santiago de Compostela, using a Bruker APEX II-CCD area detector diffractometer operating at 100 K. Mo- $\text{K}_\alpha$  radiation was used. It should be taken into account that the crystallographic data for complex  $\mathbf{16b}$  correspond to a twinned crystal.

For the crystal structure refinement of  $(2 \times \mathbf{6d}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , only the reflections below  $\theta = 27.46^\circ$  were considered. Reflections of higher  $\theta$  values were not useful because of the low diffracting power of the crystal measured. The poor quality of the crystal structure  $(2 \times \mathbf{6d}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was due to the fact that twinned crystals were obtained. All attempts to obtain better quality crystals failed.

In the XRD analyses, all deuterium atoms were calculated as hydrogen atoms.

All the crystallographic data are summarised in Appendix A. Also, all the crystal structures in .cif format are compiled on the CD enclosed. Some crystal structures have already been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) as supplementary publication numbers CCDC-780754 ( $\mathbf{1a}$ ), CCDC-780755 ( $\mathbf{1j} \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ), CCDC-780756 ( $\mathbf{1i} \cdot 4(\text{CHCl}_3)$ ), CCDC-780757 ( $\mathbf{1g} \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ), CCDC-689175 ( $\mathbf{12a} \cdot 4(\text{CH}_3\text{COOH})$ ), CCDC-689176 ( $\mathbf{10n} \cdot 2(\text{CDCl}_3)$ ), CCDC-689177 ( $\mathbf{13n} \cdot 4(\text{CDCl}_3) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ), and CCDC-689178 ( $\mathbf{11p} \cdot 4(\text{CDCl}_3)$ ). These data are also available free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/cgi-bin/catreq.cgi](http://www.ccdc.cam.ac.uk/cgi-bin/catreq.cgi), or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

### 8.2.6. Gas chromatography–mass spectrometry analysis (GC/MS)

GC/MS analyses were performed on a Varian Saturn 2100 fitted with a FactorFour capillary column VF-5ms (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ). The gas chromatograph was connected to a mass spectrometer operating in EI mode. Helium was used as a carrier gas.

The injection volume was 5.0  $\mu\text{L}$ , and the injection temperature was 220°C. The column flow was set at 1.0 mL/min. The temperature program selected was 50°C (1 min)  $\rightarrow$  250°C (20°C/min), 20 min. All the samples were dissolved in acetonitrile.

### 8.2.7. Column chromatography

At the University of Barcelona, purification by column chromatography was carried out using SDS silica gel 60A (35–70  $\mu\text{m}$ ), while flash column chromatography was performed on SDS silica gel 60A (40–63  $\mu\text{m}$ ). Thin layer chromatography (TLC) was performed using aluminium plates (0.2 mm) coated in SDS silica gel 60A F-254. Visualisation was effected by short-wave UV illumination (254 nm).

At the University of Bristol, purification by flash column chromatography was carried out using Fluorochem silica gel 60A (40–63  $\mu\text{m}$ ). TLC was performed using Merck aluminium coated plates covered with a 0.2 mm layer of silica gel 60A F-254, visualised using UV and/or staining with potassium permanganate solution.

All concentrations of the solvent systems are expressed in v/v.

### 8.2.8. Conductivity

The conductivity measurements were made using a HACH HQ40d instrument at room temperature either in anhydrous acetone (**1g** and **1l**) or methanol (**1m**) solutions. The sample concentration was  $\sim 10^{-3}$  M, except for compound **1g** (which was  $\sim 10^{-4}$  M).

### 8.2.9. Computational details

*a) Theoretical calculations in Chapter 4:* Molecular dynamics simulations were conducted using the MM3 force field<sup>[10,11]</sup> as implemented by the CAChe program (version 7.5.0.85).<sup>[12]</sup> All DFT calculations were carried out with the GAUSSIAN 03 package of programs<sup>[13]</sup> using the B3LYP hybrid functional.<sup>[14,15]</sup> The basis set was chosen as follows: LANL2DZ<sup>[16,17]</sup> was used for palladium with an effective core potential to replace the 36 innermost electrons of Pd; for H, C, N, O, and Cl the 6-31G(d) basis set including polarisation functions for non-hydrogen atoms was used.<sup>[18,19]</sup> Geometry optimisations were performed *in vacuo* with no imposed symmetry restrictions. Semiempirical calculations were performed by the PM6 method<sup>[20]</sup> using MOPAC2009 software.<sup>[20,21]</sup> Solvent effects were taken into account using the COSMO model.<sup>[22]</sup>

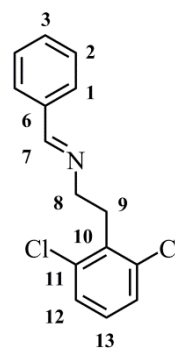
*b) Theoretical calculations in Chapter 5:* All DFT calculations were carried out with the GAUSSIAN 03 package of programs<sup>[13]</sup> using the B3LYP hybrid functional.<sup>[14,15]</sup> The basis set was chosen as follows: for palladium, bromine and iodine, LANL2DZ<sup>[16,17]</sup> was used with an effective core potential to replace the 36 innermost electrons of Pd and I; and the 18 innermost electrons of Br. A polarisation function was added for Br and I.<sup>[23]</sup> For H, C, N, O, P, and Cl the 6-31G(d) basis set including polarisation functions for non-hydrogen atoms was used.<sup>[18,19]</sup> Geometry optimisations and frequency calculations were performed *in vacuo* with no imposed symmetry restrictions. Solvent effects were calculated on the pre-optimised geometries using the C-PCM model.<sup>[24]</sup>



### 8.3. Synthesis and characterisation

#### 8.3.1. Experimental details for Chapter 3

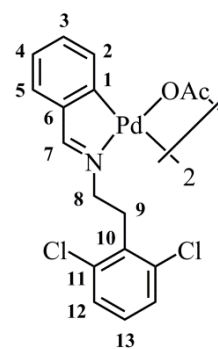
**Synthesis of  $C_6H_5CH=N(CH_2)_2(2,6-Cl_2C_6H_3)$  (1):** A mixture of benzaldehyde (403 mg, 386  $\mu$ L, 3.80 mmol) and 2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine (723 mg, 553  $\mu$ L, 3.80 mmol) was gently refluxed in absolute ethanol (40 mL) for approximately 5 hours. After this period, the slightly pink solution was concentrated to a final volume of *ca.* 1 mL by rotary evaporation. The oily product was then refrigerated overnight to promote precipitation. The salmon-pink precipitate was filtered off and dried in air (1051 mg, 99% yield).



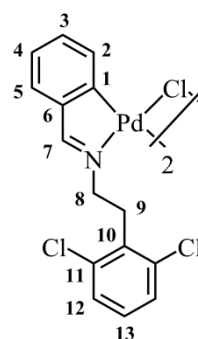
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.26 (*s*, 1 H,  $CH^7=N$ ), 7.74–7.72 (*m*, 2 H,  $H^1$ ), 7.42–7.40 (*m*, 3 H,  $H^2 + H^3$ ), 7.28 (*d*,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 2 H,  $H^{12}$ ), 7.08 (*t*,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 1 H,  $H^{13}$ ), 3.84 (*td*,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.1$  Hz, 2 H,  $CH_2^8$ ), 3.34 (*t*,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 2 H,  $CH_2^9$ ).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.27 (*s*, 1 H,  $CH^7=N$ ), 7.74–7.72 (*m*, 2 H,  $H^1$ ), 7.44–7.40 (*m*, 3 H,  $H^2 + H^3$ ), 7.32 (*d*,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 2 H,  $H^{12}$ ), 7.12 (*t*,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 1 H,  $H^{13}$ ), 3.83 (*td*,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.3$  Hz, 2 H,  $CH_2^8$ ), 3.32 (*t*,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 2 H,  $CH_2^9$ ).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.22 (*s*, 1 H,  $CH^7=N$ ), 7.70 (*dd*,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 2 H,  $H^1$ ), 7.45–7.39 (*m*, 3 H,  $H^2 + H^3$ ), 7.34 (*d*,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 2 H,  $H^{12}$ ), 7.16 (*t*,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz, 1 H,  $H^{13}$ ), 3.82 (*td*,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.1$  Hz, 2 H,  $CH_2^8$ ), 3.32 (*t*,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 2 H,  $CH_2^9$ ).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 161.7 (*s*,  $CH^7=N$ ), 136.2 (*s*,  $C^6$ ), 135.8 (*s*,  $C^{11}$ ), 135.6 (*s*,  $C^{10}$ ), 130.6 (*s*,  $C^3$ ), 128.5 (*s*,  $C^2$ ), 128.2 (*s*, overlapped,  $C^1 + C^{12}$ ), 127.9 (*s*,  $C^{13}$ ), 59.2 (*s*,  $CH_2^8$ ), 32.9 (*s*,  $CH_2^9$ ).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 161.9 (*s*,  $CH^7=N$ ), 137.0 (*s*,  $C^6$ ), 136.4 (*s*,  $C^{10}$ ), 136.3 (*s*,  $C^{11}$ ), 131.1 (*s*,  $C^3$ ), 129.1 (*s*,  $C^2$ ), 128.8 (*s*,  $C^{12}$ ), 128.7 (*s*,  $C^1$ ), 128.6 (*s*,  $C^{13}$ ), 59.7 (*s*,  $CH_2^8$ ), 33.4 (*s*,  $CH_2^9$ ).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CD_3OD$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 164.9 (*s*,  $CH^7=N$ ), 137.0 (*s*,  $C^6$ ), 136.8 (*s*,  $C^{11}$ ), 136.3 (*s*,  $C^{10}$ ), 132.3 (*s*,  $C^3$ ), 129.8 (*s*,  $C^2$ ), 129.7 (*s*,  $C^{13}$ ), 129.5 (*s*,  $C^1$ ), 129.4 (*s*,  $C^{12}$ ), 60.0 (*s*,  $CH_2^8$ ), 35.6 (*s*,  $CH_2^9$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 1645 (C=N st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 278.2 (calcd. 278.0)  $[M + H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{15}H_{13}Cl_2N$  ( $M_r$  278.18): C 64.76%, H 4.71%, N 5.04%. Found: C 64.26%, H 4.76%, N 5.23%.

**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]$** 

**(1a):** To a Schlenk tube palladium(II) acetate (509 mg, 2.27 mmol) and (*E*)-*N*-benzylidene-2-(2',6'-dichlorophenyl)ethanamine **1** (635 mg, 2.28 mmol) were charged. An evacuation/nitrogen backfill cycle was applied three times. Then, glacial acetic acid (35 mL) was added to suspend the solids. The resulting mixture was heated at 60°C for 5 hours under stirring, and subsequently concentrated to dryness. Ethanol (5 mL) was next poured into the Schlenk and concentrated under vacuum to efficiently remove the residual acetic acid. Crude purified using silica gel chromatography eluting 100:1 to 100:4 chloroform:methanol ( $\Phi = 2.5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ ). The coloured eluted band was concentrated to give an orange resin. A small amount of diethyl ether (2 mL) was then added to the flask. Mixture allowed to cool for 10 min to ensure complete precipitation of the product. The deep-yellow solid obtained was collected by suction filtration and air-dried (801 mg, 80% yield). An additional crop may be obtained from the ether mother liquor.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.24 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{H}^{12}$ ), 7.12 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.09–7.05 (*m*, partially overlapped, 1 H,  $\text{H}^{13}$ ), 7.06 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , partially overlapped, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 6.96–6.90 (*m*, 3 H,  $\text{H}^3 + \text{H}^4 + \text{H}^5$ ), 3.49–3.42 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2^8 + \text{CH}_2^9$ ), 3.14–3.05 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2^9$ ), 2.71–2.62 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2^8$ ), 2.20 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 181.3 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ), 172.3 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 155.4 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 145.6 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 135.7 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 134.6 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 132.1 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 129.1 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 128.2 (*s*,  $\text{C}^{13}$ ), 128.1 (*s*,  $\text{C}^{12}$ ), 126.3 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 123.7 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 57.0 (*s*,  $\text{CH}_2^8$ ), 31.9 (*s*,  $\text{CH}_2^9$ ), 24.6 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1609 (C=N st), 1568 (COO as st), 1433 (COO sym st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 822.4 (calcd. 822.9)  $[\text{M} - \text{AcO}]^+$ , 381.4 (calcd. 381.9)  $[\text{M}/2 - \text{AcO}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$  ( $M_r$  885.26): C 46.13%, H 3.42%, N 3.16%. Found: C 46.63%, H 3.53%, N 3.13%. XRD: Yellow crystals of **1a** suitable for X-ray diffraction were grown by slow evaporation of the diethyl ether mother liquor.

**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-Cl}\})_2]$  (1b):**

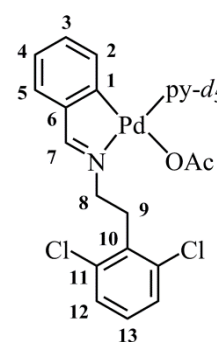
To an orange solution of **1a** (266 mg, 0.30 mmol) in acetone (50 mL) an excess of lithium chloride (79 mg, 1.86 mmol) was added. The reaction mixture was allowed to stir at room temperature for one day, at the end of which time was concentrated to dryness. Upon addition of diethyl ether (5 mL) a pale yellow precipitate appeared, which was filtered off and placed in a flask. De-ionised water (15 mL) was added, and the resulting suspension stirred vigorously overnight. After this time, the solid was collected by filtration and exhaustively washed with further portions of water ( $5 \times 5 \text{ mL}$ ). The salt-free product was next transferred to a flask along with acetone (20 mL). Once the solvent was removed under reduced pressure, diethyl ether (5 mL) was added to yield the required product as



a pale yellow powder (222 mg, 88% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.57 (*br s*, 0.56 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.48 (*br s*, 0.44 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.43 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$  or  $\text{H}^5$ ), 7.30–7.26 (*m*, obscured by residual solvent peak, 2 H,  $\text{H}^{12}$ ), 7.13–6.99 (*m*, 4 H,  $\text{H}^2$  or  $\text{H}^5 + \text{H}^3 + \text{H}^4 + \text{H}^{13}$ ), 3.93 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^8$ ), 3.54 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^9$ ). The poor solubility of complex **1b** in common deuterated solvents precluded the acquisition of meaningful carbon NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1609 ( $\text{C}=\text{N}$  st). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 296 ( $[\text{Pd}-\text{Cl}]_{\text{trans N}}[\text{bridge}]$  st), 264 ( $[\text{Pd}-\text{Cl}]_{\text{trans C}}[\text{bridge}]$  st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 799.0 (calcd. 798.8)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r$  838.08): C 42.99%, H 2.89%, N 3.34%. Found: C 42.22%, H 3.11%, N 3.24%

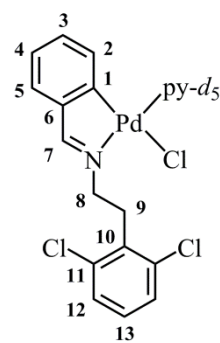
#### Synthesis in solution of $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py-}d_5)]$ (**1c**):

An orange solution constituted by the dinuclear cyclopalladated compound **1a** (*ca.* 10 mg) in deuterated chloroform (0.7 mL, approx.) was treated with deuterated pyridine and shaken for a few seconds. The colourless solution obtained indicated the quantitative formation of the corresponding mononuclear cyclopalladated derivative **1c**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.70 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.29 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{12}$ ), 7.18 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.11 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^{13}$ ), 6.99 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.90 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.20 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.82 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^8$ ), 3.51 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^9$ ), 1.96 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 178.1 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ), 175.0 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 156.6 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 146.7 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 135.8 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 134.7 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 132.6 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 130.0 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 128.3 (*s*,  $\text{C}^{13}$ ), 128.2 (*s*,  $\text{C}^{12}$ ), 127.3 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 124.1 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 57.4 (*s*,  $\text{CH}_2^8$ ), 32.1 (*s*,  $\text{CH}_2^9$ ), 24.8 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ). Carbon NMR peaks of the coordinated pyridine- $d_5$  were not observed due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine.



#### Synthesis in solution of $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl}(\text{py-}d_5)]$ (**1d**):

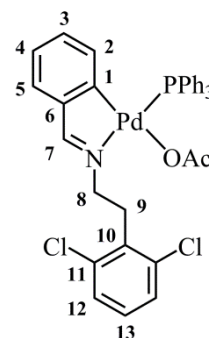
Treatment of a suspension of chlorido-bridged complex **1b** (*ca.* 10 mg) in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL) with two drops of deuterated pyridine led to a colourless solution of the mononuclear derivative **1d**.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.43 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.26 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, partially obscured by residual solvent peak, 2 H,  $\text{H}^{12}$ ), 7.10 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, partially overlapped, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.09 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, partially overlapped, 1 H,  $\text{H}^{13}$ ), 6.99 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.92 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.16 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.17 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^8$ ), 3.63 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^9$ ).  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$



+ py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.0 (s, CH<sup>7</sup>=N), 158.3 (s, C<sup>1</sup>), 146.6 (s, C<sup>6</sup>), 136.1 (s, C<sup>11</sup>), 134.8 (s, C<sup>10</sup>), 131.7 (s, C<sup>2</sup>), 130.2 (s, C<sup>3</sup>), 128.3 (s, C<sup>13</sup>), 128.2 (s, C<sup>12</sup>), 127.1 (s, C<sup>5</sup>), 124.2 (s, C<sup>4</sup>), 58.4 (s, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 32.1 (s, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine-*d*<sub>5</sub>, carbon NMR signals of the coordinated pyridine-*d*<sub>5</sub> were not observed.

#### Synthesis of [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)- $\kappa$ C, $\kappa$ N}(O<sub>2</sub>CMe) (PPh<sub>3</sub>)

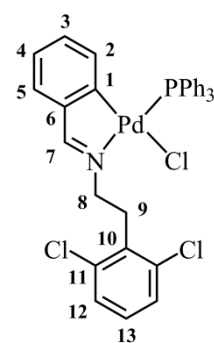
(1e): A deep yellow solution of acetato-bridged complex **1a** (56 mg, 0.06 mmol) in acetone (20 mL) was reacted at room temperature with the stoichiometric amount of triphenylphosphane (33 mg, 0.13 mmol). Approximately an hour later, the solution began to lighten. The reaction mixture was allowed to stir for an additional hour, after which time volatiles were evaporated by reduced pressure. Trituration with diethyl ether (*ca.* 4 mL) resulted in an extremely pale yellow solid, which was filtered and air-dried (74 mg, 83% yield).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.83–7.78 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.71 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 7.4 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.45–7.41 (*m*, 3 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.37 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.8 Hz, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.09 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, partially overlapped, 1 H, H<sup>13</sup>), 7.09 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, partially overlapped, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.83 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.51 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.2, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.41 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 5.4 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.93–3.89 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.48 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 1.33 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-COO). <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.80 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.71 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.46–7.34 (*m*, 9 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.12–7.06 (*m*, 2 H, H<sup>5</sup> + H<sup>13</sup>), 6.83 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.51 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.41 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.91 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.48 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 1.32 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-COO). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.0 (*s*, CH<sub>3</sub>-COO), 174.7 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3.6 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 155.7 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, C<sup>1</sup>), 148.0 (*s*, C<sup>6</sup>), 138.6 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sup>2</sup>), 136.0 (*s*, C<sup>11</sup>), 135.5 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 12.2 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.0 (*s*, C<sup>10</sup>), 130.6 (*d*, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 49.0 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.5 (*s*, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.6 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.0 Hz, C<sup>3</sup>), 128.2 (*s*, overlapped, C<sup>12</sup> + C<sup>13</sup>), 128.1 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (*s*, C<sup>5</sup>), 123.6 (*s*, C<sup>4</sup>), 56.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 31.9 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 23.5 (*s*, CH<sub>3</sub>-COO). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 40.0 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1620 (C=N st), 1601 (C=O st), 1369 (C–O st), 1097 (*q*, X-sens.), 532 (*y*, X-sens.), 514 (*y*, X-sens.), 505 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DCTB), *m/z*: 644.3 (calcd. 644.0) [M – AcO]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PPd (*M<sub>r</sub>* 704.92): C 59.63%, H 4.29%, N 1.99%. Found: C 59.60%, H 4.45%, N 2.00%.

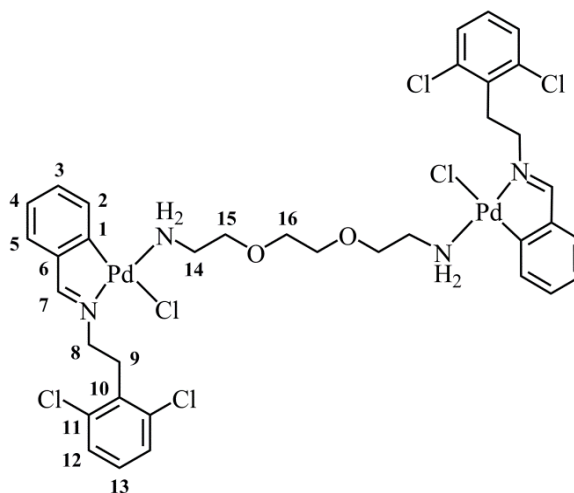
**Synthesis of [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl(PPh<sub>3</sub>)] (1f):**

Chlorido-bridged complex **1b** (191 mg, 0.23 mmol) and triphenylphosphane (119 mg, 0.45 mmol) were combined in acetone (50 mL) and stirred for 48 hours at room temperature. The yellow filtrate obtained was then concentrated to dryness, redissolved in a minimum amount of 100:0.5 chloroform:methanol, and loaded onto a chromatography column packed with silica. Eluent polarity was gradually increased from 100:0.5, to 100:2, and 100:5 ( $\Phi = 2.5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ ). The coloured eluted band was concentrated to dryness on a rotatory evaporator



to give a yellowish solid after addition of diethyl ether (5 mL). The product was filtered off and air-dried (230 mg, 74% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.76 (*ddd*, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.56 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7.8 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.46–7.42 (*m*, 3 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.39–7.34 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.08 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, slightly overlapped, 1 H, H<sup>13</sup>), 7.05 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, slightly overlapped, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.83 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.51 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.39 (*apparent t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> + <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7.0 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.27 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.58 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P} NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.78–7.74 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.56 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.43 (*tt*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 3 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.39–7.33 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.10–7.03 (*m*, 2 H, H<sup>5</sup> + H<sup>13</sup>), 6.83 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.51 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.40 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.28 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.58 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.0 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 158.4 (*s*, C<sup>1</sup>), 147.9 (*s*, C<sup>6</sup>), 138.1 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.3 Hz, C<sup>2</sup>), 136.2 (*s*, C<sup>11</sup>), 135.5 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.0 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.3 (*s*, C<sup>10</sup>), 131.2 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.7 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.7 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.4 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.7 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5.1 Hz, C<sup>3</sup>), 128.2 (*s*, C<sup>12</sup>), 128.1 (*s*, C<sup>13</sup>), 128.0 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.6 (*s*, C<sup>5</sup>), 123.7 (*s*, C<sup>4</sup>), 57.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 32.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 42.0 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1624 (C=N st), 1096 (*q*, X-sens.), 531 (*y*, X-sens.), 512 (*y*, X-sens.), 500 (*y*, X-sens.). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 300 ([Pd–Cl]<sub>terminal</sub> st). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 644.1 (calcd. 644.0) [M – Cl]<sup>+</sup>, 538.1 (calcd. 538.1) [M – Cl – Pd]<sup>+</sup>. R<sub>f</sub> 0.54 (100:5 chloroform:methanol). Anal. Calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub>NPPd (*M<sub>r</sub>* 681.33): C 58.17%, H 3.99%, N 2.06%. Found: C 58.41%, H 4.12%, N 2.09%.

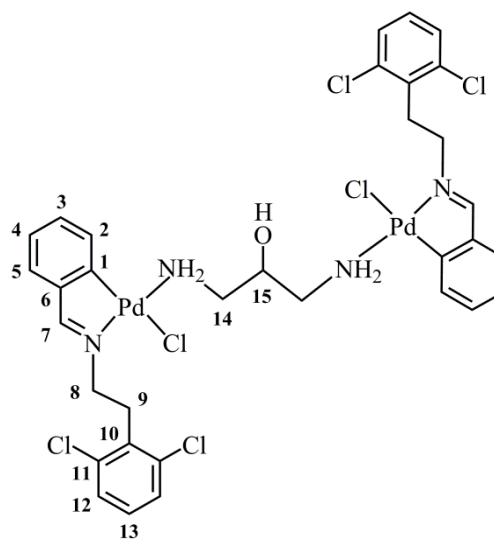
**Synthesis of**  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\text{Cl})_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\}]]$  (**1g**): A suspension of **1b** (0.0804 g, 0.096 mmol) in chloroform (30 mL) was treated with 2,2'-(ethylenedioxy)C<sup>\*</sup> bis(ethylamine) (0.0142 g, 14.00 μL, 0.096 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for *ca.* 3 hours under a nitrogen atmosphere. The resulting yellow solution was concentrated to dryness. Subsequent addition of diethyl ether (5 mL) led to a light yellow solid, which was filtered off and dried under vacuum (79 mg, 83% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.29 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.23 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.11–7.05 (*m*, 3 H, H<sup>3</sup> + H<sup>5</sup> + H<sup>13</sup>), 7.00 (*apparent t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2 H, H<sup>2</sup> + H<sup>4</sup>), 3.97 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.77 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>15</sup>), 3.71 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>16</sup>), 3.50 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 3.42–3.39 (*m*, 2 H, NH<sub>2</sub>), 3.31–3.26 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 174.2 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 155.9 (*s*, C<sup>1</sup>), 147.0 (*s*, C<sup>6</sup>), 136.0 (*s*, C<sup>11</sup>), 134.8 (*s*, C<sup>10</sup>), 130.1 (*s*, overlapped, C<sup>2</sup> + C<sup>3</sup>), 128.3 (*s*, C<sup>13</sup>), 128.2 (*s*, C<sup>12</sup>), 127.4 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.4 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>15</sup>), 70.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>16</sup>), 58.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 45.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>), 32.0 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3321 (NH<sub>2</sub> as st), 3263 (NH<sub>2</sub> sym st), 1613 (C=N st), 1112 (COC as st), 1058/1047 (COC sym st, split). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 296 ([Pd-Cl]<sub>terminal</sub> st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 947.0 (calcd. 947.0) [M - Cl]<sup>+</sup>, 464.0 (calcd. 464.0) [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(L)]<sup>+</sup>, 423.0 (calcd. 423.0) [Pd(CH<sub>3</sub>CN)(L)]<sup>+</sup>, 381.9 (calcd. 381.9) [Pd(L)]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 986.28): C 43.84%, H 4.09%, N 5.68%. Found: C 43.62%, H 3.89%, N 5.51%. XRD: X-ray quality yellow crystals of adduct **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were obtained by slow diffusion of hexanes into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **1g**.



\* According to the IUPAC Recommendations 2005, the symbol 'C' is used to divide the name, necessitated by the line break. In the absence of the line break this symbol is omitted. Note that all hyphens are true parts of the name.

**Synthesis of [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>{μ-NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CHOH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-κN:κN'}] (1h):** A Schlenk tube was loaded with chlorido-bridged complex **1b** (75 mg, 0.09 mmol),

and then evacuated and backfilled with nitrogen (3 times). To this, chloroform (24 mL) was added to suspend the solid. A chloroform solution of 1,3-diaminopropan-2-ol (0.09 M, 1 mL) was then charged, and the resulting mixture was allowed to stir for 4 h at room temperature. After this period, the solvent was removed *in vacuo* and diethyl ether (5 mL) was added to furnish the desired product as a yellow solid, which was recovered by filtration (75 mg, 90% yield). Sample must be stored under nitrogen and kept under refrigeration to avoid decomposition. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,



CDCl<sub>3</sub>, 298 K, N<sub>2</sub>), δ (ppm): 7.38 (*s*, 2 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.25 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, partially obscured by residual solvent peak, 4 H, H<sup>12</sup>), 7.15 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, H<sup>3</sup>), 7.11–7.00 (*m*, 6 H, H<sup>4</sup> + H<sup>5</sup> + H<sup>13</sup>), 6.93 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 5.38 (*br s*, 1 H, OH), 4.72 (*br s*, 1 H, CH<sup>15</sup>-OH), 4.05–3.94 (*m*, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.48 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 3.45–3.39 (*m*, slightly overlapped, 2 H, NH<sub>2</sub>), 3.31–3.27 (*m*, 2 H, NH<sub>2</sub>), 3.19–3.12 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>-NH<sub>2</sub>), 2.97–2.89 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>-NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, N<sub>2</sub>), δ (ppm): 174.3 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 155.7 (*s*, C<sup>1</sup>), 146.7 (*s*, C<sup>6</sup>), 136.0 (*s*, C<sup>11</sup>), 134.7 (*s*, C<sup>10</sup>), 130.6 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.2 (*s*, C<sup>2</sup>), 128.3 (*s*, C<sup>13</sup>), 128.2 (*s*, C<sup>12</sup>), 127.4 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.4 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.7 (*s*, CH<sup>15</sup>-OH), 58.3 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 48.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>-NH<sub>2</sub>), 32.0 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3500–3200 (OH st), (NH<sub>2</sub> st, obscured), 1612 (C=N st). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 300 ([Pd-Cl]<sub>terminal</sub> st). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 472.0 (calcd. 472.0) [Pd(L)(NN)]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OPd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 928.21): C 42.70%, H 3.69%, N 6.04%. Found: C 42.50%, H 3.58%, N 5.96%.



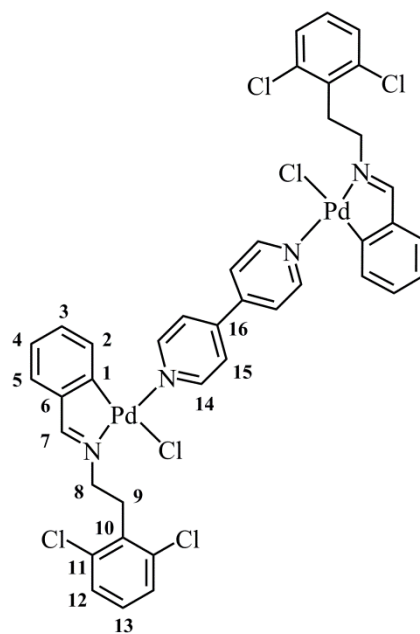
**Synthesis of [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>{μ-(4,4'-bpy)}] (1i):**

Compound **1i** was synthesised under nitrogen by adding 4,4'-bipyridine (0.0200 g, 0.13 mmol) to a suspension of halido-bridged complex **1b** (106 mg, 0.13 mmol) in chloroform (30 mL).

After 3 hours of stirring at room temperature, the resulting yellow solution was concentrated under reduced pressure. Upon addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) a yellow solid precipitated, which was recovered by filtration, thoroughly washed with toluene (5 × 1 mL) and acetone (3 × 0.5 mL), and finally dried *in vacuo* (95 mg, 75% yield).

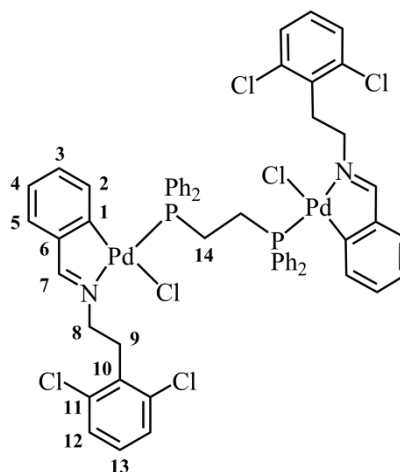
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 9.11 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 2 H, H<sup>14</sup>), 7.72 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2 H, H<sup>15</sup>), 7.45 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.23 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H,

H<sup>12</sup>), 7.13–7.09 (*m*, 2 H, H<sup>5</sup> + H<sup>13</sup>), 7.02 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, slightly overlapped, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.97 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, slightly overlapped, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.26 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.18 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.63 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 175.2 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 158.3 (*s*, C<sup>1</sup>), 154.2 (*s*, C<sup>14</sup>), 146.6 (*s*, C<sup>6</sup>), 145.9 (*s*, C<sup>16</sup>), 136.1 (*s*, C<sup>11</sup>), 134.7 (*s*, C<sup>10</sup>), 131.6 (*s*, C<sup>2</sup>), 130.4 (*s*, C<sup>3</sup>), 128.4 (*s*, C<sup>13</sup>), 128.3 (*s*, C<sup>12</sup>), 127.3 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.5 (*s*, C<sup>4</sup>), 123.0 (*s*, C<sup>15</sup>), 58.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 32.1 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1608 (C=N st, from CH=N group and 4,4'-bipyridine fragment). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 309 ([Pd–Cl]<sub>terminal</sub> st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 995.9 (calcd. 995.9) [M – Cl + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 954.9 (calcd. 954.9) [M – Cl]<sup>+</sup>, 538.0 (calcd. 538.0) [Pd(L)(NN)]<sup>+</sup>, 579.0 (calcd. 579.0) [Pd(CH<sub>3</sub>CN)(L)(NN)]<sup>+</sup>, 423.0 (calcd. 423.0) [Pd(CH<sub>3</sub>CN)(L)]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 994.27): C 48.32%, H 3.24%, N 5.64%. Found: C 47.60%, H 3.25%, N 5.58%. XRD: Slow evaporation of a chloroform solution of **1i** produced yellow crystals of adduct **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>) suitable for X-ray analysis.





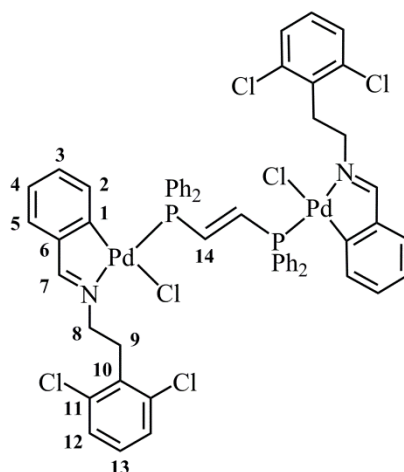
**Synthesis of [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>(μ-dppe)] (1j):** To a stirred suspension of chlorido-bridged complex **1b** (90 mg, 0.11 mmol) in chloroform (30 mL), under a nitrogen atmosphere, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (44 mg, 0.11 mmol) was added. The mixture was allowed to stand at room temperature for 6 hours. After this period, the resulting light yellow solution was filtered through a 2-cm-thick pad of silica, and washed through with acetone and next with dichloromethane. After removal of the solvent, the desired product precipitated *via* addition of diethyl ether (5 mL).



The pale yellow solid obtained was isolated by filtration and air-dried (102 mg, 77% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.01–7.96 (*m*, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.54–7.52 (*m*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.41–7.33 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.25 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, partially obscured by residual solvent peak, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.08 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1 H, H<sup>13</sup>), 6.99 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.78 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.49 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.33–6.30 (*m*, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.25 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.58 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 2.97 (*d*, *J* = 2.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>-P). <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P} NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.99 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.53 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.42–7.31 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.25 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.08 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, H<sup>13</sup>), 6.99 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.78 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.49 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.32 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.26 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.58 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 2.97 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>-P). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 174.7 (*br s*, CH<sup>7</sup>=N), 158.5 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, C<sup>1</sup>), 147.7 (*s*, C<sup>6</sup>), 137.7–137.6 (*m*, C<sup>2</sup>), 136.2 (*s*, C<sup>11</sup>), 135.2 (*s*, C<sup>10</sup>), 134.9 (*apparent t*, *J* = 6.2 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.8 (*s*, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.9–129.8 (*m*, C<sup>3</sup>), 128.5–128.2 (*m*, overlapped, C<sup>12</sup> + C<sup>13</sup> + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 (*s*, C<sup>5</sup>), 123.6 (*s*, C<sup>4</sup>), 56.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 32.3 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 25.9 (*br s*, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>-P). The carbon signal of *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> could not be identified owing to its weak intensity. <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CHCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 38.2 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1626 (C=N st), 1101 (*q*, X-sens.). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 296 ([Pd-Cl]<sub>terminal</sub> st). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 1196.8 (calcd. 1197.0) [M - Cl]<sup>+</sup>, 780.2 (calcd. 780.1) [Pd(L)(PP)]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>56</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 1236.50): C 54.40%, H 3.91%, N 2.27%. Found: C 53.82%, H 3.64%, N 2.35%. XRD: X-ray quality yellow crystals of adduct **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were grown at room temperature by slow evaporation of a dichloromethane solution of **1j**.

**Synthesis of [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κC,κN}Cl)<sub>2</sub>(μ-*trans*-dppene)] (1k):**

A Schlenk tube was loaded with chlorido-bridged complex **1b** (89 mg, 0.11 mmol), and then evacuated and backfilled with nitrogen (3 times). To this, acetone (30 mL) was added to suspend the solid. Complex *trans*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene (42 mg, 0.10 mmol) was charged to give a yellow solution. After 3 hours of stirring, the solvent was removed under reduced pressure. The crude mixture was then subjected to chromatography column (SiO<sub>2</sub>, Φ = 5.5 cm × 6 cm) eluting 100:2 to 100:5 dichloromethane:methanol to yield

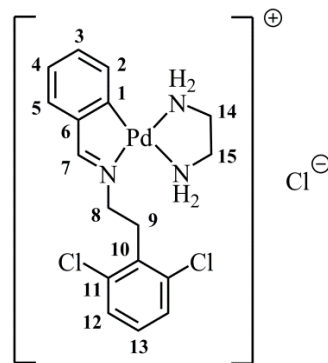


the product as a pale yellow solid (117 mg, 89% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.93–7.88 (*m*, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.51–7.50 (*m*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.45–7.36 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.24 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.09 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, H<sup>13</sup>), 7.02 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.89 (*apparent t*, *J* = 20.9 Hz, partially overlapped, 1 H, =CH<sup>14</sup>-P), 6.82 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, partially overlapped, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.52 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.42–6.39 (*m*, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.29 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.59 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.83–7.78 (*m*, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.55–7.53 (*m*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.48 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.40 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.27 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.12 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sup>13</sup>), 7.06 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, partially overlapped, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.01 (*apparent t*, *J* = 20.3 Hz, partially overlapped, 1 H, =CH<sup>14</sup>-P), 6.85 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.53 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.40–6.36 (*m*, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.24 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.56 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P} NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.90 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.43–7.34 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.24 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2 H, H<sup>12</sup>), 7.11–7.01 (*m*, 2 H, H<sup>5</sup> + H<sup>13</sup>), 6.89 (*s*, 1 H, =CH<sup>14</sup>-P), 6.82 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.52 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.40 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.29 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 3.59 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K), δ (ppm): 175.7 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.8 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 158.8 (*s*, C<sup>1</sup>), 148.6 (*s*, C<sup>6</sup>), 140.3–139.9 (*m*, =CH<sup>14</sup>-P), 138.2 (*apparent t*, *J* = 5.2 Hz, C<sup>2</sup>), 136.7 (*s*, C<sup>11</sup>), 135.8 (*apparent t*, *J* = 6.3 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.6 (*s*, C<sup>10</sup>), 131.8 (*s*, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.5–130.4 (*m*, C<sup>3</sup>), 129.1 (*apparent t*, *J* = 5.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.0 (*s*, C<sup>13</sup>), 128.9 (*s*, C<sup>12</sup>), 128.5 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.0 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.4 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.5 (*s*, C<sup>4</sup>), 57.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>), 32.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 34.7 (*s*). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K), δ (ppm): 34.3 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1624 (C=N st), 1099 (*q*, X-sens.). FIR (PE, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 302 ([Pd-Cl]<sub>terminal</sub> st). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 1195.2 (calcd. 1195.0) [M - Cl]<sup>+</sup>, 778.2 (calcd. 778.0) [Pd(L)(PP)]<sup>+</sup>. R<sub>f</sub> 0.76 (100:2

dichloromethane:methanol). Anal. Calcd. for  $C_{56}H_{46}Cl_6N_2P_2Pd_2$  ( $M_r$  1234.48): C 54.48%, H 3.76%, N 2.27%. Found: C 54.46%, H 3.82%, N 2.22%.

**Synthesis of  $[Pd\{C_6H_4CH=N(CH_2)_2(2,6-Cl_2C_6H_3)-\kappa C, \kappa N\}(en)]Cl$**

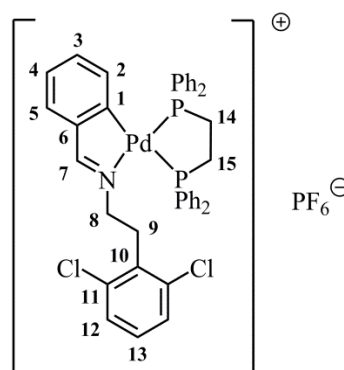
(11): Compound **11** was synthesised by adding ethane-1,2-diamine (18 mg, 20.00  $\mu$ L, 0.30 mmol) to a suspension of halido-bridged complex **1b** (122 mg, 0.14 mmol) in chloroform (25 mL). After the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 hours, the solvent was removed by rotatory evaporation. Addition of diethyl ether (5 mL) resulted in the formation of a pale yellow precipitate, which was filtered and



air-dried (121 mg, 87% yield).  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.83 (*s*, 1 H,  $CH^7=N$ ), 7.39 (*d*,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 2 H,  $H^{12}$ ), 7.26 (*d*,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, overlapped, 1 H,  $H^5$ ), 7.25 (*t*,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, overlapped, 1 H,  $H^{13}$ ), 7.09 (*td*,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 1 H,  $H^3$ ), 7.04 (*td*,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, partially overlapped, 1 H,  $H^4$ ), 7.02 (*dd*,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $^4J_{HH} = 0.9$  Hz, partially overlapped, 1 H,  $H^2$ ), 4.56 (*br s*, 4 H,  $NH_2$ ), 3.88 (*t*,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, 2 H,  $CH_2^8$ ), 3.39 (*t*,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, 2 H,  $CH_2^9$ ), 2.87–2.84 (*m*, 2 H,  $CH_2^{14}-NH_2$  or  $CH_2^{15}-NH_2$ ), 2.83–2.80 (*m*, 2 H,  $CH_2^{14}-NH_2$  or  $CH_2^{15}-NH_2$ ).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR (126 MHz,  $CD_3OD$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 178.9 (*s*,  $CH^7=N$ ), 159.1 (*s*,  $C^1$ ), 148.6 (*s*,  $C^6$ ), 136.9 (*s*,  $C^{11}$ ), 135.0 (*s*,  $C^{10}$ ), 133.8 (*s*,  $C^2$ ), 131.5 (*s*,  $C^3$ ), 130.4 (*s*,  $C^{13}$ ), 129.8 (*s*,  $C^{12}$ ), 129.1 (*s*,  $C^5$ ), 125.7 (*s*,  $C^4$ ), 59.8 (*s*,  $CH_2^8$ ), 47.2 (*s*,  $CH_2^{14}-NH_2$  or  $CH_2^{15}-NH_2$ ), 44.8 (*s*,  $CH_2^{14}-NH_2$  or  $CH_2^{15}-NH_2$ ), 32.7 (*s*,  $CH_2^9$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 3319 ( $NH_2$  st), 3260 ( $NH_2$  st), 3214 ( $NH_2$  st), 3142 ( $NH_2$  st), 1611 ( $C=N$  st). MS-ESI (+)  $\{H_2O:CH_3CN (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 442.0 (calcd. 442.0)  $[Pd(L)(NN)]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{17}H_{20}Cl_3N_3Pd$  ( $M_r$  479.14): C 42.61%, H 4.21%, N 8.77%. Found: C 42.72%, H 4.17%, N 8.65%. Specific molar conductivity (methanol),  $\Lambda_m$  ( $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ ): 88.7.

**Synthesis of  $[Pd\{C_6H_4CH=N(CH_2)_2(2,6-Cl_2C_6H_3)-\kappa C, \kappa N\}(dppe)](PF_6)$**

(1m): A deep yellow solution of halido-bridged complex **1b** (126 mg, 0.15 mmol) in acetone (25 mL) was treated with 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (120 mg, 0.30 mmol) in a 1 to 2 ratio. The mixture was allowed to stir at room temperature for 4 hours. The white suspension obtained was concentrated to dryness, and the resulting crude redissolved in ethanol (10 mL). To this, un-ionised water



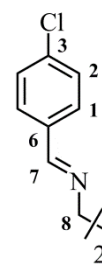
(10 mL) was added followed by the stoichiometric amount of potassium hexafluorophosphate (56 mg, 0.30 mmol). After 30 min of stirring, the precipitate formed was filtered off, and finally washed with small portions of water ( $3 \times 1$  mL) and chilled acetone (0.5 mL). The desired

product was obtained as a pale yellow powder, which was recrystallised from chloroform to give the pure material (206 mg, 74% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.84 (*dd*,  $^3J_{\text{HP}} = 12.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.70–7.65 (*m*, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.60 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, partially overlapped, 4 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.56–7.52 (*m*, partially overlapped, 8 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.41 (*d*,  $^4J_{\text{HP}_{\text{trans N}}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.18 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{12}$ ), 7.12–7.08 (*m*, 2 H,  $\text{H}^5 + \text{H}^{13}$ ), 6.96 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.75 (*br t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.66–6.60 (*m*, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.70 (*br s*, 2 H,  $\text{CH}_2^8$ ), 2.62–2.44 (*m*, 4 H,  $\text{CH}_2^{14}-\text{P} + \text{CH}_2^{15}-\text{P}$ ), 2.34 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^9$ ).  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.85–7.82 (*m*, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.69–7.66 (*m*, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.61–7.51 (*m*, 12 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5 + p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.41 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.20–7.07 (*m*, 4 H,  $\text{H}^5 + \text{H}^{12} + \text{H}^{13}$ ), 6.96 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.76 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.63 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.70 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^8$ ), 2.59–2.47 (*m*, 4 H,  $\text{CH}_2^{14}-\text{P} + \text{CH}_2^{15}-\text{P}$ ), 2.34 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^9$ ).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm):\* 179.9–179.8 (*m*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 166.5 (*d*,  $^2J_{\text{CP}_{\text{trans C}}} = 117.0$  Hz,  $\text{C}^1$ ), 148.2 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 138.0 (*dd*,  $^3J_{\text{CP}_{\text{trans C}}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{CP}_{\text{trans N}}} = 2.2$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 135.7 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 134.0 (*d*,  $^2J_{\text{CP}_{\text{trans C}}} = 12.4$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133.5 (*d*,  $^2J_{\text{CP}_{\text{trans N}}} = 12.4$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.8 (*d*,  $^4J_{\text{CP}_{\text{trans C}}} = 1.5$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.6 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 132.5 (*s*, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.0–131.9 (*m*,  $\text{C}^3$ ), 130.0 (*d*,  $^3J_{\text{CP}_{\text{trans C}}} = 10.1$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.7 (*d*,  $^3J_{\text{CP}_{\text{trans N}}} = 11.4$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.0 (*s*,  $\text{C}^{13}$ ), 128.8 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz,  $\text{C}^5$ ), 128.5 (*s*,  $\text{C}^{12}$ ), 127.6 (*d*,  $^1J_{\text{CP}_{\text{trans N}}} = 37.7$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125.9 (*d*,  $^1J_{\text{CP}_{\text{trans C}}} = 51.6$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125.8 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 60.5 (*d*,  $^3J_{\text{CP}_{\text{trans N}}} = 3.1$  Hz,  $\text{CH}_2^8$ ), 30.7 (*dd*,  $^1J_{\text{CP}} = 32.2$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz,  $\text{CH}_2^{14}-\text{P}$  or  $\text{CH}_2^{15}-\text{P}$ ), 29.6 (*s*,  $\text{CH}_2^9$ ), 26.9 (*dd*,  $^1J_{\text{CP}} = 29.7$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz,  $\text{CH}_2^{14}-\text{P}$  or  $\text{CH}_2^{15}-\text{P}$ ).  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 62.1 (*d*,  $^3J_{\text{PP}} = 25.7$  Hz,  $\text{P}_{\text{trans N}}$ ), 43.3 (*d*,  $^3J_{\text{PP}} = 25.9$  Hz,  $\text{P}_{\text{trans C}}$ ), –144.2 (*heptet*,  $^1J_{\text{PF}} = 707.4$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 60.8 (*d*,  $^3J_{\text{PP}} = 25.3$  Hz,  $\text{P}_{\text{trans N}}$ ), 41.7 (*d*,  $^3J_{\text{PP}} = 25.3$  Hz,  $\text{P}_{\text{trans C}}$ ), –145.3 (*heptet*,  $^1J_{\text{PF}} = 712.6$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).  $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$  NMR (376 MHz, acetone- $d_6 + \text{C}_6\text{F}_6$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): –72.9 (*d*,  $^1J_{\text{FP}} = 707.8$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1622 ( $\text{C}=\text{N}$  st), 1108 (*q*, X-sens.), 1103 (*q*, X-sens.), 839 ( $\text{PF}_6^-$  st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 780.1 (calcd. 780.1)  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PP})]^+$ . MS-MALDI TOF (–) (DHB),  $m/z$ : 145.0 (calcd. 145.0)  $[\text{PF}_6]^-$ , 313.2 (calcd. 312.9)  $[2 \text{PF}_6 + \text{Na}]^-$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{NP}_3\text{Pd}$  ( $M_r$  926.97): C 53.12%, H 3.91%, N 1.51%. Found: C 52.73%, H 3.99%, N 1.52%. Specific molar conductivity (acetone),  $A_m$  ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ): 112.2.

\* Coupling constants  $J_{\text{CP}_{\text{trans C}}}$  and  $J_{\text{CP}_{\text{trans N}}}$  of the *o*-, *m*-, *p*- and *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$  moieties were assigned according to reference 25.

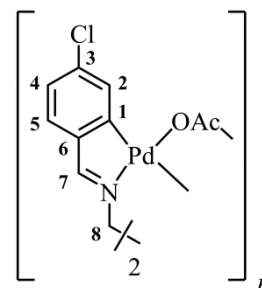
### 8.3.2. Experimental details for Chapter 4

**Synthesis of (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2):** Synthesis of compound **2** was carried out following an adaptation of a previously reported method:<sup>[26]</sup> a colourless solution of 4-chlorobenzaldehyde (1562 mg, 11.11 mmol) and ethane-1,2-diamine (334 mg, 0.37 mL, 5.56 mmol) in a 2:1 molar ratio in absolute ethanol (*ca.* 40 mL) was held at reflux conditions for 2 h 45 min. As soon as the mixture was cooled down to room temperature, a shiny white precipitate instantly formed. The product was next collected by filtration and air-dried. Recrystallisation from ethanol led to bright white laminated crystals of pure **2** (1448 mg, 88% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.23 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.62 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 7.35 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 3.95 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 161.3 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 136.6 (*s*, C<sup>3</sup>), 134.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 129.2 (*s*, C<sup>1</sup>), 128.8 (*s*, C<sup>2</sup>), 61.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1644 (C=N st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 305.1 (calcd. 305.1) [M + H]<sup>+</sup>, 183.0 (calcd. 183.1) [M' + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 305.20): C 62.97%, H 4.62%, N 9.18%. Found: C 62.97%, H 4.67%, N 9.20%.

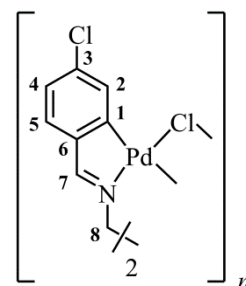


**Synthesis of [(Pd(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=NCH<sub>2</sub>-κC,κN)(μ-O<sub>2</sub>CMe))<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2a):**

After evacuating and backfilling with nitrogen three times, the flask was subsequently charged with aldimine **2** (240 mg, 0.79 mmol), palladium(II) acetate (362 mg, 1.61 mmol), and freshly distilled toluene (30 mL). The reaction mixture was heated at 60°C and stirred for 4 h. The black palladium formed was discarded by filtration. Evaporation of the filtrate under reduced pressure produced a residue, which was subjected to flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Φ = 3 cm × 22 cm) using a 100:5 chloroform:methanol mixture as solvent system. The first eluted coloured band led to the required product after solvent removal and subsequent addition of diethyl ether (*ca.* 10 mL). The dark brown solid obtained was filtered and thoroughly dried under vacuum for two days (385 mg, 77% yield). Analysis of complex **2a** by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1607 (C=N st), 1558 (COO as st), 1417 (COO sym st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 573.0 (calcd. 572.9) [M<sub>1</sub> - AcO]<sup>+</sup>. MS-MALDI TOF (+) (DTH), *m/z*: 1204.4 (calcd. 1204.7) [M<sub>2</sub> - AcO]<sup>+</sup>, 573.2 (calcd. 572.9) [M<sub>1</sub> - AcO]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>)<sub>n</sub> [*M<sub>r</sub>* (634.11 × *n*)]: C 37.88%, H 2.86%, N 4.42%. Found: C 37.87%, H 3.16%, N 4.22%.

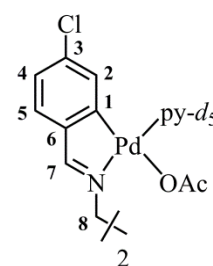


**Synthesis of  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})\}_2]_n$  (**2b**):** An excess of lithium chloride (74 mg, 1.76 mmol) was added to a magnetically stirred solution of acetato-bridged derivative **2a** (230 mg, 0.18 mmol) in acetone (50 mL). The mixture was maintained at room temperature for one day, and next concentrated to a volume of *ca.* 5 mL. Removal of the lithium salts were accomplished by filtration through a short pad of silica gel ( $\Phi = 5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ , acetone). The filtrate was



then evaporated to dryness. Derivative **2b** was isolated as a powdery beige solid upon addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) and suction filtration (130 mg, 61% yield). The low solubility of complex **2b** in deuterated chloroform precluded the acquisition of meaningful NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1608 (C=N st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 1132.5 (calcd. 1132.6)  $[\text{M}_2 - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (586.93  $\times n$ ): C 32.74%, H 2.06%, N 4.77%.

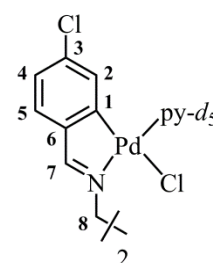
**Synthesis in solution of  $[\{\text{Pd}(4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py-}d_5)\}_2]$  (**2c**):** A solution constituted by the acetato-bridged cyclopalladated compound **2a** (*ca.* 10 mg) in deuterated chloroform (approximately, 0.7 mL) was treated with deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) and shaken for a few seconds. The resultant solution became lighter, which indicated the quantitative formation of the corresponding dinuclear derivative **2c**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.30 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^5$ ), 6.96 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.08 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.05 (s, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 1.89 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 178.2 (s,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ), 177.9 (s,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 157.7 (s,  $\text{C}^1$ ), 152.9–152.3 (m, *o*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 144.6 (s,  $\text{C}^6$ ), 138.2–137.9 (m, *p*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 136.1 (s,  $\text{C}^3$ ), 132.4 (s,  $\text{C}^2$ ), 128.6 (s,  $\text{C}^5$ ), 125.3–124.8 (m, *m*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 124.5 (s,  $\text{C}^4$ ), 57.6 (s,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 24.8 (s,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).

**Synthesis in solution of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})(4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N})(\text{py-}d_5)\}_2]$  (**2d**):**

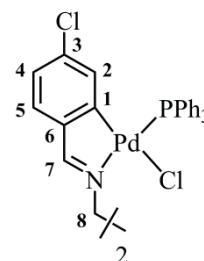
Dinuclear derivative **2d** was prepared in solution by addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) to a suspension of chlorido-bridged complex **2b** in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.28 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.08 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.37 (s, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.9 (s,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 159.4 (s,  $\text{C}^1$ ), 152.5 (apparent t,  $J_{\text{CD}} \sim 25\text{--}29 \text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 144.8 (s,  $\text{C}^6$ ), 138.4–137.7 (m, *p*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 136.4 (s,  $\text{C}^3$ ), 131.7 (s,  $\text{C}^2$ ), 128.8 (s,  $\text{C}^5$ ),

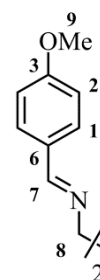
125.5–125.0 (*m*, *m*-C<sub>py-d<sub>5</sub></sub>), 124.9 (*s*, C<sup>4</sup>), 59.9 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). XRD: Yellow crystals of adduct **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>) suitable for X-ray analysis were grown at room temperature by slow evaporation of a deuterated chloroform solution of **2b** in the presence of an excess of pyridine-*d*<sub>5</sub>.

**Synthesis of** [**2f**]: Small portions of triphenylphosphane (total amount: 69 mg, 0.26 mmol) were added to a suspension of chlorido-bridged complex **2b** (76 mg, 0.06 mmol) in chloroform (*ca.* 20 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 4 hours followed by solvent removal *in vacuo*. The residue was redissolved in a minimum amount of 100:1 chloroform:methanol and



chromatographed on a column packed with silica gel ( $\Phi = 2 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}$ ). Gradient elution was performed using chloroform:methanol (100:1, 100:2, and 100:3). The coloured band was collected and evaporated to yield the derivative **2f** as a yellow solid upon addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL). The required product was finally filtered off and air-dried (79 mg, 55% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.40 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 8.0 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.74–7.69 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.49–7.44 (*m*, 3 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41–7.37 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.84 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.23 (*dd*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.42 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.6 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.9 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 159.5 (*s*, C<sup>1</sup>), 146.2 (*s*, C<sup>6</sup>), 137.5 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.8 Hz, C<sup>2</sup>), 135.9 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, C<sup>3</sup>), 135.3 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.0 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.4 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.3 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 48.6 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.8 (*s*, C<sup>5</sup>), 128.2 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.2 (*s*, C<sup>4</sup>), 58.8 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CHCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 40.5 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1622 (C=N st), 1098 (*q*, X-sens.), 532 (*y*, X-sens.), 512 (*y*, X-sens.), 496 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 1072.7 (calcd. 1073.0) [M - Cl]<sup>+</sup>, 810.8 (calcd. 810.9) [M - Cl - PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. R<sub>f</sub> 0.17 (100:1 chloroform:methanol). R<sub>f</sub> 0.62 (100:2 chloroform:methanol), R<sub>f</sub> 0.83 (100:4 chloroform:methanol). Anal. Calcd. for C<sub>52</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 1111.50): C 56.19%, H 3.81%, N 2.52%. Found: C 55.98%, H 3.71%, N 2.65%. XRD: Yellow crystals suitable for X-ray analysis of adduct **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>) were grown at 4°C by slow evaporation of complex **2f** in deuterated chloroform.

**Synthesis of** {4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NCH<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (**3**): Diimine **3** was prepared by adaptation of a literature procedure:<sup>[27]</sup> a solution of ethane-1,2-diamine (218 mg, 0.24 mL, 3.63 mmol) in absolute ethanol (*ca.* 10 mL) was slowly added to a suspension of 4-methoxybenzaldehyde (1003 mg, 0.90 mL, 7.37 mmol) in absolute ethanol (40 mL). The reaction mixture was subjected to a reflux for 5 h 30 min. Once the resultant yellow solution was allowed to cool down to room temperature, removal of most of the ethanol gave a cream-coloured solid. Compound **3** was filtered off and

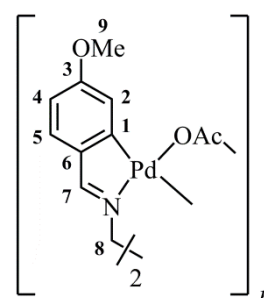




dried in air. Slow evaporation of an ethanolic solution of **3** furnished the pure target product (686 mg, 63% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.20 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 6.89 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}^2$ ), 3.91 (s, 2 H,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ), 3.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3^9-\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 161.9 (s,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 161.5 (s,  $\text{C}^3$ ), 129.6 (s,  $\text{C}^1$ ), 129.1 (s,  $\text{C}^6$ ), 113.9 (s,  $\text{C}^2$ ), 61.7 (s,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ), 55.3 (s,  $\text{CH}_3^9-\text{O}$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1641 (C=N st), 1252 ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$  as st), 1021 ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$  sym st). MS-CI (+) ( $\text{NH}_3$ ),  $m/z$ : 297.4 (calcd. 297.2) [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 179.4 (calcd. 179.1) [ $\text{M}' + \text{H}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M_r$  296.36): C 72.95%, H 6.80%, N 9.45%. Found: C 72.76%, H 6.78%, N 9.45%.

**Synthesis of  $[\{(\text{Pd}\{4-(\text{MeO})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\})_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})\}_n]$  (**3a**):**

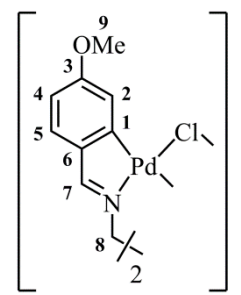
Aldimine **3** (204 mg, 0.69 mmol) and palladium(II) acetate (300 mg, 1.34 mmol) were brought into a Schlenk flask and evacuated for 10 min, and finally flushed with nitrogen. To this, freshly distilled toluene (35 mL) was added. The reaction mixture was warmed to 60°C and stirred for 2 h 30 min. After this time, the resulting mixture was reduced *in vacuo* and purified by column chromatography over silica



gel ( $\Phi = 2.5$  cm  $\times$  10 cm), using a eluent system with a gradient of increasing polarity from 100:2 chloroform:methanol to 100:3 chloroform:methanol. The first coloured band led to a deep yellow solid after solvent removal followed by addition of diethyl ether (*ca.* 10 mL). The required product was finally separated by filtration and air-dried (270 mg, 65% yield). Analysis of complex **3a** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): (C=N st, obscured), 1566 (COO as st), 1419 (COO sym st), 1268 ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$  as st), 1037 ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DCTB),  $m/z$ : 1188.9 (calcd. 1188.9) [ $\text{M}_2 - \text{AcO}$ ] $^+$ , 625.0 (calcd. 625.0) [ $\text{M}_1 + \text{H}$ ] $^+$ , 564.9 (calcd. 565.0) [ $\text{M}_1 - \text{AcO}$ ] $^+$ . MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 565.2 (calcd. 565.0) [ $\text{M}_1 - \text{AcO}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (625.28  $\times$   $n$ ):] C 42.26%, H 3.87%, N 4.48%. Found: C 42.05%, H 3.89%, N 4.63%.

**Synthesis of  $[\{(\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{4-(\text{MeO})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\})_2\}_n]$  (**3b**):**

To a suspension of acetato-bridged complex **3a** (212 mg, 0.17 mmol) in acetone (50 mL) an excess of lithium chloride (78 mg, 1.86 mmol) was added. The resultant mixture was allowed to stir for 40 hours at ambient temperature. After this period, the crude was evaporated to dryness. Upon addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) a yellow precipitate formed, which was next filtered off. In order to remove the lithium salts, the product was repeatedly washed with small portions of de-ionised water ( $4 \times 2$  mL) and finally



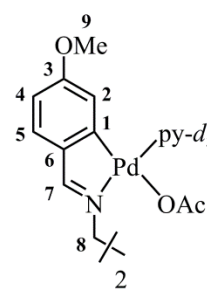
with acetone ( $2 \times 2$  mL) (117 mg, 60% yield).  $^1\text{H}$  NMR spectrum of complex **3b** in acetone- $d_6$



resulted in uninterpretable data due to a fluxional process. The poor solubility of complex **3b** in common deuterated solvents precluded the acquisition of meaningful  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1602 ( $\text{C}=\text{N}$  st), 1265 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  as st), 1031 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 1116.3 (calcd. 1116.8)  $[\text{M}_2 - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (578.09  $\times$   $n$ )]: C 37.40%, H 3.14%, N 4.85%. Found: C 36.94%, H 2.98%, N 4.61%.

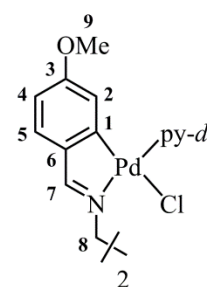
**Synthesis in solution of  $[(\text{Pd}\{4\text{-(MeO)C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{O}_2\text{CMe}\}(\text{py-}d_5))_2]$  (**3c**):**

Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a solution of acetato-bridged cyclopalladated compound **3a** (10 mg, approx.) in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL) to give the corresponding dinuclear derivative **3c**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.12 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.17 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 6.45 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 5.68 (*d*,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.97 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 3.62 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^9\text{-O}$ ), 1.91 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.9 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ), 177.0 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 160.1 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 158.4 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 139.6 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 129.4 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 119.6 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 108.0 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 57.8 (*s*,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 54.9 (*s*,  $\text{CH}_3^9\text{-O}$ ), 24.8 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of the coordinated pyridine- $d_5$  were not observed.



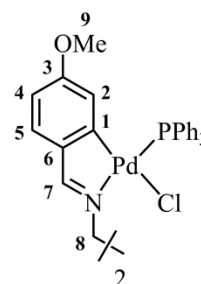
**Synthesis in solution of  $[(\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-(MeO)C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{py-}d_5))_2]$  (**3d**):**

To a suspension of chlorido-bridged complex **3b** (*ca.* 10 mg) in deuterated chloroform (0.7 mL, approx.) a 25-fold excess of deuterated pyridine was added (2–3 drops). Complex **3d** instantly formed.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.18 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.24 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 6.52 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 5.65 (*d*,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.29 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 3.64 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^9\text{-O}$ ).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.2 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 160.4 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 159.9 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 152.7 (*apparent t*,  $J_{\text{CD}} \sim 28.0$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 139.7 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 137.9–137.3 (*m*, *p*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 129.4 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 124.9 (*apparent t*,  $J_{\text{CD}} = 25.2$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{py-}d_5}$ ), 119.0 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 108.2 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 59.7 (*s*,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 55.0 (*s*,  $\text{CH}_3^9\text{-O}$ ). XRD: X-ray quality yellow crystals of dinuclear pyridine derivative **3d**·2( $\text{CDCl}_3$ ) were obtained at room temperature by slow evaporation of a deuterated chloroform solution of **3b** and pyridine- $d_5$ .



**Synthesis of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4-(\text{MeO})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{PPh}_3)\}_2]$  (**3f**):**

Compound **3f** was synthesised by reacting a suspension of halido-bridged complex **3b** (71 mg, 0.06 mmol) in chloroform (*ca.* 25 mL) and small portions of triphenylphosphane (total addition: 66 mg, 0.25 mmol). After 4 hours at room temperature under constant stirring, the reaction mixture was concentrated under vacuum. Purification of the crude product by



column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\Phi = 2 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}$ , 100:3 chloroform:methanol) gave complex **3f** after evaporating the eluted coloured band. A pale yellow solid precipitated by adding diethyl ether (5 mL), and was next recovered by filtration and air-dried (33 mg, 25% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.32 (*d*,  $^4J_{\text{HP}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.78–7.73 (*m*, 6 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.45 (*m*, 3 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.28 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HP}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 6 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^5$ ), 6.37 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^4$ ), 5.93 (*dd*,  $^4J_{\text{HP}} = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.35 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ), 2.95 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^9-\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.3 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 4.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 160.7 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 159.5 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^3$ ), 140.8 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 135.5 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 11.9 \text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.1 (*d*,  $^1J_{\text{CP}} = 50.0 \text{ Hz}$ , *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.8 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4 \text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.3 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 128.1 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8 \text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.1 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 11.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^2$ ), 110.8 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 58.8 (*s*,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ), 54.6 (*s*,  $\text{CH}_3^9-\text{O}$ ).  $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 41.9 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1620 (C=N st), 1240 ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{ar}$  as st), 1096 (*q*, X-sens.), 1029 ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{ar}$  sym st), 533 (*y*, X-sens.), 512 (*y*, X-sens.), 498 (*y*, X-sens.). MS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 1065.6 (calcd. 1065.1)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ .  $R_f$  0.17 (100:3 chloroform:methanol). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r$  1102.66): C 58.82%, H 4.39%, N 2.54%. Found: C 58.82%, H 4.37%, N 2.56%.

**Synthesis of  $\{4-(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\}_2$  (**4**):**

Ethane-1,2-diamine (99 mg, 0.11 mL, 1.65 mmol) was reacted with 4-nitrobenzaldehyde (497 mg, 3.29 mmol) in refluxing ethanol (40 mL) for 3 hours. The resultant solution was then concentrated to dryness.

Addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) resulted in a pale pink solid, which was filtered off and dried *in vacuo* (493 mg, 92% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),

$\delta$  (ppm): 8.34 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 8.25 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{H}^2$ ), 7.86 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$ ,

2 H,  $\text{H}^1$ ), 4.06 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 160.4 (*s*,

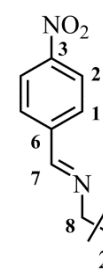
$\text{CH}^7=\text{N}$ ), 149.1 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 141.3 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 128.7 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 123.9 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 61.4 (*s*,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ). MIR (KBr,

selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1640 (C=N st), 1521 ( $\text{NO}_2$  as st), 1342 ( $\text{NO}_2$  sym st). MS-ESI (+) ( $\text{NH}_3$ ),

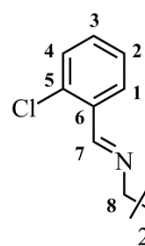
$m/z$ : 327.5 (calcd. 327.1)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 297.0 (calcd. 297.1)  $[\text{M} - \text{NO} + \text{H}]^+$ , 267.5 (calcd. 267.1)

$[\text{M} - 2 \text{NO} + \text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M_r$  326.31): C 58.89%, H 4.32%, N 17.17%.

Found: C 58.65%, H 4.33%, N 17.16%.

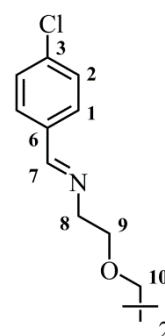


**Synthesis of (2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (5):** Preparation of compound **5** was carried out following an adaptation of a previously reported method:<sup>[28]</sup> to a solution of ethane-1,2-diamine (310 mg, 0.34 mL, 5.16 mmol) in absolute ethanol (50 mL) was added 2-chlorobenzaldehyde (1495 mg, 10.63 mmol). The reaction mixture was refluxed for approximately 3 hours whilst stirring. Evaporation of the solvent furnished an oil, which led to a yellow precipitate



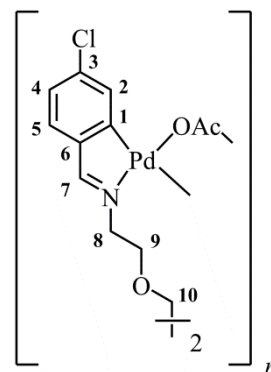
upon cooling in the refrigerator. The desired product was collected by suction filtration, washed with a small portion of chilled acetone (0.5 mL) and air-dried (1381 mg, 88% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.73 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.01 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>1</sup>), 7.35–7.24 (*m*, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup> + H<sup>4</sup>), 4.03 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 159.6 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 135.0 (*s*, C<sup>5</sup>), 133.1 (*s*, C<sup>6</sup>), 131.5 (*s*, C<sup>3</sup>), 129.7 (*s*, C<sup>4</sup>), 128.3 (*s*, C<sup>1</sup>), 126.9 (*s*, C<sup>2</sup>), 61.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1635 (C=N st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 305.1 (calcd. 305.1) [M + H]<sup>+</sup>, 183.1 (calcd. 183.1) [M' + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 305.20): C 62.97%, H 4.62%, N 9.18%. Found: C 62.48%, H 4.54%, N 9.09%.

**Synthesis of {4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (6):** A solution of 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (796 mg, 0.78 mL, 5.37 mmol) in methanol (25 mL) was treated with 4-chlorobenzaldehyde (1508 mg, 10.73 mmol), and subsequently refluxed for 3 h under constant stirring. The resulting mixture was allowed to cool to room temperature and evaporated under reduced pressure to furnish the title compound as a yellow solid, which was filtered and air-dried (2067 mg, 98% yield).



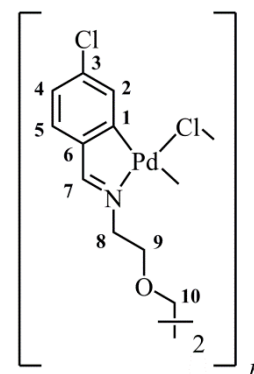
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.23 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.65 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 7.36 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 3.75 (*s*, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N + CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.62 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 161.3 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 136.5 (*s*, C<sup>3</sup>), 134.6 (*s*, C<sup>6</sup>), 129.3 (*s*, C<sup>1</sup>), 128.8 (*s*, C<sup>2</sup>), 70.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 70.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 61.0 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=N st), 1124 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> as st), 1038 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> sym st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 393.4 (calcd. 393.1) [M + H]<sup>+</sup>, 271.3 (calcd. 271.1) [M'' + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 393.31): C 61.08%, H 5.64%, N 7.12%. Found: C 61.01%, H 5.80%, N 7.22%.

**Synthesis of**  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]_n$  (**6a**): A Schlenk tube loaded with ligand **6** (503 mg, 1.28 mmol) and palladium(II) acetate (583 mg, 2.60 mmol) was evacuated and flushed with nitrogen three times. Freshly distilled toluene (25 mL) was added to the flask. The crude reaction mixture was maintained at 60°C for 5 hours under stirring, after which time the metallic deposit formed was removed by filtration. Filtrate was concentrated under reduced pressure, and next subjected to flash



column chromatography over silica gel ( $\Phi = 3 \text{ cm} \times 23.5 \text{ cm}$ ) eluting with 100:2 chloroform:methanol, and gradually increasing the polarity to 100:4 and 100:6. The second eluted band was collected to give **6a** after solvent removal. A deep-orange solid precipitated *via* addition of diethyl ether (5 mL), which was subsequently filtered and air-dried (507 mg, 55% yield). Analysis of complex **6a** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1613 (C=N st), 1561 (COO as st), 1417 (COO sym st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 660.7 (calcd. 660.9)  $[\text{M}_1 - \text{AcO}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}_2)_n$   $[\text{M}_r (722.22 \times n)]$ : C 39.91%, H 3.63%, N 3.88%. Found: C 38.96%, H 3.54%, N 3.74%.

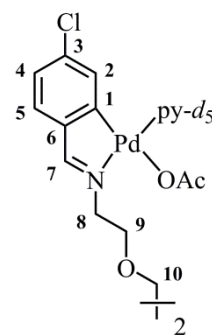
**Synthesis of**  $[(\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\})_2]_n$  (**6b**): To a suspension of acetato-bridged complex **6a** (174 mg, 0.12 mmol) in acetone (30 mL) an excess of lithium chloride was added (47 mg, 1.12 mmol). The resulting mixture was energetically stirred at room temperature for one day. As the solution turned yellow, an off-white precipitate ascribed to lithium salts formed. The reaction crude was filtered and reduced *in vacuo*. Upon subjecting the mixture to flash



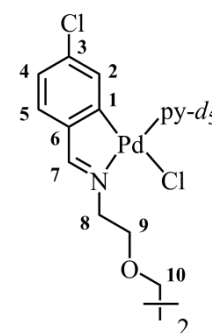
column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\Phi = 3.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ), using acetone as eluent, a coloured band developed in the column. This fraction was collected and the solvent removed under reduced pressure. Addition of a small volume of diethyl ether (*ca.* 5 mL) resulted in pure **6b** as a cream-coloured solid (121 mg, 74% yield). The low solubility of complex **6b** in deuterated chloroform precluded the acquisition of meaningful NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1612 (C=N st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 637.2 (calcd. 636.9)  $[\text{M}_1 - \text{Cl}]^+$ . MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 637.0 (calcd. 636.9)  $[\text{M}_1 - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}_2)_n$   $[\text{M}_r (675.04 \times n)]$ : C 35.59%, H 2.99%, N 4.15%.

**Synthesis in solution of [(Pd{4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-**

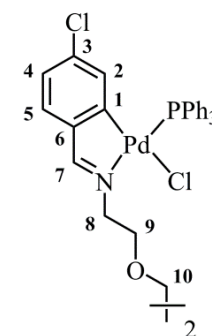
**$\kappa C, \kappa N\}(O_2CMe)(py-d_5)_2]$  (6c):** Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a solution of acetato-bridged cyclopalladated compound **6a** (10 mg, approx.) in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL) to produce the corresponding dinuclear derivative **6c**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.87 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.21 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.00 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.12 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.81 (*apparent t*, <sup>3</sup>*J* ~ 4–5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.65 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 3.65–3.64 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 1.87 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-COO). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 178.0 (*s*, CH<sub>3</sub>-COO), 176.0 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 158.1 (*s*, C<sup>1</sup>), 152.8 (*apparent t*, *J*<sub>CD</sub> ~ 26–29 Hz, *o*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 145.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 138.3–137.7 (*m*, *p*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 136.0 (*s*, C<sup>3</sup>), 132.6 (*s*, C<sup>2</sup>), 128.4 (*s*, C<sup>5</sup>), 125.2 (*apparent t*, *J*<sub>CD</sub> = 23 Hz, *m*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 124.6 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 68.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 58.8 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 24.8 (*s*, CH<sub>3</sub>-COO).

**Synthesis in solution of [Pd(Cl){4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-**

**$\kappa C, \kappa N\}(py-d_5)_2]$  (6d):** Dinuclear derivative **6d** was prepared in solution by addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) to a suspension of chlorido-bridged complex **6b** in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.93 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.28 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.04 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.08 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.92 (*s*, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O + CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 3.64 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 176.5 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 159.3 (*s*, C<sup>1</sup>), 145.1 (*s*, C<sup>6</sup>), 136.2 (*s*, C<sup>3</sup>), 131.7 (*s*, C<sup>2</sup>), 128.4 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.7 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 69.1 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 59.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). Carbon NMR peaks of the coordinated pyridine-*d*<sub>5</sub> were not observed due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine. XRD: X-ray prismatic colourless crystals of adduct (2 × **6d**)·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O were obtained at room temperature by slow evaporation of a chloroform/acetone solution of **6b** and pyridine-*d*<sub>5</sub>.

**Synthesis of [Pd(Cl){4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>- $\kappa C, \kappa N\}(PPh_3)_2]$  (6f):**

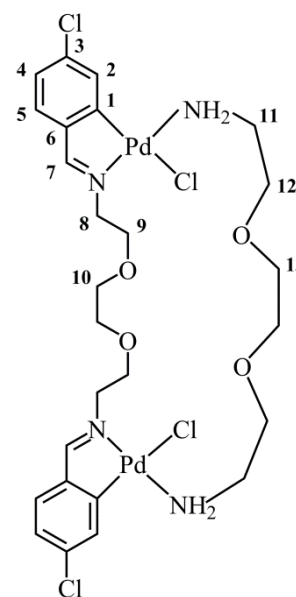
A stirred suspension of chlorido-bridged compound **6b** (124 mg, 0.09 mmol) in chloroform (*ca.* 30 mL) was treated with small portions of triphenylphosphane (total addition: 98 mg, 0.37 mmol). After 3 h of stirring at room temperature, the resultant solution was filtered and evaporated under vacuum. Crude purified by column chromatography over silica gel in order to remove free phosphane excess ( $\Phi$  = 2.5 cm × 18 cm). Elution was



performed using a solvent system with a gradient of increasing polarity from chloroform to 100:2 chloroform:methanol. The yellow band was evaporated *in vacuo*. Addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) resulted in the formation of a pale yellow solid, which was next filtered off and air-dried (73 mg, 33% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.08 (*d*,  $^4J_{\text{HP}} = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.74–7.69 (*m*, 6 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.47–7.42 (*m*, 3 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.38 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.2$  Hz, 6 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.17 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 6.83 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.23 (*dd*,  $^4J_{\text{HP}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.03 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ), 3.86–3.84 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2^9-\text{O}$ ), 3.63 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^{10}-\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 176.3 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 4.1$  Hz,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 159.5 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 146.5 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 137.4 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 135.7 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 135.3 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.9 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.4 (*d*,  $^1J_{\text{CP}} = 50.9$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.7 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 128.2 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.1 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 70.5 (*s*,  $\text{CH}_2^{10}-\text{O}$ ), 69.6 (*s*,  $\text{CH}_2^9-\text{O}$ ), 58.2 (*s*,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ).  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 40.0 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1621 ( $\text{C}=\text{N}$  st), 1095 (*q*, X-sens.), 532 (*y*, X-sens.), 512 (*y*, X-sens.), 496 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 898.6 (calcd. 899.0)  $[\text{M} - \text{Cl} - \text{PPh}_3]^+$ , 636.4 (calcd. 636.9)  $[\text{M} - \text{Cl} - 2 \text{PPh}_3]^+$ . MS-MALDI TOF (+) (DTH), *m/z*: 636.4 (calcd. 636.9)  $[\text{M} - \text{Cl} - 2 \text{PPh}_3]^+$ .  $R_f$  0.72 (100:4 chloroform:methanol). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r$  1199.61): C 56.07%, H 4.20%, N 2.34%. Found: C 55.00%, H 4.22%, N 2.30%.

**Synthesis of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2-\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\}_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2-\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'\}]$  (6g):**

To a stirred suspension of chlorido-bridged complex **6b** (193 mg, 0.14 mmol) in chloroform (*ca.* 25 mL) 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (42 mg, 0.28 mmol) was added. The reaction mixture was allowed to stir for 4 hours at room temperature, after which time the suspension obtained was reduced under vacuum. Addition of a mixture of diethyl ether/hexanes (*ca.* 7 mL) yielded the product **6g** as a yellow coloured solid, which was filtered off and air-dried (212 mg, 91% yield).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.90 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.30 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.15 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.03 (*d*,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.82 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^{13}-\text{O}$ ), 3.81–3.77 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2^9-\text{O}$ ), 3.71–3.67 (*m*, 4 H,  $\text{CH}_2^8-\text{N} + \text{CH}_2^{12}-\text{O}$ ), 3.63 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^{10}-\text{O}$ ), 3.15–3.11 (*br m*, 2 H,  $\text{CH}_2^{11}-\text{NH}_2$ ), 3.04–3.02 (*br m*, 2 H,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.4 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 157.9 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 145.7 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 135.8 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 130.1 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 128.9 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 125.1 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 71.4 (*s*,  $\text{CH}_2^{13}-\text{O}$ ), 71.2 (*s*,  $\text{CH}_2^{12}-\text{O}$ ), 70.3 (*s*,  $\text{CH}_2^{10}-\text{O}$ ), 68.9 (*s*,  $\text{CH}_2^9-\text{O}$ ), 59.0 (*s*,  $\text{CH}_2^8-\text{N}$ ), 45.8 (*s*,  $\text{CH}_2^{11}-\text{NH}_2$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3225 ( $\text{NH}_2$  as st), 3143 ( $\text{NH}_2$  sym st), 1617 ( $\text{C}=\text{N}$  st).

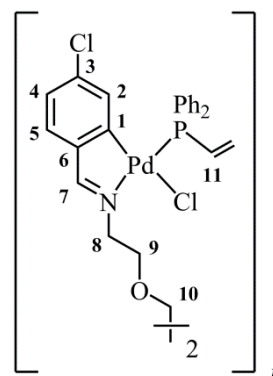




HRMS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 867.0445 (calcd. 867.0402) [M - Cl + 2 CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 826.0185 (calcd. 826.0137) [M - Cl + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 784.9872 (calcd. 784.9872) [M - Cl]<sup>+</sup>, 636.8655 (calcd. 636.8660) [M - Cl - (NN)]<sup>+</sup>. MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 637.2 (calcd. 636.9) [M - Cl - (NN)]<sup>+</sup>, 496.3 (calcd. 496.0) [M - 2 Cl - (NN) - Pd]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 823.24): C 37.93%, H 4.41%, N 6.81%.

**Synthesis of [(Pd(Cl){4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-κC,κN})<sub>2</sub>{μ-(*trans*-PPh<sub>2</sub>CH=CHPPh<sub>2</sub>)}]<sub>n</sub> (6k):**

Chlorido-bridged complex **6b** (99 mg, 0.07 mmol) was suspended in acetone (25 mL). To this yellow suspension, *trans*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene (59 mg, 0.15 mmol) was slowly added. Straight afterwards a yellowish precipitate formed (but, clearly, a different shade of yellow from the initial suspension). The reaction mixture was allowed to stir at room temperature for 4 hours. After this period, the solid obtained was

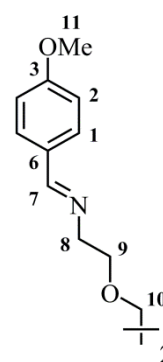


separated by filtration and dried in air (116 mg, 74% yield). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.03 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.58–7.37 (*m*, 11 H, =CH<sup>11</sup>-P + *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.16 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.88 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.05 (*s*, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.08 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N or CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.99 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N or CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.84 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O). The poor solubility of complex **6k** precluded carbon NMR characterisation. <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CHCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 31.7 (*br s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3050 (=CH *st*), 1626 (C=N *st*). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 1032.6 (calcd. 1033.0) [M<sup>III</sup> - Cl]<sup>+</sup>, 636.5 (calcd. 636.9) [M<sup>III</sup> - Cl - (PP)]<sup>+</sup>, 397.6 (calcd. 397.1) [(PP) + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for (C<sub>46</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (*M<sub>r</sub>* 1071.44 × *n*): C 51.57%, H 3.95%, N 2.61%.

**Synthesis of {4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (7):**

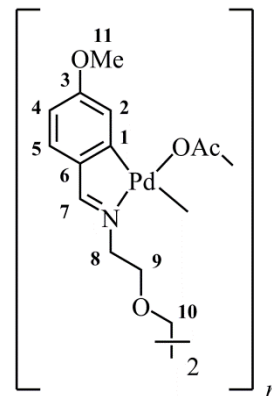
4-methoxybenzaldehyde (2724 mg, 2.43 mL, 20.01 mmol) and 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (1482 mg, 1.46 mL, 10.00 mmol) were combined in methanol (25 mL) and the resulting solution stirred at reflux conditions. Three hours later, volatiles were pumped off to quantitatively furnish the desired aldimine as a yellow solid (3729 mg, 97% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.20 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.66 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 6.91 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 3.83 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O), 3.75–3.73 (*m*, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N + CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.63 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 162.0 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 161.5 (*s*, C<sup>3</sup>), 129.6 (*s*, C<sup>1</sup>), 129.1 (*s*, C<sup>6</sup>), 113.9 (*s*, C<sup>2</sup>), 70.9 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 70.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 61.0 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 55.3 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1652 (C=N *st*), 1245 (CH<sub>3</sub>-O-C<sub>ar</sub> as *st*), 1130 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> as *st*), 1034 (CH<sub>3</sub>-O-C<sub>ar</sub> sym *st* + CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> sym *st*). HRMS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1), 1% formic acid}, *m/z*: 407.1945 (calcd. 407.1947) [M + Na]<sup>+</sup>, 385.2139



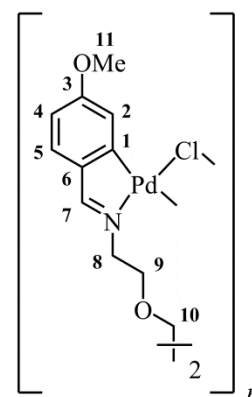
(calcd. 385.2127)  $[M + H]^+$ , 267.1707 (calcd. 267.1709)  $[M'' + H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{22}H_{28}N_2O_4$  ( $M_r$  384.47): C 68.73%, H 7.34%, N 7.29%. Found: C 68.18%, H 7.32%, N 7.37%.

**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{4\text{-(MeO)C}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C,}\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\})_2]_n$  (7a):** Aldimine **7** (511 mg, 1.33 mmol) and palladium(II) acetate (597 mg, 2.66 mmol) were brought into a Schlenk flask and evacuated for 10 min, and finally flushed with nitrogen. To this, glacial acetic acid (40 mL) was added. The reaction mixture was heated to 60°C and maintained at this temperature for 6 h. After this time, the resulting mixture was then concentrated to dryness, and subjected to column chromatography over silica gel ( $\Phi = 3 \text{ cm} \times 24 \text{ cm}$ ) using a chloroform:methanol solvent system. Eluent polarity was



gradually increased from 100:2, to 100:3, and 100:5. The target product **7a** was obtained as a deep yellow powder after solvent removal and addition of diethyl ether (5 mL). The product was collected by filtration and air-dried (377 mg, 40% yield). Analysis of complex **7a** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1609 (C=N st), 1569 (COO as st), 1413 (COO sym st), 1264 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  as st), 1035 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 488.2 (calcd. 488.2)  $[M_1 - 2 \text{ AcO} - \text{Pd}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (713.38  $\times n$ )]: C 43.77%, H 4.52%, N 3.93%. Found: C 43.13%, H 4.45%, N 3.74%.

**Synthesis of  $[(\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{4\text{-(MeO)C}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C,}\kappa\text{N}\})_2]_n$  (7b):** Complex **7b** was synthesised by adding lithium chloride (47 mg, 1.11 mmol) to a suspension of acetato-bridged complex **7a** (130 mg, 0.09 mmol) in acetone (30 mL). The resultant mixture was intensely stirred at ambient temperature for one day. The reaction crude was then concentrated under reduced pressure. Addition of diethyl ether led to a pale yellow precipitate, which was filtered off, and repeatedly washed with de-ionised water ( $6 \times 5 \text{ mL}$ ) and a small portion of chilled acetone (0.5 mL) (92 mg, 76% yield).  $^1\text{H}$  NMR spectrum of complex **7b** in

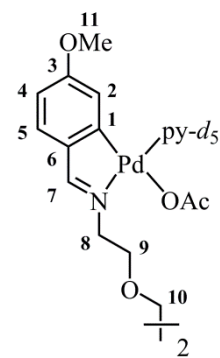


acetone- $d_6$  resulted in uninterpretable data due to a fluxional process. The poor solubility of complex **7b** in common deuterated solvents precluded the acquisition of meaningful  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1608 (C=N st), 1267 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  as st), 1032 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 629.2 (calcd. 629.0)  $[M_1 - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (666.20  $\times n$ )]: C 39.66%, H 3.93%, N 4.20%.



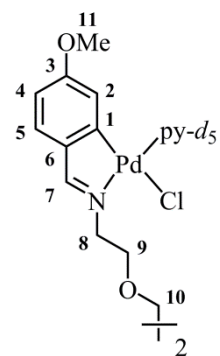
**Synthesis in solution of [(Pd{4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-κC,κN}(O<sub>2</sub>CMe)(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)] (7c):**

Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a solution of acetato-bridged cyclopalladated compound **7a** (10 mg, approx.) in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL) to produce the corresponding dinuclear derivative **7c**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.79 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.23 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.49 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.70 (*s*, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.79 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.66 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 3.62 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O), 3.60 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 1.87 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-COO). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 177.6 (*s*, CH<sub>3</sub>-COO), 175.3 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 160.0 (*s*, C<sup>3</sup>), 158.4 (*s*, C<sup>1</sup>), 153.1–152.5 (*m*, *o*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 140.2 (*s*, C<sup>6</sup>), 137.8–137.2 (*m*, *p*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 128.9 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.9–124.4 (*m*, *m*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 119.7 (*s*, C<sup>2</sup>), 107.9 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 68.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 58.3 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 54.9 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O), 24.6 (*s*, CH<sub>3</sub>-COO).



**Synthesis in solution of [{Pd(Cl){4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-κC,κN}(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}] (7d):**

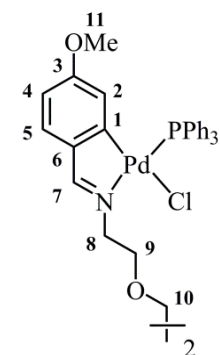
Dinuclear derivative **7d** was prepared in solution by addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) to a suspension of chlorido-bridged complex **7b** in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.85 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.32 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.54 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.66 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.88–3.87 (*m*, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N + CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.64 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 3.63 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 176.1 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 160.3 (*s*, C<sup>3</sup>), 159.8 (*s*, C<sup>1</sup>), 153.0–152.4 (*m*, *o*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 139.9 (*s*, C<sup>6</sup>), 137.8–137.2 (*m*, *p*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 129.1 (*s*, C<sup>5</sup>), 125.1–124.6 (*m*, *m*-C<sub>py-*d*<sub>5</sub></sub>), 119.0 (*s*, C<sup>2</sup>), 108.2 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.6 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 69.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 59.3 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 55.0 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O).



**Synthesis of [{Pd(Cl){4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-κC,κN}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (7f):**

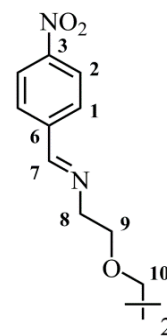
A flask loaded with chlorido-bridged complex **7b** (38 mg, 0.03 mmol), triphenylphosphane (29 mg, 0.11 mmol) and chloroform (20 mL) was maintained under constant stirring for 30 minutes. During this time, the yellow solution became nearly colourless. Evaporation of the solvent followed by addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) furnished the required product, which was then filtered off and air-dried (60 mg, 88% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.03 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 8.2 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.76–7.71 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.45–7.40 (*m*, 3 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.38–7.34 (*m*, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.19 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.38 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.96 (*dd*,



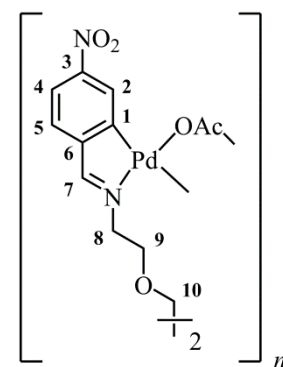
$^4J_{\text{HP}} = 6.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.01–3.97 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 3.85–3.83 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.64 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 2.96 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 176.2 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 3.8$  Hz, CH<sup>7</sup>=N), 160.7 (*s*, C<sup>1</sup>), 159.5 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 6.3$  Hz, C<sup>3</sup>), 141.0 (*s*, C<sup>6</sup>), 135.4 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.1 (*d*,  $^1J_{\text{CP}} = 50.0$  Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.8 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.2 (*s*, C<sup>5</sup>), 128.1 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.1 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz, C<sup>2</sup>), 110.8 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 69.9 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 57.9 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 54.6 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>-O).  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 41.6 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1620 (C=N st), 1234/1217 (CH<sub>3</sub>-O-C<sub>ar</sub> as st, split), 1096 (*q*, X-sens.), 1027 (CH<sub>3</sub>-O-C<sub>ar</sub> sym st), 531 (*y*, X-sens.), 513 (*y*, X-sens.), 502 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 628.5 (calcd. 629.0) [M - Cl - 2 PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. MS-MALDI TOF (+) (DTH), *m/z*: 628.5 (calcd. 629.0) [M - Cl - 2 PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 1190.77): C 58.50%, H 4.74%, N 2.35%. Found: C 58.26%, H 4.75%, N 2.08%.

**Synthesis of {4-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (8):** A mixture containing 4-nitrobenzaldehyde (3020 mg, 19.98 mmol) and 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (1481 mg, 1.46 mL, 9.99 mmol), and methanol (40 mL) was brought to reflux and stirred for 3 h. After this period, the solvent was removed *in vacuo* to lead to a yellowish beige powder (4099 mg, 99% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.36 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.25 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 7.89 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 3.84–3.78 (*m*, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N + CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.64 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm):



160.3 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 149.0 (*s*, C<sup>3</sup>), 141.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 128.8 (*s*, C<sup>1</sup>), 123.8 (*s*, C<sup>2</sup>), 70.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 70.4 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 61.2 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1646 (C=N st), 1517 (NO<sub>2</sub> as st), 1339 (NO<sub>2</sub> sym st), 1124/1102 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> as st, split), 1038 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> sym st). MS-CI (+) (NH<sub>3</sub>), *m/z*: 415.2 (calcd. 415.2) [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (*M<sub>r</sub>* 414.41): C 57.97%, H 5.35%, N 13.52%. Found: C 57.24%, H 5.29%, N 13.39%.

**Synthesis of [(Pd{4-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-κC,κN}(μ-O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> (8a):** To a Schlenk tube ligand **8** (470 mg, 1.13 mmol) and palladium(II) acetate (500 mg, 2.23 mmol) were charged. An evacuation/backfill cycle was applied three times. Glacial acetic acid (25 mL) was then added to the flask. The crude reaction mixture was held at 60°C for 5 hours under stirring, after which time the solvent was removed *in vacuo*. The residue was redissolved in a 100:5 chloroform:methanol mixture, and soon afterwards passed through a

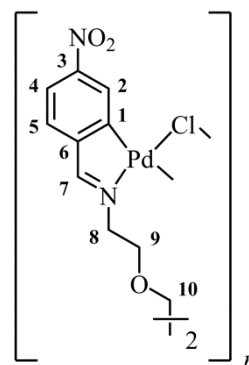


short silica plug ( $\Phi = 3$  cm  $\times$  4.5 cm). Silica washed with the same solvent system until the washings went colourless. The resulting reddish filtrate was immediately reduced under vacuum

(Caution! Complex **8a** slowly darkens in a 100:5 chloroform:methanol solution. Filtration must be performed at once to avoid decomposition to palladium black). Addition of diethyl ether (5 mL) yielded a maroon-coloured solid, which was subsequently filtered and air-dried (260 mg, 31% yield). Analysis of complex **8a** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1618 (C=N st), 1563 (COO as st), 1516 ( $\text{NO}_2$  as st), 1415 (COO sym st), 1339 ( $\text{NO}_2$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 683.0 (calcd. 683.2)  $[\text{M}_l - \text{AcO}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (743.32  $\times$   $n$ ): C 38.78%, H 3.53%, N 7.54%. Found: C 38.56%, H 3.79%, N 7.54%.

**Synthesis of  $[(\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C,}\kappa\text{N}\}\}_2)]_n$**

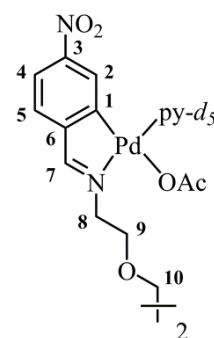
(**8b**): Halido-bridged complex **8b** was prepared by combining acetato-bridged compound **8a** (34 mg, 0.023 mmol) with lithium chloride (13 mg, 0.31 mmol) in acetone (25 mL) at room temperature. The resulting mixture was allowed to stir for 2 hours, and then volatiles were reduced under vacuum. Upon addition of diethyl ether an intense yellow solid precipitated, which was recovered by filtration, washed repeatedly with water ( $6 \times 4$  mL) and a small portion of chilled ethanol (2 mL), and



finally dried in air (27 mg, 85% yield).  $^1\text{H}$  NMR spectrum of complex **8b** in acetone- $d_6$  resulted in uninterpretable data due to a fluxional process. The poor solubility of complex **8b** in common deuterated solvents precluded the acquisition of meaningful  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1616 (C=N st), 1516 ( $\text{NO}_2$  as st), 1339 ( $\text{NO}_2$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 659.0 (calcd. 658.9)  $[\text{M}_l - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}_2)_n$  [ $M_r$  (696.14  $\times$   $n$ ): C 34.51%, H 2.90%, N 8.05%.

**Synthesis in solution of  $[\text{Pd}\{4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C,}\kappa\text{N}\}\text{(O}_2\text{CMe(py-}d_5\text{))}_2]$  (**8c**):**

To a solution of acetato-bridged complex **8a** (ca. 10 mg) in deuterated chloroform (0.7 mL, approx.) a 25-fold excess of deuterated pyridine was added (2–3 drops). Complex **8c** instantly formed.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.06 (s, 1 H,  $\text{CH}^7\text{=N}$ ), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 6.89 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.87–3.85 (m, 2 H,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 3.78–3.76 (m, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 3.67 (s, 2 H,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ), 1.94 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).



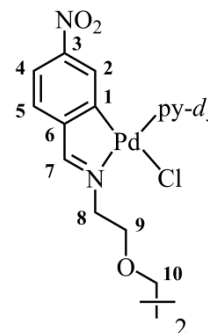
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.4 (s,  $\text{CH}^7\text{=N}$ ), 157.5 (s,  $\text{C}^1$ ), 152.3 (s,  $\text{C}^6$ ), 147.1 (s,  $\text{C}^3$ ), 127.5 (s,  $\text{C}^5$ ), 126.2 (s,  $\text{C}^2$ ), 119.9 (s,  $\text{C}^4$ ), 70.3 (s,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ), 68.2 (s,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 58.5 (s,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 23.7 (br s,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of the coordinated

pyridine-*d*<sub>5</sub> were not observed. Equilibrium involving neutral species **8c** and the corresponding tridentate derivative precluded the observation of the carbonyl carbon of the acetate group.

**Synthesis in solution of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{py-}d_5\}\}_2]$  (**8d**):** A solution constituted by the chlorido-bridged

cyclopalladated compound **8b** (*ca.* 10 mg) in deuterated chloroform (0.7 mL, approximately) was treated with deuterated pyridine (1–2 drops) and shaken for a few seconds. The resultant solution became lighter, which indicated

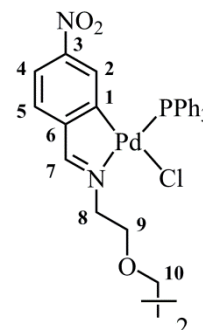
the quantitative formation of the corresponding dinuclear derivative **8d**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.11 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.91 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.54 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.94 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.03 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 3.96 (*br s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.66 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 176.1 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 158.9 (*s*, C<sup>1</sup>), 152.1 (*s*, C<sup>6</sup>), 147.4 (*s*, C<sup>3</sup>), 127.6 (*s*, C<sup>5</sup>), 125.7 (*s*, C<sup>2</sup>), 120.0 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.8 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 69.1 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 60.3 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). Carbon NMR peaks of the coordinated pyridine-*d*<sub>5</sub> were not observed due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine.



**Synthesis of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_3\text{CH=N(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{PPh}_3\}\}_2]$  (**8f**):**

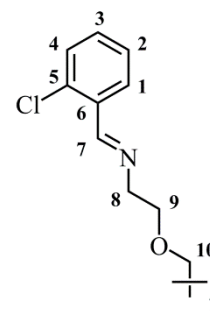
To a suspension of chlorido-bridged complex **8b** (49 mg, 0.03 mmol) in acetone (25 mL), triphenylphosphane (35 mg, 0.13 mmol) was added. The mixture was stirred for one hour at room temperature. After evaporation of the solvent, the mixture was then subjected to column chromatography over silica gel ( $\Phi$  = 2.5 cm  $\times$  29 cm) using a 100:60 ethyl acetate:hexane solvent system. Eluent polarity was gradually increased to 100:30 and finally ethyl acetate was employed. The target product was obtained after solvent removal

followed by addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL). The pale yellow precipitate was separated by filtration and air-dried (39 mg, 45% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.25 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 7.9 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.74–7.68 (*m*, 7 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H<sup>4</sup>), 7.47–7.36 (*m*, 10 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H<sup>5</sup> + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.24 (*dd*, 1 H, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 5.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, H<sup>2</sup>), 4.14–4.10 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N), 3.91–3.89 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 3.64 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.8 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4.2 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 159.4 (*s*, C<sup>1</sup>), 153.7 (*s*, C<sup>6</sup>), 146.8 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.8 Hz, C<sup>3</sup>), 135.2 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.4 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, C<sup>2</sup>), 131.2 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.8 (*d*, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 52.0 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.4 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.1 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.9 (*s*, C<sup>5</sup>), 119.4 (*s*, C<sup>4</sup>), 70.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>10</sup>-O), 69.5 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O), 58.7 (*s*, CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 39.8 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1628 (C=N st), 1517 (NO<sub>2</sub> as st), 1339 (NO<sub>2</sub> sym st), 1098 (*q*, X-sens.), 533 (*y*, X-sens.), 512 (*y*, X-sens.), 500 (*y*, X-sens.).



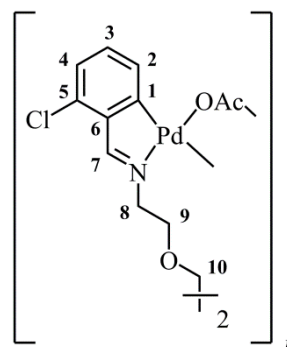
MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 921.2 (calcd. 921.0)  $[M - Cl - PPh_3]^+$ , 659.0 (calcd. 658.9)  $[M - Cl - 2 PPh_3]^+$ .  $R_f$  0.13 (100:60 ethyl acetate:hexane),  $R_f$  0.36 (100:30 ethyl acetate:hexane). Anal. Calcd. for  $C_{56}H_{50}Cl_2N_4O_6P_2Pd_2$  ( $M_r$  1220.71): C 55.10%, H 4.13%, N 4.59%. Found: C 55.56%, H 4.07%, N 4.49%.

**Synthesis of {2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (9):** A mixture formed by 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (1484 mg, 1.46 mL, 10.01 mmol), 2-chlorobenzaldehyde (2820 mg, 2.26 mL, 20.06 mmol) and methanol (25 mL) was heated under reflux for 3 hours, after which time the solvent



was removed *in vacuo* to give a deep yellow oil with an quantitative yield (3898 mg, 99% yield).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.72 (*s*, 1 H,  $CH^7=N$ ), 8.01 (*dd*,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.8$  Hz, 1 H,  $H^1$ ), 7.37–7.25 (*m*, 3 H,  $H^2 + H^3 + H^4$ ), 3.84–3.77 (*m*, 4 H,  $CH_2^8-N + CH_2^9-O$ ), 3.65 (*s*, 2 H,  $CH_2^{10}-O$ ).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 159.4 (*s*,  $CH^7=N$ ), 135.0 (*s*,  $C^5$ ), 133.2 (*s*,  $C^6$ ), 131.4 (*s*,  $C^3$ ), 129.7 (*s*,  $C^4$ ), 128.3 (*s*,  $C^1$ ), 126.9 (*s*,  $C^2$ ), 70.7 (*s*,  $CH_2^9-O$ ), 70.6 (*s*,  $CH_2^{10}-O$ ), 61.2 (*s*,  $CH_2^8-N$ ). MIR ( $CHCl_3$ , selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 1639 (C=N st), 1122 ( $CH_2-O-CH_2$  as st), 1049/1036 ( $CH_2-O-CH_2$  sym st, split). HRMS-ESI (+)  $\{H_2O:CH_3CN$  (1:1), 1% formic acid},  $m/z$ : 393.1136 (calcd. 393.1136)  $[M + H]^+$ , 271.1201 (calcd. 271.1213)  $[M'' + H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_2$  ( $M_r$  393.31): C 61.08%, H 5.64%, N 7.12%. Found: C 60.96%, H 5.76%, N 7.09%.

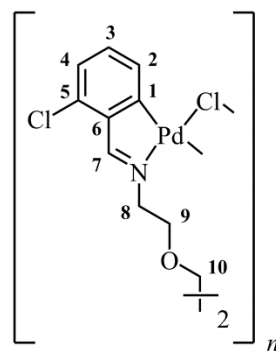
**Synthesis of  $[(Pd\{2-ClC_6H_3CH=N(CH_2)_2OCH_2-\kappa C, \kappa N\}(\mu-O_2CMe))_2]_n$  (9a):** Aldimine **9** (256 mg, 0.65 mmol) and palladium(II) acetate (290 mg, 1.29 mmol) were combined in glacial acetic acid (40 mL) and the resulting mixture was allowed to stir at room temperature for a couple of days. After this period, an orange solid corresponding to the acetato-bridged complex **9a** was observed. The mixture was then concentrated to dryness, and subjected to column chromatography over silica gel ( $\Phi = 2.5$  cm  $\times$  19 cm)



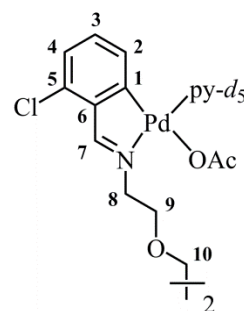
using a 100:2 chloroform:methanol solvent system. Eluent polarity was gradually increased to 100:3, 100:4 and 100:5. The coloured band led to the desired precipitate after solvent removal followed by addition of diethyl ether (*ca.* 10 mL). The target product was finally separated by filtration and air-dried (149 mg, 32% yield). Analysis of complex **9a** by  $^1H$  and  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 1605 (C=N st), 1562 (CO–O as st), 1411 (CO–O sym st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 661.1 (calcd. 660.9)  $[M_I - AcO]^+$ . Anal. Calcd. for  $(C_{24}H_{26}Cl_2N_2O_6Pd_2)_n$  [ $M_r$  (722.22  $\times$   $n$ )]: C 39.91%, H 3.63%, N 3.88%. Found: C 39.35%, H 3.50%, N 3.78%.

**Synthesis of  $[(\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\}_2)_n]$** 

(9b): Acetato-bridged complex **9a** (100 mg, 0.07 mmol) was dissolved in chloroform (50 mL) after one hour of vigorous stirring. A solution of lithium chloride (23 mg, 0.55 mmol) in acetone (10 mL) was stirred for 5 min and next poured into the chloroform solution. The resultant yellow mixture was allowed to stand at ambient temperature for approximately 45 min, during which time the solution lightened to an extremely pale yellow. Also lithium acetate precipitated out, which was eliminated by filtration and discarded. The filtrate was evaporated under vacuum, to yield the expected product upon addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL). The yellow solid obtained was filtered off and air-dried (86 mg, 92% yield).  $^1\text{H}$  NMR spectrum of complex **9b** in acetone- $d_6$  resulted in uninterpretable data due to fluxional processes. The poor solubility of complex **9b** in common deuterated solvents precluded the acquisition of meaningful  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1609 (C=N st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 636.9 (calcd. 636.9)  $[\text{M}_f - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}_2)_n$   $[\text{M}_f (675.04 \times n)]$ : C 35.59%, H 2.99%, N 4.15%.

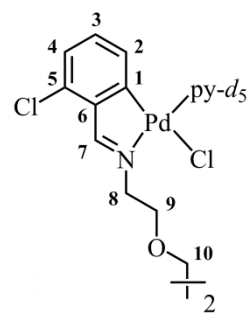
**Synthesis in solution of  $[(\text{Pd}\{2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py-}d_5)_2]$** 

(9c): Acetato-bridged complex **9a** (*ca.* 10 mg) was dissolved in deuterated chloroform (0.7 mL, approx.) and then treated with an excess of deuterated pyridine (*ca.* 25-fold excess). Derivative **9c** instantly formed.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.28 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 6.94 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.82 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.05 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.83 (*br s*, 2 H,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 3.69 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ), 3.68 (*br s*, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 1.87 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.8 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ), 174.6 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 158.2 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 144.0 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 131.6 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 131.5 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 131.0 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 124.8 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 70.4 (*s*,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ), 68.3 (*s*,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 59.0 (*s*,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 24.6 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-COO}$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of the coordinated pyridine- $d_5$  were not observed.

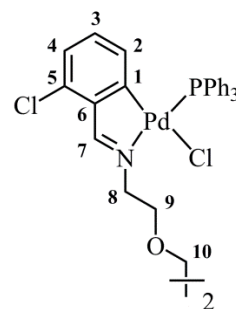




**Synthesis in solution of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{py-}d_5)\}_2]$  (9d):** Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a suspension of chlorido-bridged complex **9b** (10 mg, approx.) in deuterated chloroform (*ca.* 0.7 mL) to produce the corresponding dinuclear derivative **9d**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.29 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 6.98 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.85 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.00 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.93 (*s*, 4 H,  $\text{CH}_2^9\text{-O} + \text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 3.68 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.5 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 159.5 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 143.9 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 131.9 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 131.8 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 130.3 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 125.2 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 70.3 (*s*,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ), 68.9 (*s*,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 60.0 (*s*,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of the coordinated pyridine- $d_5$  were not observed.



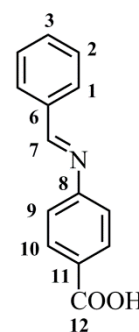
**Synthesis of  $[\{\text{Pd}(\text{Cl})\{2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{PPh}_3)\}_2]$  (9f):** Chlorido-bridged complex **9b** (60 mg, 0.04 mmol) and triphenylphosphane (46 mg, 0.17 mmol) were combined in chloroform (20 mL). After 30 min of stirring at room temperature, the solution obtained was concentrated to dryness using a rotatory evaporator. Addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) furnished the desired product as a cream-coloured powder, which was collected by filtration and dried in air



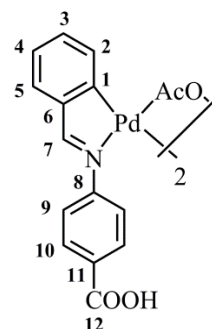
(85 mg, 81% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.61 (*d*,  $^4J_{\text{HP}} = 8.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.74–7.69 (*m*, 6 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.45–7.42 (*m*, 3 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.36 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.0$  Hz, 6 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.81 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.43 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.26 (*apparent t*,  $^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HP}} \sim 6.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.10–4.05 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ), 3.86 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 3.69 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 175.4 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 4.3$  Hz,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 160.0 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 145.0 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 136.6 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 135.4 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.0 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 131.2 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 130.9 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.8 (*d*,  $^1J_{\text{CP}} = 50.8$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.1 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.9 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 70.3 (*s*,  $\text{CH}_2^{10}\text{-O}$ ), 69.5 (*s*,  $\text{CH}_2^9\text{-O}$ ), 58.5 (*s*,  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ ).  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 41.2 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1620 (C=N st), 1097 (*q*, X-sens.), 533 (*y*, X-sens.), 513 (*y*, X-sens.), 503 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 898.9 (calcd. 899.0)  $[\text{M} - \text{Cl} - \text{PPh}_3]^+$ , 636.9 (calcd. 636.9)  $[\text{M} - \text{Cl} - 2 \text{PPh}_3]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r$  1199.61): C 56.07%, H 4.20%, N 2.34%. Found: C 55.58%, H 4.22%, N 2.30%. XRD: Yellow crystals of **9f**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were obtained at room temperature from a dichloromethane solution layered by hexanes.

### 8.3.3. Experimental details for Chapter 5

**Synthesis of  $C_6H_5CH=N(C_6H_4-4-COOH)$  (**10**):** A mixture of 4-aminobenzoic acid (2739 mg, 19.84 mmol), benzaldehyde (2127 mg, 20.04 mmol), glacial acetic acid (two drops) and distilled toluene (150 mL) was refluxed for 4 h. After the reaction mixture was cooled to room temperature, the white solid obtained was filtered, washed with toluene ( $2 \times 5$  mL) and recrystallised from methanol to obtain **10** (3624 mg, 80% yield).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.45 (s, 1 H,  $CH^7=N$ ), 8.15 (d,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, 2 H,  $H^{10}$ ), 7.93 (d,  $^3J_{HH} = 8.9$  Hz, 2 H,  $H^1$ ), 7.54–7.48 (m, 3 H,  $H^2 + H^3$ ), 7.24 (d,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz, 2 H,  $H^9$ ). Signal of exchangeable proton COOH was not observed in chloroform-*d*.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $dms\text{-}d_6$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 12.63 (br s, 1 H,  $COOH^{12}$ ), 8.64 (s, 1 H,  $CH^7=N$ ), 7.98 (d,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, 2 H,  $H^{10}$ ), 7.96 (dd,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.0$  Hz, 2 H,  $H^1$ ), 7.58–7.52 (m, 3 H,  $H^2 + H^3$ ), 7.32 (d,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, 2 H,  $H^9$ ).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 171.4 (s,  $COOH^{12}$ ), 162.1 (s,  $CH^7=N$ ), 157.3 (s,  $C^8$ ), 136.0 (s,  $C^6$ ), 132.2 (s,  $C^3$ ), 131.8 (s,  $C^{10}$ ), 129.4 (s,  $C^1$ ), 129.1 (s,  $C^2$ ), 121.0 (s,  $C^9$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 3100–2500 (OH st), 1684 (CO–OH st), 1623 (C=N st). MS–CI (+) ( $NH_3$ ),  $m/z$ : 226.6 (calcd. 226.1)  $[M + H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{14}H_{11}NO_2$  ( $M_r$  225.24): C 74.65%, H 4.92%, N 6.22%. Found: C 74.21%, H 4.89%, N 6.42%.



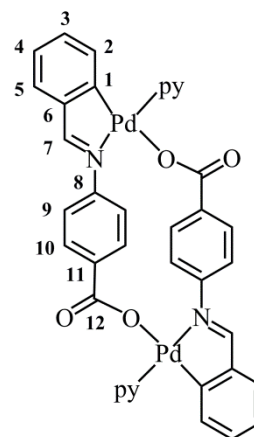
**Synthesis of  $[(Pd\{C_6H_4CH=N(C_6H_4-4-COOH)-\kappa C, \kappa N\})(\mu-O_2CMe)_2]$  (**10a**):** To a Schlenk tube imine **10** (360 mg, 1.60 mmol) and palladium(II) acetate (349 mg, 1.55 mmol) were charged. An evacuation/nitrogen backfill cycle was applied three times. To this, glacial acetic acid (35 mL) was added to suspend the solids. After 6 hours of heating at 60°C under stirring, the resulting orange precipitate was filtered in air, and washed with ethanol ( $3 \times 2$  mL) and acetone (*ca.* 5 mL) (505 mg, 83% yield). The poor solubility of complex **10a** precluded its characterisation by NMR. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 3100–2500 (OH st), 1700 (CO–OH st), 1609 (C=N st), 1570 (COO as st), 1412 (COO sym st). MS–MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 555.9 (calcd. 556.0)  $[M/2 - AcO + DTH]^+$ , 329.9 (calcd. 330.0)  $[M/2 - AcO]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{32}H_{26}N_2O_8Pd_2$  ( $M_r$  779.40): C 49.31%, H 3.36%, N 3.59%. Found: C 49.52%, H 3.63%, N 3.51%.





**Synthesis of  $[\text{Pd}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\}\{\text{py}\}]_2$  (**10n**):**

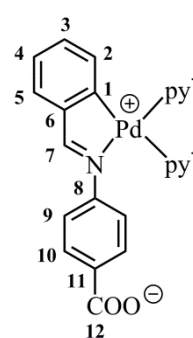
A suspension of **10a** (69 mg, 0.09 mmol) in methanol (25 mL) was treated with an excess of pyridine (44 mg, 0.56 mmol). After stirring the mixture at room temperature for 2 hours, the resulting precipitate was filtered and washed with further portions of methanol. It gave a beige solid which upon recrystallisation in chloroform led to the desired product **10n**, which was gently powdered in a mortar and thoroughly dried *in vacuo* (30 mg, 41% yield). Analysis of complex **10n** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1609 (C=N st), 1597 (C=O st), 1369 (C–O st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 408.9 (calcd. 409.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ , 329.9 (calcd. 330.0)  $[\text{M}/2 - \text{py} + \text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2$  ( $M_r$  817.49): C 55.83%, H 3.45%, N 6.85%. Found: C 55.56%, H 3.70%, N 7.04%. XRD: Yellow crystals of adduct  $\text{10n}\cdot 2(\text{CDCl}_3)^*$  suitable for X-ray analysis were grown by slow evaporation of a  $\text{CDCl}_3$  solution of complex **10a** in the presence of deuterated pyridine.

**Synthesis in solution of  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{py}^\dagger\}]_2$  (**10o**):**

Addition of pyridine (*i-iii*: pyridine- $d_5$ , *iv*: non-deuterated pyridine) to a suspension of **10n** in the corresponding solvent (*i*:  $\text{D}_2\text{O}$ , *ii*:  $\text{CDCl}_3$ , *iii*:  $\text{CD}_3\text{OD}$ , or *iv*:  $\text{CHCl}_3$ ) in 25:1 ratio resulted in the corresponding mononuclear compound **10o**. **i) Synthesis in  $\text{D}_2\text{O}$ .**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.21 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.58–7.55 (m, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.25 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.11 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.93 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 181.5 (s,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ),

176.6 (s,  $\text{COO}^{12}$ ), 160.0 (s,  $\text{C}^1$ ), 152.1 (s,  $\text{C}^8$ ), 149.9 (s,  $\text{C}^6$ ), 138.3 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 135.9 (s,  $\text{C}^2$ ), 134.8 (s,  $\text{C}^3$ ), 133.1 (s,  $\text{C}^5$ ), 132.4 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 128.8 (s,  $\text{C}^4$ ), 124.6 (s,  $\text{C}^9$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of neither of the coordinated pyridines were observed. **ii) Synthesis in  $\text{CDCl}_3$ .**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.98 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.35 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.08 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.04–7.01 (m, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 7.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 174.7 (s,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 172.4 (s,  $\text{COO}^{12}$ ), 156.0 (s,  $\text{C}^1$ ), 148.7 (s,  $\text{C}^8$ ), 147.1 (s,  $\text{C}^6$ ), 135.6 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 132.9 (s,  $\text{C}^2$ ), 130.8 (s,  $\text{C}^3$ ), 130.3 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^5$ ), 124.3 (s,  $\text{C}^4$ ), 121.2 (s,  $\text{C}^9$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of neither of the coordinated pyridines were observed. **iii) Synthesis in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .**  $^1\text{H}$  NMR



$^\dagger$  *i-iii*: py- $d_5$  *iv*: py

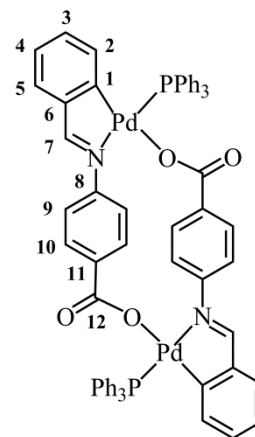
\* In this case **10n** contains py- $d_5$  as ligand.

(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.41 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.72 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.60 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.17 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.09–7.04 (*m*, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.07 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.16 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>). **iv) Synthesis in CHCl<sub>3</sub>.** MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 817.0 (calcd. 817.0) [2 M – 2 py + H]<sup>+</sup>, 488.1 (calcd. 488.1) [M + H]<sup>+</sup>, 409.0 (calcd. 409.0) [M – py + H]<sup>+</sup>.

**Synthesis of [(Pd{ $\mu$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COO)- $\kappa$ C, $\kappa$ N: $\kappa$ O}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

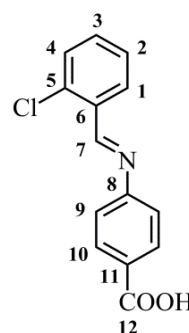
(**10p**): Triphenylphosphane (104 mg; 0.40 mmol) was added to a suspension of acetato-bridged complex **10a** (155 mg; 0.20 mmol) in methanol (*ca.* 30 mL). The resultant mixture was stirred for 2 hours at room temperature, after which time the solid was filtered off and washed with further portions of methanol (2 × 2 mL). Compound **10p** was isolated pure as a salmon-coloured solid (180 mg, 76% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.12 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 7.0 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.83 (*ddd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 11.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42–7.30 (*m*, 10 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H<sup>5</sup>), 7.19 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 6.93 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.91 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.62 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.52 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 5.6 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 173.8 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 171.0 (*s*, COO<sup>12</sup>), 156.1 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, C<sup>1</sup>), 148.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 148.3 (*s*, C<sup>8</sup>), 139.0 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.1 Hz, C<sup>2</sup>), 135.3 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 12.3 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.1 (*s*, C<sup>11</sup>), 130.7 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.5 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.2 Hz, C<sup>3</sup>), 130.1 (*d*, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 50.2 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.9 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.2 (*s*, C<sup>5</sup>), 128.1 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.9 (*s*, C<sup>4</sup>), 121.1 (*s*, C<sup>9</sup>). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 40.1 (*s*). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 39.2 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1618 (C=N st), 1599 (C=O st), 1361 (C–O st), 1097 (*q*, X-sens.), 534 (*y*, X-sens.), 514 (*y*, X-sens.), 498 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 921.2 (calcd. 921.0) [M – PPh<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>, 592.2 (calcd. 592.1) [M/2 + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>64</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 1183.86): C 64.93%, H 4.09%, N 2.37%. Found: C 64.82%, H 3.93%, N 2.39%.



**Synthesis of 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH) (11):** A flask equipped with a Dean-Stark apparatus was charged with 4-aminobenzoic acid (778 mg, 5.67 mmol), 2-chlorobenzaldehyde (904 mg, 6.43 mmol), glacial acetic acid (one drop), and freshly distilled toluene (40 mL). After a 9 hour-reflux, the mixture was allowed to cool down to room temperature. The resultant suspension was then filtered to produce a white solid, which was washed with diethyl ether (2 × 3 mL) and vacuum dried (1302 mg, 88% yield). <sup>1</sup>H NMR

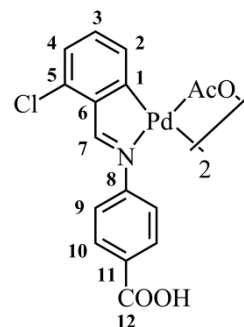
(400 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 298 K), δ (ppm): 12.69 (*br s*, 1 H, COOH<sup>12</sup>), 8.87 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.17 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>1</sup>), 8.00 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.64–7.57 (*m*, 2 H, H<sup>3</sup> + H<sup>4</sup>), 7.53–7.49 (*m*, 1 H, H<sup>2</sup>), 7.35 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 298 K), δ (ppm): 166.9 (*s*, COOH<sup>12</sup>), 158.0 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 155.0 (*s*, C<sup>8</sup>), 135.3 (*s*, C<sup>5</sup>), 133.4 (*s*, C<sup>3</sup>), 132.3 (*s*, C<sup>6</sup>), 130.7 (*s*, C<sup>10</sup>), 130.2 (*s*, C<sup>4</sup>), 128.6 (*s*, C<sup>1</sup>), 128.5 (*s*, C<sup>11</sup>), 127.7 (*s*, C<sup>2</sup>), 121.0 (*s*, C<sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH st), 1680 (CO–OH st), 1620 (C=N st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 260.0 (calcd. 260.0) [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> (*M*<sub>r</sub> 259.69): C 64.75%, H 3.88%, N 5.39%. Found: C 65.57%, H 3.44%, N 5.43%.



**Synthesis of [(Pd{2-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH)-κC,κN}{μ-O<sub>2</sub>CMe})<sub>2</sub>]**

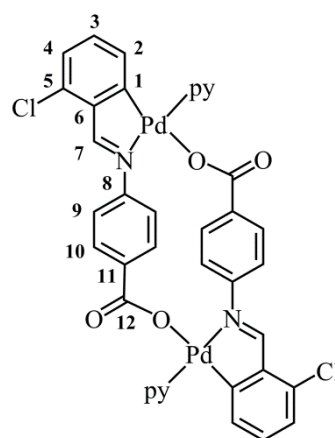
(11a): A Schlenk tube was charged with imine **11** (347 mg, 1.34 mmol), palladium(II) acetate (300 mg, 1.34 mmol) and glacial acetic acid (50 mL). The initial red solution became an orange suspension after 1 day of stirring at 60°C under nitrogen. The resultant suspension was then concentrated to dryness. Upon addition of hexane (*ca.* 10 mL) an orange solid precipitated, which was next filtered off and dried *in vacuo* (536 mg,

95% yield). The poor solubility of complex **11a** precluded its characterisation by NMR. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH st), 1700 (CO–OH st), (C=N st, obscured), 1574 (COO as st), 1394 (COO sym st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 446.4 (calcd. 446.0) [M/2 – AcO + 2 CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 405.3 (calcd. 405.0) [M/2 – AcO + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub> (*M*<sub>r</sub> 848.29): C 45.31%, H 2.85%, N 3.30%. Found: C 45.66%, H 2.63%, N 3.14%.



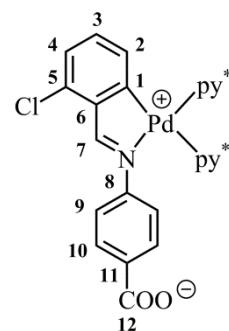
**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-}2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\}(\text{py}))_2]$  (**11n**):**

A mixture containing **11a** (69 mg, 0.08 mmol), an excess of pyridine (45 mg, 0.57 mmol) and chloroform (25 mL) was stirred at ambient temperature for 3 days. The solvent was then removed under reduced pressure and, after addition of diethyl ether, an orange solid was obtained. The product was recovered by filtration and purified by recrystallisation in chloroform to yield the yellow crystalline solid **11n**, which was gently ground in an agate mortar and thoroughly dried *in vacuo* (45 mg, 62% yield). Analysis of complex **11n** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): (C=N st, obscured), 1604 (C=O st), 1384 (C–O st). MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 443.1 (calcd. 443.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2$  ( $M_r$ , 886.38): C 51.49%, H 2.96%, N 6.32%. Found: C 51.23%, H 2.74%, N 6.11%.



**Synthesis in solution of  $[\text{Pd}\{2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{py}^*)_2]$  (**11o**):**

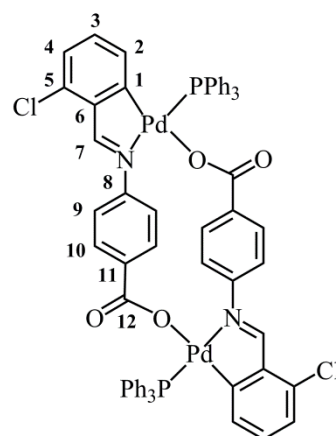
Addition of pyridine (*i* and *ii*: pyridine- $d_5$ , *iii*: non-deuterated pyridine) to a suspension of **11n** in the corresponding solvent (*i*:  $\text{D}_2\text{O}$ , *ii*:  $\text{CDCl}_3$ , or *iii*:  $\text{CHCl}_3$ ) in 25:1 ratio produced the corresponding mononuclear compound **11o**. **i) Synthesis in  $\text{D}_2\text{O}$ .**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.52 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.58 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.22 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.08 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.96 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.12 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ).  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 179.1 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 176.9 (*s*,  $\text{COO}^{12}$ ), 161.7 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 152.2 (*s*,  $\text{C}^8$ ), 146.8 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 138.4 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 136.4 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 134.7 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 132.4 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 129.3 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 124.8 (*s*,  $\text{C}^9$ ). The unsaturated carbon  $\text{C}^5$  could not be identified owing to its weak intensity. Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of neither of the coordinated pyridines were observed. **ii) Synthesis in  $\text{CDCl}_3$ .**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.38 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.56 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.04 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 7.02 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.94 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.29 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ).  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 173.0 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 172.4 (*s*,  $\text{COO}^{12}$ ), 157.9 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 148.8 (*s*,  $\text{C}^8$ ), 144.2 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 135.6 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 132.9 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 132.3 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 131.4 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 130.4 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 125.1 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 121.3 (*s*,  $\text{C}^9$ ). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine- $d_5$ , carbon NMR signals of neither of the coordinated pyridines were observed. **iii) Synthesis in  $\text{CHCl}_3$ .** MS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 883.9 (calcd. 883.9)  $[2\text{M} - 2\text{py} + \text{H}]^+$ , 522.0 (calcd. 522.0)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 443.0 (calcd. 443.0)  $[\text{M} - \text{py} + \text{H}]^+$ .



\* *i* and *ii*: py- $d_5$  *iii*: py

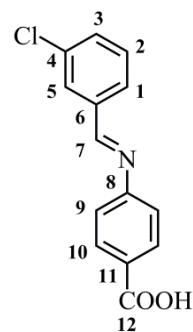
**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-}2\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\}\text{(PPh}_3\text{)}_2]$  (**11p**):**

To a solution of triphenylphosphane (64 mg, 0.24 mmol) in methanol (40 mL) acetato-bridged complex **11a** (100 mg, 0.12 mmol) was added. The mixture was allowed to stir for 24 hours at room temperature, during which time the orange suspension gradually changed to white. The resulting suspension was next filtered to give a white powder. The target product was washed with methanol ( $3 \times 4$  mL) and dried under vacuum (116 mg, 79% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.62 (*d*,  $^4J_{\text{HP}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ),



7.84–7.79 (*m*, 6 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.42–7.32 (*m*, 9 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  + *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.18 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.92 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.86 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.54 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.40 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 5.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 172.0 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 4.1$  Hz,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 170.9 (*s*,  $\text{COO}^{12}$ ), 158.5 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 148.4 (*s*,  $\text{C}^8$ ), 145.1 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 137.4 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 135.3 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 12.2$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.1 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 133.2 (*s*,  $\text{C}^5$ ), 131.8 (*d*,  $^4J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 130.8 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 129.9 (*s*, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.7 (*d*,  $^1J_{\text{CP}} = 50.3$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.2 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.8 (*s*,  $\text{C}^4$ ), 121.1 (*s*,  $\text{C}^9$ ).  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 39.2 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{C}=\text{N}$  st, obscured), 1603 ( $\text{C}=\text{O}$  st), 1366 ( $\text{C}-\text{O}$  st), 1098 (*q*, X-sens.), 534 (*y*, X-sens.), 512 (*y*, X-sens.), 496 (*y*, X-sens.). HRMS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1) $\}$ ,  $m/z$ : 1250.9 (calcd. 1251.0)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 626.0266 (calcd. 626.0268)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . MS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1) $\}$ ,  $m/z$ : 1250.9 (calcd. 1251.0)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 626.4 (calcd. 626.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . MS-MALDI TOF (+) (DHB),  $m/z$ : 626.0 (calcd. 626.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 988.8 (calcd. 989.0)  $[\text{M} - \text{PPh}_3 + \text{H}]^+$ , 625.8 (calcd. 626.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r$  1252.75): C 61.36%, H 3.70%, N 2.24%. Found: C 61.47%, H 3.72%, N 2.09%. XRD: Slow evaporation of a  $\text{CDCl}_3$  solution of **11p** at room temperature resulted in yellow quality crystals of adduct **11p**·4( $\text{CDCl}_3$ ) suitable for X-ray structure determination.

**Synthesis of 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH) (12):** A suspension of 4-aminobenzoic acid (788 mg, 5.75 mmol), 3-chlorobenzaldehyde (911 mg, 6.48 mmol), glacial acetic acid (one drop) in freshly distilled toluene (30 mL) was put into a flask connected to a Dean-Stark receiver and refluxed for 8 hours. After the reaction mixture was cooled to room temperature, the pale yellow solid obtained was filtered off and washed with diethyl ether ( $2 \times 3$  mL) and dried *in vacuo* (1329 mg, 89% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{dmsO-}d_6$ , 298 K),

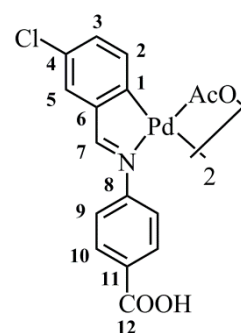


$\delta$  (ppm): 12.86 (*br s*, 1H,  $\text{COOH}^{12}$ ), 8.66 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 8.04–7.98 (*m*, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.99 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.92 (*dt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}^1$ ), 7.64 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,

$^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.58 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H, H<sup>9</sup>).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, dms $o$ - $d_6$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 166.9 (s, COOH<sup>12</sup>), 161.1 (s, CH<sup>7</sup>=N), 154.9 (s, C<sup>8</sup>), 137.7 (s, C<sup>6</sup>), 133.7 (s, C<sup>4</sup>), 131.5 (s, C<sup>3</sup>), 130.8 (s, C<sup>2</sup>), 130.6 (s, C<sup>10</sup>), 128.3 (s, C<sup>11</sup>), 128.2 (s, C<sup>5</sup>), 127.5 (s, C<sup>1</sup>), 121.1 (s, C<sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH st), 1689 (CO–OH st), 1635 (C=N st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)},  $m/z$ : 260.4 (calcd. 260.0) [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> ( $M_r$  259.69): C 64.75%, H 3.88%, N 5.39%. Found: C 64.51%, H 3.93%, N 5.40%.

#### Synthesis of [(Pd{3-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH)- $\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}$ )( $\mu$ -O<sub>2</sub>CMe)]<sub>2</sub>

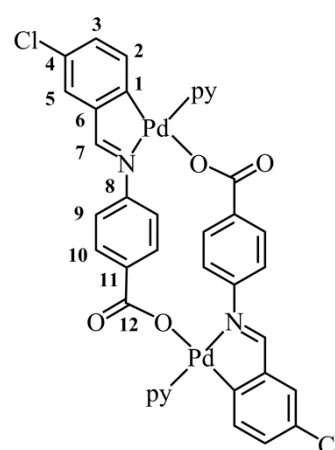
(12a): A Schlenk tube loaded with palladium(II) acetate (150 mg, 0.67 mmol), imine **12** (174 mg, 0.67 mmol) and glacial acetic acid (25 mL) was stirred at 60°C under a nitrogen atmosphere. After 6 hours, the resultant suspension was allowed to cool down to room temperature and filtered. The orange solid obtained was washed with glacial acetic acid (2 × 5 mL) and hexane (2 × 5 mL), and finally dried *in vacuo* (250 mg,



88% yield). The poor solubility of complex **12a** precluded its characterisation by NMR. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH st), 1711 (CO–OH st), 1609 (C=N st), 1584 (COO as st), 1410 (COO sym st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)},  $m/z$ : 446.3 (calcd. 446.0) [M/2 – AcO + 2 CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 405.3 (calcd. 405.0) [M/2 – AcO + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub> ( $M_r$  848.29): C 45.31%, H 2.85%, N 3.30%. Found: C 45.57%, H 2.63%, N 3.40%. XRD: Slow crystallisation of an acetic acid solution of acetato-bridged complex **12a** produced red crystals suitable for X-ray diffraction of adduct **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH).

#### Synthesis of [(Pd{ $\mu$ -3-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COO)- $\kappa\text{C},\kappa\text{N}:\kappa\text{O}\}$ )(py)]<sub>2</sub>

(12n): To an orange suspension of **12a** (93 mg, 0.11 mmol) in chloroform (30 mL) an excess of pyridine (52 mg, 0.66 mmol) was added. The reaction was completed after 2 hours of stirring. The precipitated solid was filtered, dried under vacuum and finally redissolved in chloroform. Slow evaporation of the chloroform solution resulted in yellow crystals of **12n**, which were pulverised in a mortar and thoroughly dried *in vacuo* (70 mg, 72% yield). Analysis of complex **12n** by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{-<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data.



MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): (C=N st, obscured), 1597 (C=O st), 1370 (C–O st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 443.0 (calcd. 443.0) [M/2 + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> ( $M_r$  886.38): C 51.49%, H 2.96%, N 6.32%. Found: C 51.73%, H 2.82%, N 6.13%.

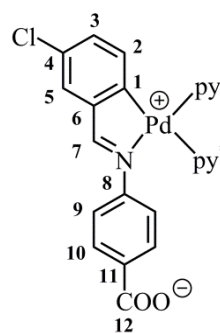


**Synthesis in solution of [Pd{3-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COO)-κC,κN}(py<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>]**

(12o): Mononuclear compound **12o** was prepared by adding pyridine (*i* and *ii*: pyridine-*d*<sub>5</sub>, *iii*: non-deuterated pyridine) to a suspension of **12n** in the corresponding solvent (*i*: D<sub>2</sub>O, *ii*: CDCl<sub>3</sub>, or *iii*: CHCl<sub>3</sub>) in a 25:1 ratio.

*i*) **Synthesis in D<sub>2</sub>O**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.23 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.58 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.55 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.11 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.95 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.18 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 180.5 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 176.6 (*s*, COO<sup>12</sup>), 157.6 (*s*, C<sup>1</sup>), 151.9 (*s*, C<sup>6</sup>), 150.8 (*s*, C<sup>8</sup>), 138.6 (*s*, C<sup>11</sup>), 137.2 (*s*, C<sup>2</sup>), 134.0 (*s*, C<sup>3</sup>), 133.8 (*s*, C<sup>4</sup>), 132.4 (*s*, C<sup>10</sup>), 132.1 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.7 (*s*, C<sup>9</sup>). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine-*d*<sub>5</sub>, carbon NMR signals of neither of the coordinated pyridines were observed. *ii*) **Synthesis in CDCl<sub>3</sub>**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.98 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.55 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.34 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.03–7.01 (*m*, 3 H, H<sup>3</sup> + H<sup>9</sup>), 6.38 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>). *iii*) **Synthesis in CHCl<sub>3</sub>**. MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 883.9 (calcd. 883.9) [2 M – 2 py + H]<sup>+</sup>, 522.0 (calcd. 522.0) [M + H]<sup>+</sup>, 443.0 (calcd. 443.0) [M – py + H]<sup>+</sup>.



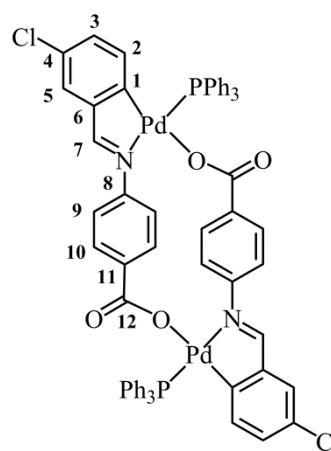
\* *i* and *ii*: py-*d*<sub>5</sub> *iii*: py

**Synthesis of [(Pd{μ-3-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COO)-κC,κN:κO}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]**

(12p): Complex **12p** was synthesised by combining acetato-bridged complex **12a** (100 mg, 0.12 mmol) with triphenylphosphane (65 mg, 0.24 mmol) in methanol (40 mL).

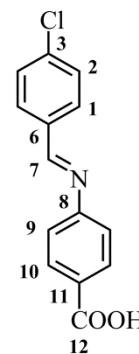
The resulting suspension was stirred for 2 hours at ambient temperature, and then filtered to isolate the required compound as a white powder. After repeated washings with methanol (5 × 3 mL), the solid was dried under vacuum (122 mg, 83% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.10 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6.9 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.82–7.78 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42–7.33 (*m*, 9 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.29 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 1H, H<sup>5</sup>), 7.19 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 6.90 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1 H, H<sup>9</sup>), 6.61 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.43 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5.2 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 172.7 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.1 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 171.0 (*s*, COO<sup>12</sup>), 153.7 (*s*, C<sup>1</sup>), 149.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 148.0 (*s*, C<sup>8</sup>), 139.9 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, C<sup>2</sup>), 135.3 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.2 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.1 (*s*, C<sup>11</sup>), 130.9 (*s*, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, C<sup>3</sup>), 130.0 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.9 (*s*, overlapped, C<sup>4</sup>), 129.6 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 47.0 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.6 (*s*, C<sup>5</sup>), 128.2 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.0 (*s*, C<sup>9</sup>). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 41.2 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): (C=N st, obscured), 1597 (C=O st), 1360 (C–O st), 1096 (*q*, X-sens.), 534 (*y*, X-sens.), 514 (*y*, X-sens.), 496 (*y*, X-sens.).



HRMS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 626.0271 (calcd. 626.0268) [M/2 + H]<sup>+</sup>. MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 1251.5 (calcd. 1251.0) [M + H]<sup>+</sup>, 667.4 (calcd. 667.0) [M/2 + CH<sub>3</sub>CN + H]<sup>+</sup>, 626.4 (calcd. 626.0) [M/2 + H]<sup>+</sup>. MS-MALDI TOF (+) (DTH), *m/z*: 988.7 (calcd. 989.0) [M - PPh<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>, 626.6 (calcd. 626.0) [M/2 + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>64</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 1252.75): C 61.36%, H 3.70%, N 2.24%. Found: C 61.11%, H 3.70%, N 2.08%.

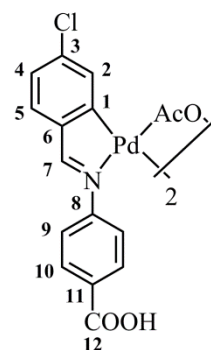
**Synthesis of 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH) (13):** A Schlenk tube fitted with a magnetic stirring bar and a Dean-Stark trap was loaded with 4-aminobenzoic acid (791 mg, 5.77 mmol), 4-chlorobenzaldehyde (814 mg, 5.79 mmol), glacial acetic acid (one drop), and freshly distilled toluene (40 mL). The mixture was heated under reflux for one day. After this period, the reaction mixture was cooled to room temperature and subsequently filtered to isolate the required compound as a white powder, which was rinsed with diethyl ether (2 × 4 mL) and vacuum dried (1333 mg, 89% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, dms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 12.58



(*br s*, 1 H, COOH<sup>12</sup>), 8.65 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.98 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.97 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 7.61 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 7.32 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, dms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 167.0 (*s*, COOH<sup>12</sup>), 161.2 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 155.0 (*s*, C<sup>8</sup>), 136.5 (*s*, C<sup>3</sup>), 134.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 130.6 (*s*, C<sup>1</sup> or C<sup>10</sup>), 130.5 (*s*, C<sup>1</sup> or C<sup>10</sup>), 129.0 (*s*, C<sup>2</sup>), 128.2 (*s*, C<sup>11</sup>), 121.0 (*s*, C<sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH st), 1681 (CO–OH st), 1624 (C=N st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 260.3 (calcd. 260.0) [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 259.69): C 64.75%, H 3.88%, N 5.39%. Found: C 64.53%, H 3.78%, N 5.44%.

**Synthesis of [(Pd{4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH)- $\kappa$ C, $\kappa$ N})( $\mu$ -O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>]**

(13a): To a Schlenk tube palladium(II) acetate (304 mg, 1.34 mmol), imine **13** (349 mg, 1.34 mmol), and glacial acetic acid (50 mL) were charged. The reaction mixture was heated to 60°C under nitrogen. After 6 hours of stirring, the resulting red suspension was allowed to cool to room temperature and filtered. The red solid obtained was washed with glacial acetic acid (2 × 5 mL) and hexane (2 × 5 mL), and finally dried *in vacuo* (486 mg, 85% yield). The poor solubility of complex **13a** precluded its



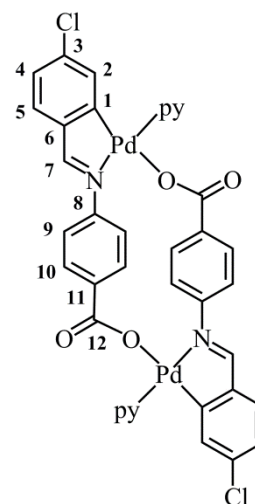
characterisation by NMR. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH st), 1719 (CO–OH st), (C=N st, obscured), 1585 (COO as st), 1408 (COO sym st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 446.4 (calcd. 446.0) [M/2 - AcO + 2 CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 405.3 (calcd. 405.0) [M/2 - AcO + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 848.29): C 45.31%, H 2.85%, N 3.30%. Found: C 45.22%, H 2.79%, N 3.42%.



**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-}4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{py}\})_2]$** 

(13n): Compound **13n** was synthesised by adding an excess of pyridine (36 mg, 0.46 mmol) to a suspension of **13a** (65 mg, 0.08 mmol) in methanol (25 mL). After 1 hour of stirring, the beige suspension obtained was filtered off, washed with further portions of methanol and dried under vacuum. The required product recrystallised from chloroform to give **13n** as a yellow crystalline solid, which was then reduced to powder in an agate mortar and thoroughly dried *in vacuo* (41 mg, 60% yield). Analysis of complex **13n** by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1607 (C=N st), 1598 (C=O st), 1366 (C–O st).

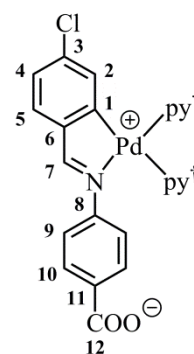
MS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 405.0 (calcd. 405.0)  $[\text{M}/2 - \text{py} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}]^+$ , 443.0 (calcd. 443.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2$  ( $M_r$  886.38): C 51.49%, H 2.96%, N 6.32%. Found: C 51.59%, H 3.03%, N 6.57%. XRD: Slow evaporation of a  $\text{CDCl}_3$  solution of acetato-bridged complex **13a** with an excess of deuterated pyridine produced yellow crystals of adduct  $\text{13n}\cdot 4(\text{CDCl}_3)\cdot 3(\text{H}_2\text{O})^*$  suitable for X-ray analysis.

**Synthesis in solution of  $[\text{Pd}\{4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{py}^\dagger\})_2]$** 

(13o): Mononuclear compound **13o** was prepared by adding pyridine (*i* and *ii*: pyridine- $d_5$ , *iii*: non-deuterated pyridine) to a suspension of **13n** in the corresponding solvent (*i*:  $\text{D}_2\text{O}$ , *ii*:  $\text{CDCl}_3$ , or *iii*:  $\text{CHCl}_3$ ) in 25:1 ratio.

**i) Synthesis in  $\text{D}_2\text{O}$ .**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.29 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.28 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.99 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.20 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ). Solubility in  $\text{D}_2\text{O}$  was insufficient to obtain meaningful carbon NMR data. **ii) Synthesis**

**in  $\text{CDCl}_3$ .**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + py- $d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 7.98 (s, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.27 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, partially obscured by residual solvent peak, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.37 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ). Due to solubility limitations the carbon NMR spectrum could not be recorded. **iii) Synthesis in  $\text{CHCl}_3$ .** MS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 883.9 (calcd. 883.9)  $[2\text{M} - 2\text{py} + \text{H}]^+$ , 522.0 (calcd. 522.0)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 443.0 (calcd. 443.0)  $[\text{M} - \text{py} + \text{H}]^+$ .

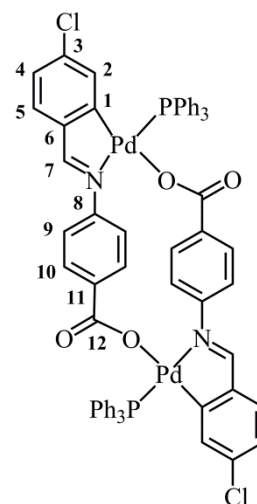


$^\dagger$  *i* and *ii*: py- $d_5$  *iii*: py

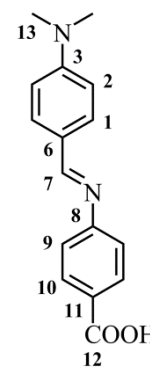
\* In this case **13n** contains py- $d_5$  as ligand.

**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\mu\text{-}4\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COO})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N};\kappa\text{O}\}(\text{PPh}_3))_2]$** 

(13p): Dinuclear acetato-bridged compound **13a** (100 mg, 0.12 mmol) and triphenylphosphane (65 mg, 0.24 mmol) were combined in methanol (40 mL) and stirred at room temperature for one hour. The cream-coloured solid obtained was collected by vacuum filtration, washed with methanol ( $2 \times 5$  mL) and dried *in vacuo* (103 mg, 70% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.10 (*d*,  $^4J_{\text{HP}} = 6.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.80 (*dd*,  $^3J_{\text{HP}} = 11.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.43–7.34 (*m*, 9 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  + *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.23 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$ ), 7.20 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.92 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 6.90 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.42 (*dd*,  $^4J_{\text{HP}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ). Due to solubility limitations the carbon NMR spectrum could not be recorded.  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 38.7 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1617 (C=N st), 1597 (C=O st), 1370 (C–O st), 1097 (*q*, X-sens.), 535 (*y*, X-sens.), 514 (*y*, X-sens.), 494 (*y*, X-sens.). HRMS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 626.0269 (calcd. 626.0268)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . MS-ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 1251.4 (calcd. 1251.0)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 667.4 (calcd. 667.0)  $[\text{M}/2 + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}]^+$ , 626.4 (calcd. 626.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 988.6 (calcd. 989.0)  $[\text{M} - \text{PPh}_3 + \text{H}]^+$ , 625.9 (calcd. 626.0)  $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r$  1252.75): C 61.36%, H 3.70%, N 2.24%. Found: C 61.20%, H 3.63%, N 2.02%.

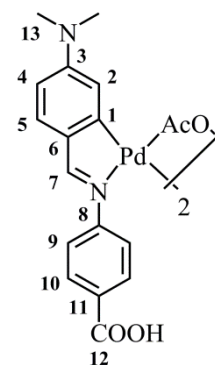
**Synthesis of  $4\text{-(NMe}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-COOH})$  (14):**

4-aminobenzoic acid (1371 mg, 10.00 mmol) and 4-dimethylaminobenzaldehyde (1491 mg, 9.99 mmol) were combined in absolute ethanol (75 mL) and refluxed for 3 h. After the reaction mixture was cooled to room temperature, the deep yellow solid obtained was filtered and dried under vacuum to obtain **14** (2108 mg, 79% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.31 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 8.09 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.78 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 7.21 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.74 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}^2$ ), 3.08 (*s*, 6 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ). Signal of exchangeable proton COOH was not observed in chloroform-*d*.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{dms-}d_6$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 12.71 (*br s*, 1 H,  $\text{COOH}^{12}$ ), 8.42 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.94 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.76 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 7.24 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.79 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}^2$ ), 3.02 (*s*, 6 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{dms-}d_6$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 167.1 (*s*,  $\text{COOH}^{12}$ ), 161.4 (*s*,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 156.4 (*s*,  $\text{C}^8$ ), 152.7 (*s*,  $\text{C}^3$ ), 130.7 (*s*,  $\text{C}^1$ ), 130.6 (*s*,  $\text{C}^{10}$ ), 126.9 (*s*,  $\text{C}^{11}$ ), 123.4 (*s*,  $\text{C}^6$ ), 120.9 (*s*,  $\text{C}^9$ ), 111.4 (*s*,  $\text{C}^2$ ), 39.6 (*s*,  $\text{CH}_3^{13}$ ). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3100–2500 (OH st + CH st,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 1681 (CO–OH st), 1625 (C=N st). MS-CI (+) ( $\text{NH}_3$ ),  $m/z$ : 269.6 (calcd. 269.1)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .



225.6 (calcd. 225.1)  $[M - N(CH_3)_2 + H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  ( $M_r$  268.31): C 71.62%, H 6.01%, N 10.44%. Found: C 71.80%, H 6.08%, N 10.39%.

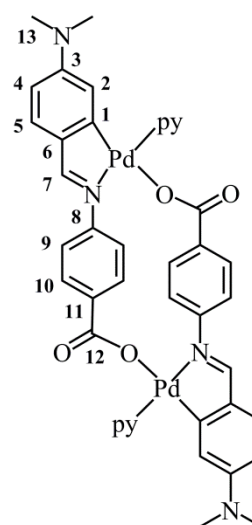
**Synthesis of  $[(Pd\{4-(NMe_2)C_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COOH)-\kappa C, \kappa N\}(\mu-O_2CMe)_2]$  (**14a**):** Imine **14** (182 mg, 0.68 mmol) and palladium(II) acetate (152 mg, 0.68 mmol) were placed in a Schlenk tube. The flask was then evacuated and flushed with nitrogen three times. Glacial acetic acid (25 mL) was then added to suspend the solids. After being heated to 60°C for 4 hours, the solid obtained was separated by filtration. The orangey yellow powder was rinsed with hexanes ( $2 \times 5$  mL) and air-dried (253 mg, 86% yield). The poor solubility of complex **14a** precluded its characterisation by NMR



(including  $^1H$  NMR analysis in deuterated water). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 3100–2500 (OH st + CH st,  $CH_3-N$ ), 1684 ( $CO-OH$  st), 1612 ( $C=N$  st), 1571 ( $COO$  as st), 1436 ( $N(CH_3)_2$   $\delta$  as), 1384–1350 ( $N(CH_3)_2$   $\delta$  sym, split), 1419 ( $COO$  sym st). MS-MALDI TOF (+) (DTH),  $m/z$ : 598.7 (calcd. 599.1)  $[M/2 - AcO + DTH]^+$ , 372.8 (calcd. 373.0)  $[M/2 - AcO]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{36}H_{36}N_4O_8Pd_2$  ( $M_r$  865.53): C 49.96%, H 4.19%, N 6.47%. Found: C 49.54%, H 4.03%, N 6.30%.

**Synthesis of  $[(Pd\{\mu-4-(NMe_2)C_6H_3CH=N(C_6H_4-4-COO)-\kappa C, \kappa N; \kappa O\}(\text{py})_2]$  (**14n**):**

A brown suspension of **14a** (60 mg, 0.07 mmol) in chloroform (25 mL) was heated under reflux conditions for one day with an excess of pyridine (41 mg, 0.52 mmol). After this period, the undissolved materials were removed by filtration and discarded. The deep-yellow filtrate was concentrated to dryness on a rotatory evaporator to give an orange solid after adding diethyl ether. The product was filtered off, dried under vacuum and finally redissolved in chloroform. Slow evaporation of the chloroform solution produced an orange powdery solid, **14n**, which was milled in a mortar and thoroughly dried *in vacuo* (23 mg, 37% yield). Analysis of complex **14n** by  $^1H$  and  $^{13}C\{-^1H\}$  NMR spectroscopy resulted in uninterpretable data. MIR (KBr, selected data),

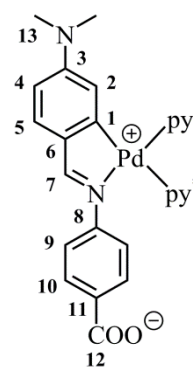


$\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ): 2920–2800 (CH st,  $CH_3-N$ ), ( $C=N$  st, obscured), 1567 ( $C=O$  st), 1348 ( $C-O$  st). MS-ESI (+)  $\{H_2O:CH_3OH (1:1)\}$ ,  $m/z$ : 452.0 (calcd. 452.1)  $[M/2 + H]^+$ , 373.0 (calcd. 373.1)  $[M/2 - py + H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{42}H_{38}N_6O_4Pd_2$  ( $M_r$  903.63): C 55.82%, H 4.24%, N 9.30%. Found: C 55.54%, H 4.37%, N 9.18%.

**Synthesis in solution of [Pd{4-(NMe<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COO)-κC,κN}(py<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>] (14o):** The addition of pyridine (*i* and *ii*: pyridine-*d*<sub>5</sub>,

*iii*: non-deuterated pyridine) to a suspension of **14n** in the corresponding solvent (*i*: D<sub>2</sub>O, *ii*: CDCl<sub>3</sub>, or *iii*: CHCl<sub>3</sub>) in 25:1 ratio gave the corresponding mononuclear compound **14o**. *i*) **Synthesis in D<sub>2</sub>O**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.00 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.54 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.44 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 6.90 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.53 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.34 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 2.78 (*s*, 6 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),

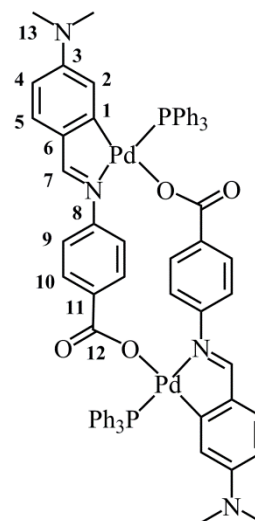
δ (ppm): 177.7 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 176.6 (*s*, COO<sup>12</sup>), 162.8 (*s*, C<sup>1</sup>), 154.5 (*s*, C<sup>6</sup>), 152.9 (*s*, C<sup>8</sup>), 137.3 (*s*, C<sup>11</sup>), 136.4 (*s*, C<sup>3</sup>), 135.0 (*s*, C<sup>5</sup>), 132.4 (*s*, C<sup>10</sup>), 125.1 (*s*, C<sup>9</sup>), 118.6 (*s*, C<sup>2</sup>), 111.2 (*s*, C<sup>4</sup>), 41.9 (*s*, C<sup>13</sup>). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine-*d*<sub>5</sub>, carbon NMR signals of neither of the coordinated pyridines were observed. *ii*) **Synthesis in CDCl<sub>3</sub>**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.73 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.53 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.17 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.00 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.30 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.61 (*s*, 1 H, H<sup>2</sup>), 2.85 (*s*, 6 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). Due to solubility limitations the carbon NMR spectrum could not be recorded. *iii*) **Synthesis in CHCl<sub>3</sub>**. MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 530.1 (calcd. 530.1) [M + H]<sup>+</sup>, 452.1 (calcd. 452.1) [M - py + H]<sup>+</sup>.



\* *i* and *ii*: py-*d*<sub>5</sub> *iii*: py

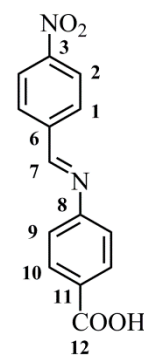
**Synthesis of [(Pd{μ-4-(NMe<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COO)-κC,κN:κO}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (14p):** A mixture of acetato-bridged complex **14a**

(75 mg, 0.09 mmol) and triphenylphosphane (45 mg, 0.17 mmol) in methanol (40 mL) was stirred at room temperature for 3 hours. The yellow solid obtained was collected by filtration, washed with further portions of methanol (4 × 4 mL), and finally dried under vacuum (101 mg, 92% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.89 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7.4 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.86–7.81 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.39–7.30 (*m*, 9 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.16 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 3 H, H<sup>5</sup> + H<sup>10</sup>), 6.87 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.16 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.84 (*dd*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 2.41 (*s*, 6 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). Solubility in CDCl<sub>3</sub> was insufficient to obtain meaningful carbon NMR data. <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR



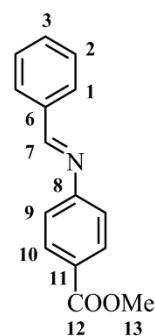
(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 39.6 (*s*). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 298 K), δ (ppm): 40.4 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 2920–2800 (CH st, CH<sub>3</sub>-N), (C=N st, obscured), 1569 (C=O st), 1351 (C-O st), 1096 (*q*, X-sens.), 532 (*y*, X-sens.), 520 (*y*, X-sens.), 495 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DTH), *m/z*: 1006.8 (calcd. 1007.1) [M - PPh<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>, 634.6 (calcd. 635.1) [M/2 + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 1270.00): C 64.31%, H 4.60%, N 4.41%. Found: C 64.05%, H 4.78%, N 4.23%.

**Synthesis of 4-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOH) (15):** A mixture of 4-aminobenzoic acid (1377 mg, 10.00 mmol), 4-nitrobenzaldehyde (1511 mg, 10.00 mmol), glacial acetic acid (one drop), and freshly distilled toluene (75 mL) was held at reflux conditions for 3 days in a flask connected to a Dean-Stark apparatus. After this period, the reaction system was allowed to cool down to room temperature. The yellow solid obtained was recovered by filtration, washed with diethyl ether (2 × 3 mL), and vacuum dried to obtain **15** (2426 mg, 89% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.84 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.41 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 8.28 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 8.12 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.41 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>). Signal of exchangeable proton COOH was not observed in acetone-*d*<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*ms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 12.80 (*br s*, 1 H, COOH<sup>12</sup>), 8.83 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.38 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 8.21 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 8.01 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.40 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, *d*ms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 166.9 (*s*, COOH<sup>12</sup>), 160.8 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 154.5 (*s*, C<sup>8</sup>), 149.1 (*s*, C<sup>3</sup>), 141.1 (*s*, C<sup>6</sup>), 130.6 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.9 (*s*, C<sup>1</sup>), 128.7 (*s*, C<sup>11</sup>), 124.0 (*s*, C<sup>2</sup>), 121.2 (*s*, C<sup>9</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3100–2500 (OH *st*), 1681 (CO–OH *st*), 1630 (C=N *st*), 1515 (NO<sub>2</sub> *as st*), 1342/1316 (NO<sub>2</sub> *sym st*, split). MS-ESI (–) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 539.1 (calcd. 539.1) [2 M – H]<sup>–</sup>, 269.1 (calcd. 269.1) [M – H]<sup>–</sup>, 225.1 (calcd. 225.1) [M – COOH]<sup>–</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*M*<sub>r</sub> 270.24): C 62.22%, H 3.73%, N 10.37%. Found: C 62.29%, H 3.82%, N 10.40%.



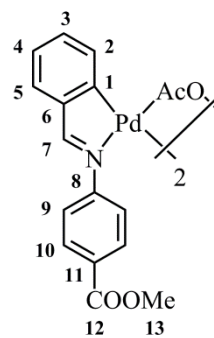
**Synthesis of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe) (16):** Ligand **16** was synthesised by dissolving methyl 4-aminobenzoate (1465 mg, 9.69 mmol) in methanol (60 mL) followed by addition of benzaldehyde (1038 mg, 989  $\mu$ L, 9.78 mmol). The resultant mixture was maintained under reflux conditions for two hours, after which time the crude was allowed to cool down to room temperature. Solution concentrated *in vacuo* (to about 20 mL) until precipitation was observed. The pale yellow solid obtained was filtered off and air-dried (1530 mg, 66% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.44 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.08 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.92 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, H<sup>1</sup>), 7.53–7.47 (*m*, 3 H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>), 7.21 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 3.93 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 166.8 (*s*, COO<sup>12</sup>), 161.7 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 156.2 (*s*, C<sup>8</sup>), 135.7 (*s*, C<sup>6</sup>), 131.9 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.9 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.1 (*s*, C<sup>1</sup>), 128.9 (*s*, C<sup>2</sup>), 127.4 (*s*, C<sup>11</sup>), 120.7 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.0 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1717 (C=O *st*), 1628 (C=N *st*), 1275 (C–C–O *as st*), 1114 (C–C–O *sym st*). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}, *m/z*: 240.1 (calcd. 240.1) [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (*M*<sub>r</sub> 239.27): C 75.30%, H 5.48%, N 5.85%. Found: C 74.60%, H 5.26%, N 5.85%.

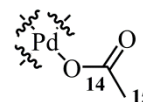


**Synthesis of [(Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe)-κC,κN}{μ-O<sub>2</sub>CMe})<sub>2</sub>]**

**(16a):** Palladium(II) acetate (226 mg, 1.01 mmol) and ligand **16** (241 mg, 1.01 mmol) were loaded into a Schlenk tube. An evacuation/nitrogen backfill cycle was applied three times. Glacial acetic acid (35 mL) was then added to the flask. The resulting reddish suspension was heated to 60°C and kept under constant stirring. After approximately 1 hour a yellow precipitate began to form. The reaction mixture was maintained under these conditions for 4 additional hours. Afterwards, solvent was reduced under vacuum, and ethanol (2 × 7 mL) added to the flask and subsequently pumped off. The residue obtained was then subjected to column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Φ = 2.5 cm × 19 cm) using a 100:4 chloroform:methanol mixture as solvent system. The coloured band was collected and evaporated. Trituration with the minimum amount of cold diethyl ether (*ca.* 4 mL) gave the target complex as a yellow orangey solid (195 mg, 48% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.16 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.82 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.46 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.13 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.00 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.92 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.55 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.91 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.79 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 7.86 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.72 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.28 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.11 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.94 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.86 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.58 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.95 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.86 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 180.6 (*s*, COO<sup>14</sup>), 173.5 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 166.4 (*s*, COO<sup>12</sup>), 155.7 (*s*, C<sup>1</sup>), 150.9 (*s*, C<sup>8</sup>), 145.3 (*s*, C<sup>6</sup>), 132.5 (*s*, C<sup>2</sup>), 131.2 (*s*, C<sup>3</sup>), 131.1 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.6 (*s*, C<sup>11</sup>), 128.9 (*s*, C<sup>5</sup>), 128.2 (*s*, C<sup>4</sup>), 124.2 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.3 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 24.2 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1717 (C=O *st*, ester), 1609 (C=N *st*), 1574 (COO as *st*, bridging carboxylato), 1415 (COO *sym st*, bridging carboxylato), 1282 (C-C-O as *st*), 1114 (C-C-O *sym st*). MS-LDI TOF (+) (CHCl<sub>3</sub>), *m/z*: 746.9 (calcd. 747.0) [M - AcO]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* 807.45): C 50.57%, H 3.74%, N 3.47%. Found: C 50.42%, H 3.81%, N 3.50%. XRD: X-ray quality yellow crystals of adduct **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) were obtained by slow crystallization of an acetic acid solution of dinuclear complex **16a** at room temperature.



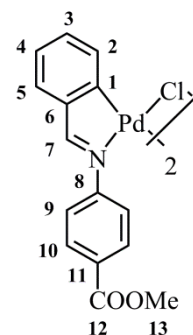
Additional labelling



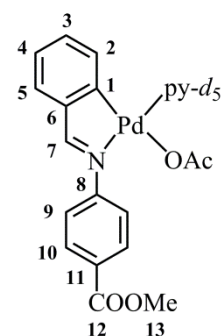


**Synthesis of  $[(\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOMe})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\mu\text{-Cl}\})_2]$  (**16b**):**

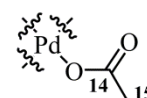
Complex **16b** was prepared by combining acetato-bridged complex **16a** (150 mg, 0.19 mmol) and lithium chloride (108 mg, 2.55 mmol) in acetone (30 mL). The mixture was allowed to stirred overnight (approximately 15 hours), during which time lithium acetate precipitated out as a pasty solid. After this period, lithium salts were filtered off and discarded. The orange filtrate was then reduced to dryness, and diethyl ether (*ca.* 5 mL) was next added to induce precipitation. The yellow solid obtained was collected by filtration, washed with a small portion of chilled acetone (0.5 mL) and air-dried (112 mg, 76% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.11 (*br d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 8.01 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.44 (*br d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 7.35–7.33 (*m*, 2 H, metallated ring,  $\text{H}_{ar}$ ), 7.10 (*br s*, 2 H, metallated ring,  $\text{H}_{ar}$ ), 3.96 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ). Solubility in chloroform was insufficient to obtain meaningful carbon NMR data. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1719 (C=O st), 1605 (C=N st), 1284 (C–C–O as st), 1116 (C–C–O sym st). MS-LDI TOF (+) (acetone),  $m/z$ : 722.8 (calcd. 722.9)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$  ( $M_r$  760.27): C 47.39%, H 3.18%, N 3.68%. Found: C 47.55%, H 3.26%, N 3.59%. XRD: X-ray quality yellow crystals were obtained by slow evaporation of a chloroform solution of dinuclear complex **16b** at room temperature.

**Synthesis of  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOMe})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}\{\text{O}_2\text{CMe}(\text{py}^*)\}]$  (**16c**):**

**i) Synthesis in solution of complex 16c:** Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a suspension of acetato-bridged cyclopalladated compound **16a** (10 mg, approx.) in the corresponding deuterated solvent (*ca.* 0.7 mL of  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , or acetone- $d_6$ ) to produce the mononuclear derivative *trans-N,N*-**16c**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, acetone- $d_6$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.46 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 8.03 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.65 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 7.58 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.11 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.04 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.29 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.90 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ), 1.38 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{15}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.10 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 8.08 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.50 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}^9$ ), 7.42 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.09 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.01 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.29 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.93 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ), 1.56 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{15}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): 8.46 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.79 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.63 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,



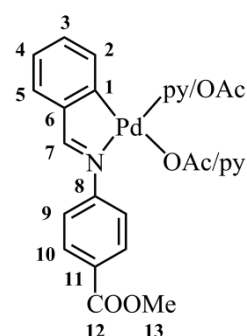
Additional labelling



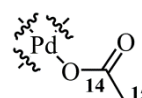
\* Deuterated or non-deuterated pyridine, as the case may be.

$^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.22 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 7.20 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.10 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.17 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.88 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.89 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + *py-d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 177.6 (*s*, COO<sup>14</sup>), 175.9 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 166.4 (*s*, COO<sup>12</sup>), 157.3 (*s*, C<sup>1</sup>), 151.9 (*s*, C<sup>8</sup>), 146.7 (*s*, C<sup>6</sup>), 133.0 (*s*, C<sup>2</sup>), 131.5 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.2 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.2 (*s*, C<sup>11</sup>), 129.1 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.5 (*s*, C<sup>4</sup>), 123.1 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.2 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 24.5 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). Due to the rapid exchange between the coordinated and the free pyridine-*d*<sub>5</sub>, carbon NMR signals of the coordinated pyridine-*d*<sub>5</sub> were not observed.

**ii) Isolation of complex 16c:** To a solution of acetato-bridged complex **16a** (69 mg, 0.09 mmol) in acetone (25 mL) a 25-fold excess of pyridine was added (181 mg, 2.29 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 1 h 15 min, after which time volatiles were evaporated under reduced pressure. Addition of diethyl ether (5 mL) resulted in the formation of a yellow precipitate, which was filtered and air-dried (61 mg, 70%). Characterisation in CDCl<sub>3</sub>.  $^1\text{H}$  NMR characterisation in chloroform-*d* revealed the presence of the *trans-N,N* and *cis-N,N* isomers in a 1:0.75 molar ratio (14% *d. e.*)\*  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): [**major isomer: *trans-N,N***] 9.05–9.03 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 8.09 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.08 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.88 (*tt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,



Additional labelling



$^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, partially overlapped with H<sup>10</sup> of minor isomer, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>), 7.49 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 7.47–7.44 (*m*, 2 H, *m*-H<sub>py</sub>), 7.42 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.12–7.07 (*m*, overlapped with H<sup>4</sup> of minor isomer, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.01 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.29 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.93 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.55 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); [**minor isomer: *cis-N,N***] 8.61–8.60 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 7.86 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, partially overlapped with *p*-H<sub>py</sub> of major isomer, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.72 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.67 (*tt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>), 7.29–7.26 (*m*, partially overlapped with residual solvent peak, 3 H, H<sup>5</sup> + *m*-H<sub>py</sub>), 7.12–7.07 (*m*, overlapped with H<sup>4</sup> of major isomer, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.94 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.86 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.58 (*dd*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.95 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.86 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): [**major isomer: *trans-N,N***] 177.6 (*s*, COO<sup>14</sup>), 175.9 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 166.4 (*s*, COO<sup>12</sup>), 157.4 (*s*, C<sup>1</sup>), 153.4 (*s*, *o*-C<sub>py</sub>), 151.9 (*s*, C<sup>8</sup>), 146.7 (*s*, C<sup>6</sup>), 138.1 (*s*, *p*-C<sub>py</sub>), 133.0 (*s*, C<sup>2</sup>), 131.5 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.2 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.2 (*s*, C<sup>11</sup>), 129.1 (*s*, C<sup>5</sup>), 125.4 (*s*, *m*-C<sub>py</sub>), 124.6 (*s*, C<sup>4</sup>), 123.1 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.2 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 24.5 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); [**minor isomer: *cis-N,N***] 180.6 (*s*, COO<sup>14</sup>), 173.5 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 166.4 (*s*, COO<sup>12</sup>), 155.7

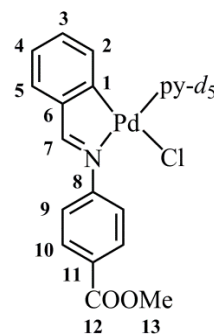
\* For the convenience of the reader, NMR data of the major and minor isomers are given separately. Nevertheless, peak overlapping between different systems is indicated. In those cases, proton integration is only referred to the characterisation product.



(*s*, C<sup>1</sup>), 150.9 (*s*, C<sup>8</sup>), 149.9 (*br s*, *o*-C<sub>py</sub>), 145.3 (*s*, C<sup>6</sup>), 136.0 (*br s*, *p*-C<sub>py</sub>), 132.5 (*s*, C<sup>2</sup>), 131.1 (*s*, C<sup>3</sup>), 129.6 (*s*, C<sup>10</sup>), 128.9 (*s*, C<sup>11</sup>), 128.1 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.2 (*s*, C<sup>4</sup>), 123.8 (*br s*, *m*-C<sub>py</sub>), 123.2 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.3 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 24.2 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). Characterisation in acetone-d<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H NMR characterisation in acetone-d<sub>6</sub> revealed the presence of the *trans*-*N,N* and *cis*-*N,N* isomers of **16c** together with compound *cis*-*N,N*-[Pd(C<sup>^</sup>N)(py)(solv)](OAc) (solv = acetone-d<sub>6</sub> o OH<sub>2</sub>) in a 0.21:1:0.12 molar ratio (65% *d. e.*). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 298 K), δ (ppm): [**major isomer: cis-*N,N***] 8.58–8.57 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 8.16 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.82 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.75 (*tt*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>), 7.46 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.36–7.32 (*m*, 2 H, *m*-H<sub>py</sub>), 7.13 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.00 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.92 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.55 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.91 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.79 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); [**minor isomer: trans-*N,N***] 9.07–9.06 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 8.46 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.09 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>), 8.03 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.66–7.64 (*m*, 4 H, H<sup>9</sup> + *m*-H<sub>py</sub>), 7.58 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.13–7.09 (*m*, partially overlapped with H<sup>4</sup> of major isomer, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.03 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, slightly overlapped with H<sup>9</sup> of major isomer, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.29 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.90 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.38 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); {**minor third species: cis-*N,N***-[Pd(C<sup>^</sup>N)(py)(solv)](OAc) (solv = acetone-d<sub>6</sub> o OH<sub>2</sub>)} 8.76–8.73 (*m*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 8.27 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.73–7.78 (obscured by *p*-H<sub>py</sub> of major isomer, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.25 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.18 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.87 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.84–6.77 (*m*, 2 H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>), 3.91–3.90 (obscured by CH<sub>3</sub><sup>13</sup> of both major and minor isomers, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.50 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). Due to low concentration of compound *cis*-*N,N*-[Pd(acetone-d<sub>6</sub>)(C<sup>^</sup>N)(py)](OAc) and peak overlapping, proton signals of *m*-H<sub>py</sub> and *p*-H<sub>py</sub> have not been detected. Characterisation in CD<sub>3</sub>OD. Integration of the imine protons of the *trans*-*N,N* and *cis*-*N,N* isomers in the <sup>1</sup>H NMR spectrum revealed a 1:0.15 molar ratio (74% *d. e.*). NMR data in methanol-d<sub>4</sub> will not be shown in the characterisation, as the spectrum is affected by signal broadening. MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1721 and 1710 (C=O st, ester), 1604 (C=N st), 1586 (C=O st, terminal acetato), 1378 (C–O st, terminal acetato), 1271 (C–C–O as st), 1108 (C–C–O sym st). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 422.9 (calcd. 423.0) [M – AcO]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd (*M<sub>r</sub>* 482.83): C 54.73%, H 4.18%, N 5.80%. Found: C 54.69%, H 4.35%, N 6.10%.

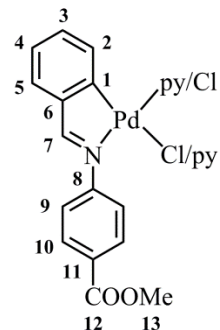
**Synthesis of [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe)-κC,κN}Cl(py<sup>\*</sup>)] (16d):**

**i) Synthesis in solution of complex 16d:** To a suspension of chlorido-bridged complex **16b** (*ca.* 10 mg) in deuterated chloroform (0.7 mL, approx.) a 25-fold excess of deuterated pyridine was added (2–3 drops). Complex *trans-N,N*-**16d** instantly formed. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.12 (*s*, partially overlapped, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.09 (*br s*, partially overlapped, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.50 (*br s*, partially overlapped, 2 H, H<sup>9</sup>), 7.44 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.13 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.07 (*br s*, partially overlapped, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.20 (*br s*, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.91 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>).



<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 240 K), δ (ppm): 8.16 (*s*, partially overlapped, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.12 (*br d*, partially overlapped, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.54–7.48 (*br m*, 3 H, H<sup>5</sup> + H<sup>9</sup>), 7.17 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, partially overlapped, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.09 (*br s*, partially overlapped, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.17 (*br s*, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.93 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K), δ (ppm): 176.8 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 166.2 (*s*, COO<sup>12</sup>), 146.4 (*s*, C<sup>6</sup>), 131.8 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.1 (*br s*, C<sup>2</sup>), 129.1 (*s*, C<sup>5</sup>), 124.9 (*s*, C<sup>4</sup>), 52.2 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). As the molecule is involved in an equilibrium between the *trans-N,N* and the *cis-N,N* stereoisomers, which is rapid on the NMR timescale, some carbon peaks could not be observed.

**ii) Isolation of complex 16d:** A 25-fold excess of pyridine (143 mg, 1.80 mmol) was added to a suspension of chlorido-bridged complex **16b** (51 mg, 0.07 mmol) in acetone (25 mL). The mixture was allowed to stir at room temperature for 1 h 15 min, after which time volatiles were evaporated under reduced pressure. Upon addition of diethyl ether (5 mL) a light yellow precipitate formed, which was collected by filtration and air-dried (46 mg, 75%). <sup>1</sup>H NMR characterisation revealed the presence of the *trans-N,N* and *cis-N,N* isomers in a 1:0.50 molar ratio (33% *d. e.*).<sup>†</sup> <sup>1</sup>H NMR



(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): [**major isomer: *trans-N,N***] 8.93 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 8.10 (*s*, partially overlapped with H<sup>10</sup> of major isomer and with H<sup>2</sup> of minor isomer, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.09 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, partially overlapped with CH<sup>7</sup>=N of major isomer and H<sup>2</sup> of minor isomer, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.88 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>), 7.51 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 7.52–7.41 (*m*, overlapped with H<sup>5</sup> of minor isomer, 3 H, *m*-H<sub>py</sub> + H<sup>5</sup>), 7.15–7.11 (*m*, overlapped with *m*-H<sub>py</sub> and H<sup>4</sup> of minor isomer, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.05 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.20 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.92 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>); [**minor isomer: *cis-N,N***] 8.36 (*br s*, 2 H, *o*-H<sub>py</sub>), 8.16 (*s*, 1 H,

\* Deuterated or non-deuterated pyridine, as the case may be.

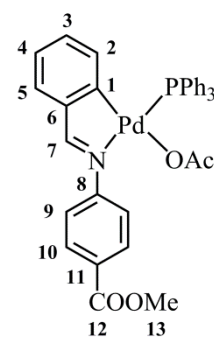
† For the convenience of the reader, NMR data of the major and minor isomers are given separately. Nevertheless, peak overlapping between different systems is indicated. In those cases, proton integration is only referred to the characterisation product.

CH<sup>7</sup>=N), 8.10–8.08 (*m*, obscured by CH<sup>7</sup>=N and H<sup>10</sup> of major isomer, 1 H, H<sup>2</sup>), 7.89 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.60 (*br t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, *p*-H<sub>py</sub>), 7.52–7.41 (*m*, overlapped with *m*-H<sub>py</sub> and H<sup>5</sup> of major isomer, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.24 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, slightly overlapped with residual solvent peak, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.15–7.11 (*m*, overlapped with H<sup>4</sup> of major isomer, 3 H, *m*-H<sub>py</sub> + H<sup>4</sup>), 7.00 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 3.89 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): [**major isomer: *trans*-*N,N***] 176.9 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 166.4 (*s*, COO<sup>12</sup>), 158.7 (*s*, C<sup>1</sup>), 153.2 (*s*, *o*-C<sub>py</sub>), 152.5 (*s*, C<sup>8</sup>), 146.4 (*s*, overlapped with C<sup>6</sup> of minor isomer, C<sup>6</sup>), 138.2 (*s*, *p*-C<sub>py</sub>), 132.2 (*s*, C<sup>2</sup>), 131.8 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.0 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.3 (*s*, C<sup>11</sup>), 129.1 (*s*, overlapped with C<sup>5</sup> of minor isomer, C<sup>5</sup>), 125.6 (*s*, *m*-C<sub>py</sub>), 124.9 (*s*, overlapped with *m*-C<sub>py</sub> of minor isomer, C<sup>4</sup>), 123.8 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.1 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>); [**minor isomer: *cis*-*N,N***] 176.8 (*s*, CH<sup>7</sup>=N), 165.9 (*s*, COO<sup>12</sup>), 157.0 (*s*, C<sup>1</sup>), 152.2 (*s*, C<sup>8</sup>), 150.6 (*s*, *o*-C<sub>py</sub>), 146.4 (*s*, overlapped with C<sup>6</sup> of major isomer, C<sup>6</sup>), 137.5 (*br s*, *p*-C<sub>py</sub>), 136.7 (*s*, C<sup>2</sup>), 131.7 (*s*, C<sup>3</sup>), 130.4 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.1 (*s*, overlapped with C<sup>5</sup> of major isomer, C<sup>5</sup>), 128.9 (*s*, C<sup>11</sup>), 124.9 (*s*, overlapped with C<sup>4</sup> of major isomer, *m*-C<sub>py</sub>), 124.6 (*s*, C<sup>4</sup>), 122.5 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.3 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1715 (C=O st), 1604 (C=N st), 1277 (C–C–O as st), 1113 (C–C–O sym st). MS-ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}, *m/z*: 881.0 (calcd. 881.0) [2 M – Cl]<sup>+</sup>, 802.0 (calcd. 802.0) [2 M – Cl – py]<sup>+</sup>, 423.0 (calcd. 423.0) [M – Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd (*M<sub>r</sub>* 459.23): C 52.31%, H 3.73%, N 6.10%. Found: C 51.95%, H 3.77%, N 6.27%.

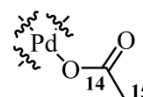
### Synthesis of [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe)-κC,κN}(O<sub>2</sub>CMe)(PPh<sub>3</sub>)

(16e): To a solution of acetato-bridged complex **16a** (65 mg, 0.08 mmol) in acetone (25 mL) triphenylphosphane (43 mg, 0.16 mmol) was added in a 1 to 2 molar ratio. The reaction mixture was allowed to stir during 1 h 30 min, and then volatiles were reduced under vacuum. Addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) led to the precipitation of a yellow solid, which was filtered off and dried in air (94 mg, 88% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.23 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6.3 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.03 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.84–7.78 (*m*, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.46–7.41 (*m*, 5 H, H<sup>9</sup> + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.39–7.34 (*m*, 7 H, H<sup>5</sup> + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.95 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.63 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.50 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5.6 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.90 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.00 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}

NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 176.7 (*s*, COO<sup>14</sup>), 175.7 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.9 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 166.6 (*s*, COO<sup>12</sup>), 156.3 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, C<sup>1</sup>), 152.4 (*s*, C<sup>8</sup>), 147.7 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, C<sup>6</sup>), 139.0 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sup>2</sup>), 135.4 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.2 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.1 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, C<sup>3</sup>), 130.7 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 49.1 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1 (*s*, C<sup>10</sup>), 129.8 (*s*, C<sup>5</sup>), 128.7 (*s*, C<sup>11</sup>), 128.2 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.1 (*s*, C<sup>4</sup>), 123.1 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.1 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 23.4 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 41.1 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1719 (C=O st, ester), (C=N st, obscured), 1583 (C=O st, terminal acetato), 1381 (C–O st,



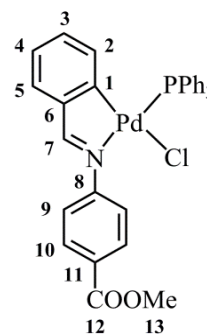
Additional labelling



terminal acetato), 1279 (C–C–O as st), 1111 (C–C–O sym st), 1098 (*q*, X-sens.), 534 (*y*, X-sens.), 514 (*y*, X-sens.), 498 (*y*, X-sens.). MS-LDI TOF (+) (CHCl<sub>3</sub>), *m/z*: 606.1 (calcd. 606.1) [M – AcO]<sup>+</sup>, 500.1 (calcd. 500.2) [M – AcO – Pd]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>PPd (*M<sub>r</sub>* 666.01): C 63.12%, H 4.54%, N 2.10%. Found: C 62.41%, H 4.68%, N 2.21%.

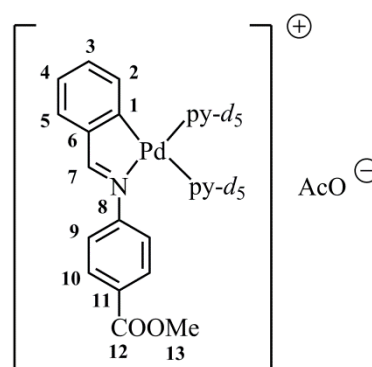
**Synthesis of [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe)-κC,κN}Cl(PPh<sub>3</sub>)] (16f):**

A solution of chlorido-bridged complex **16b** (61 mg, 0.08 mmol) in acetone (25 mL) was treated with triphenylphosphane (43 mg, 0.16 mmol) in a 1 to 2 molar ratio. The reaction mixture was stirred overnight (*ca.* 15 hours), and then volatiles were removed under reduced pressure. Addition of diethyl ether (*ca.* 5 mL) led to the precipitation of a pale yellow solid, which was filtered off and dried in air (79 mg, 77% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 8.28 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 6.7 Hz, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 8.03 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.76 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 11.7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.44–7.42 (*m*, 6 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H<sup>5</sup> + H<sup>9</sup>), 7.36 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.5 Hz, 6 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.98 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.65 (*t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.50 (*apparent t*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> + <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub> = 7.0 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.89 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 176.5 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3.9 Hz, CH<sup>7</sup>=N), 166.6 (*s*, COO<sup>12</sup>), 159.2 (*s*, C<sup>1</sup>), 152.7 (*s*, C<sup>8</sup>), 147.8 (*s*, C<sup>6</sup>), 138.6 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, C<sup>2</sup>), 135.5 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.1 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.6 Hz, C<sup>3</sup>), 130.9 (*d*, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.8 (*d*, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 52.0 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.7 (*s*, overlapped, C<sup>5</sup> + C<sup>10</sup>), 128.6 (*s*, C<sup>11</sup>), 128.0 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.1 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.3 (*s*, C<sup>4</sup>), 123.9 (*s*, C<sup>9</sup>), 52.1 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CHCl<sub>3</sub>, 298 K), δ (ppm): 43.6 (*s*). MIR (KBr, selected data),  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 1715 (C=O st), (C=N st, obscured), 1277 (C–C–O as st), 1112 (C–C–O sym st), 1093 (*q*, X-sens.), 533 (*y*, X-sens.), 518 (*y*, X-sens.), 494 (*y*, X-sens.). MS-MALDI TOF (+) (DHB), *m/z*: 606.3 (calcd. 606.1) [M – Cl]<sup>+</sup>, 500.3 (calcd. 500.2) [M – Cl – Pd]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>ClNO<sub>2</sub>PPd (*M<sub>r</sub>* 642.42): C 61.70%, H 4.24%, N 2.18%. Found: C 61.63%, H 4.31%, N 2.12%.

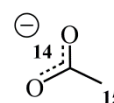


**Synthesis in solution of [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-COOMe)-κC,κN}(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](O<sub>2</sub>CMe) (16q):** Bis(pyridine) complex **16q**

was prepared in deuterated water either from acetato-bridged dinuclear complex **16a** (**synthesis A**) or from mononuclear derivative **16c** (**synthesis B**). *i*) **Synthesis A**: A 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a suspension of acetato-bridged cyclopalladated compound **16a** (10 mg, approx.) in deuterated water (*ca.* 0.7 mL) to produce the corresponding bis(pyridine) complex **16q**. <sup>1</sup>H NMR characterisation in D<sub>2</sub>O revealed the presence of cationic complex of general formula *cis*-[Pd(C<sup>⌢</sup>N)(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](OAc) together with the corresponding metallated aldehyde and free aniline (in a 1:0.20:0.20 molar ratio).<sup>\*</sup> <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,



Additional labelling



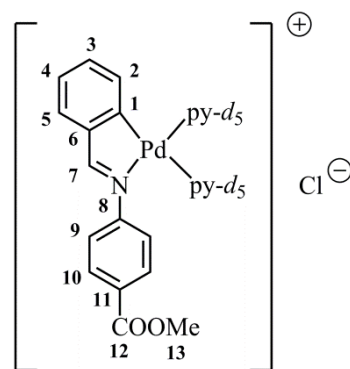
D<sub>2</sub>O + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): {**major system**: *cis*-[Pd(C<sup>⌢</sup>N)(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](OAc)} 8.22 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.69 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.58 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.24 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.11 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.02 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.19 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.83 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.90 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); [**minor system 1**: metallated aldehyde] 10.50 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=O), 8.02 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.53 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 7.30 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.13–7.06 (<sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, partially obscured by H<sup>3</sup> of major compound, 1 H, H<sup>3</sup>), 1.90 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); [**minor system 2**: free aniline] 7.73 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 1 H, H<sup>10</sup>), 6.74 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 3.79 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). Signal of exchangeable amino protons was not observed in D<sub>2</sub>O. Low concentration of complex **16q** in D<sub>2</sub>O precluded the acquisition of meaningful <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR data. *ii*) **Synthesis B**: Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) to a suspension of the mononuclear cyclopalladated compound **16c** (10 mg, approx.) in deuterated water (*ca.* 0.7 mL) yielded the corresponding bis(pyridine) derivative **16q**. <sup>1</sup>H NMR characterisation in D<sub>2</sub>O revealed the presence of cationic complex of general formula *cis*-[Pd(C<sup>⌢</sup>N)(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](OAc) together with the corresponding metallated aldehyde and free aniline (in a 1:0.15:0.15 molar ratio). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O + py-*d*<sub>5</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): {**major system**: *cis*-[Pd(C<sup>⌢</sup>N)(py-*d*<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](OAc)} 8.20 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=N), 7.68 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>10</sup>), 7.58 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.24 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.10 (*td*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.00 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.19 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.82 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>), 1.90 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>15</sup>); [**minor system 1**: metallated aldehyde] 10.50 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=O), 8.02 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.52 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz,

<sup>\*</sup> For the convenience of the reader, NMR data of the different species are given separately. Nevertheless, peak overlapping between different systems is indicated. In those cases, proton integration is only referred to the characterisation product.

$^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^2$ ), 7.30 (*td*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.12–7.06 ( $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$ , partially obscured by  $\text{H}^3$  of major compound, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 1.90 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{15}$ ); [**minor system 2**: free aniline] 7.72 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.73 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{H}^9$ ), 3.78 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ). Signal of exchangeable amino protons was not observed in  $\text{D}_2\text{O}$ . Low concentration of complex **16q** in  $\text{D}_2\text{O}$  precluded the acquisition of meaningful  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR data.

**Synthesis in solution of  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOMe})\text{-}\kappa\text{C},\kappa\text{N}\}(\text{py-}d_5)_2]\text{Cl}$  (**16r**):**

Bis(pyridine) complex **16r** was prepared in deuterated water either from chlorido-bridged dinuclear complex **16b** (**synthesis A**) or from mononuclear derivative **16d** (**synthesis B**). *i*) **Synthesis A**: A 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) was added to a suspension of chlorido-bridged cyclopalladated compound **16b** (10 mg, approx.) in deuterated water (*ca.* 0.7 mL) to give the



corresponding bis(pyridine) complex **16r**.  $^1\text{H}$  NMR characterisation in  $\text{D}_2\text{O}$  revealed the presence of cationic complex of general formula *cis*- $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{py-}d_5)_2]\text{Cl}$  together with the corresponding metallated aldehyde and free aniline (in a 1:0.17:0.17 molar ratio). \*  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): {**major system**: *cis*- $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{py-}d_5)_2]\text{Cl}$ } 8.16 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.64 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , slightly overlapped with  $\text{H}^{10}$  of free aniline, 2 H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.56 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.22 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.09–7.04 (*m*, overlapped with  $\text{H}^3$  of metallated aldehyde, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 6.96 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{H}^9$ ), 6.12 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^2$ ), 3.80 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ); [**minor system 1**: metallated aldehyde] 10.45 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{O}$ ), 7.98 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^5$ ), 7.47 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^2$ ), 7.27 (*t*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.09–7.04 (*m*, overlapped with  $\text{H}^3$  of major system, 1 H,  $\text{H}^3$ ); [**minor system 2**: free aniline] 7.68 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ , slightly overlapped with  $\text{H}^{10}$  of major system, 1 H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.72 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{H}^9$ ), 3.76 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3^{13}$ ). Signal of exchangeable amino protons was not observed in  $\text{D}_2\text{O}$ . Low concentration of complex **16r** in  $\text{D}_2\text{O}$  precluded the acquisition of meaningful  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR data. *ii*) **Synthesis B**: Addition of a 25-fold excess of deuterated pyridine (*ca.* 2 drops) to a suspension of mononuclear cyclopalladated compound **16d** (10 mg, approx.) in deuterated water (*ca.* 0.7 mL) produced the corresponding bis(pyridine) derivative **16r**.  $^1\text{H}$  NMR characterisation in  $\text{D}_2\text{O}$  revealed the presence of cationic complex of general formula *cis*- $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{py-}d_5)_2]\text{Cl}$  together with the corresponding metallated aldehyde and free aniline (in a 1:0.40:0.40 molar ratio).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  +  $\text{py-}d_5$ , 298 K),  $\delta$  (ppm): {**major system**: *cis*- $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{py-}d_5)_2]\text{Cl}$ } 8.15 (*s*, 1 H,  $\text{CH}^7=\text{N}$ ), 7.65 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$ , slightly overlapped with  $\text{H}^{10}$  of free aniline, 2 H,

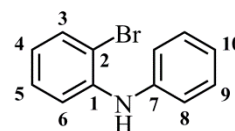
\* For the convenience of the reader, NMR data of the different species are given separately. Nevertheless, peak overlapping between different systems is indicated. In those cases, proton integration is only referred to the characterisation product.

H<sup>10</sup>), 7.56 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.22 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.07 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, slightly overlapped with H<sup>3</sup> of metallated aldehyde, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.96 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 6.12 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.5 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 3.80 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>); [**minor system 1**: metallated aldehyde] 10.46 (*s*, 1 H, CH<sup>7</sup>=O), 7.99 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.48 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>), 7.27 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.04 (*td*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, slightly overlapped with H<sup>3</sup> of major system, 1 H, H<sup>3</sup>); [**minor system 2**: free aniline] 7.68 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, slightly overlapped with H<sup>10</sup> of major system, 1 H, H<sup>10</sup>), 6.71 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 3.76 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>13</sup>). Signal of exchangeable amino protons was not observed in D<sub>2</sub>O. Low concentration of complex **16r** in D<sub>2</sub>O precluded the acquisition of meaningful <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR data.

### 8.3.4. Experimental details for Chapter 6

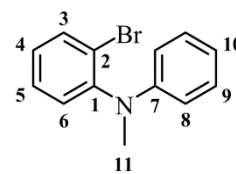
#### 8.3.4.1. Preparation of starting materials

**Synthesis of 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH)Ph (17):** To a Schlenk tube Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.337 g, 1.5 mmol, 9 mol%), NaO<sup>t</sup>Bu (2.072 g, 21.6 mmol, 1.3 equiv.), and *rac*-BINAP (1.238 g, 2.0 mmol, 12 mol%) were charged. An evacuation/nitrogen backfill cycle was applied three times. Then, 15 mL of dry toluene were added to suspend the solids. The aniline (1.7 mL, 18.7 mmol, 1.1 equiv.), *o*-dibromobenzene (2.0 mL, 16.6 mmol, 1.0 equiv.) and a further aliquot of toluene (5 mL) were subsequently added *via* syringe. The resulting mixture was allowed to stir at reflux temperature overnight (18 h). Crude solution allowed to cool down to room temperature, filtered through a pad of celite and washed through with ethyl acetate (150 mL). Filtrate concentrated to dryness to give a dark brown oil. Crude purified using flash silica gel chromatography (Φ = 4.5 cm × 19 cm) eluting 100:5 hexane:dichloromethane to yield the product as a light yellow oil (2.080 g, 51% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K), δ (ppm): 7.52 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.35–7.30 (*m*, 2 H, H<sup>9</sup>), 7.25 (*dd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, H<sup>6</sup>), 7.18–7.14 (*m*, 3 H, H<sup>5</sup> + H<sup>8</sup>), 7.04 (*tt*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1 H, H<sup>10</sup>), 6.74 (*ddd*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.08 (*br s*, 1 H, NH). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K), δ (ppm): 141.6 (*s*, C), 141.4 (*s*, C), 133.0 (*s*, CH), 129.4 (*s*, CH), 128.1 (*s*, CH), 122.7 (*s*, CH), 120.9 (*s*, CH), 120.2 (*s*, CH), 115.8 (*s*, CH), 112.2 (*s*, C). MS-EI, *m/z*: 247 (calcd. 247.0) [M]<sup>+</sup>. R<sub>f</sub> 0.20 (100:5 hexane:dichloromethane). R<sub>t</sub> (min) 10.36. Anal. Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>BrN (M<sub>r</sub> 248.12): C 58.089%, H 4.062%, N 5.645%. Found: C 60.057%, H 4.483%, N 5.666%.





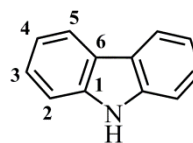
**Synthesis of 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe)Ph (18):** A Schlenk tube was loaded with Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.203 g, 0.9 mmol, 9 mol%), NaO<sup>t</sup>Bu (1.248 g, 13.0 mmol, 1.3 equiv.), and *rac*-BINAP (0.746 g, 1.2 mmol, 12 mol%), and then evacuated and backfilled with nitrogen (3 times). To this, 10 mL of dry



toluene were added to suspend the solids. *N*-methylaniline (1.10 mL, 10.2 mmol, 1.02 equiv.) and *o*-dibromobenzene (1.20 mL, 10.0 mmol, 1.0 equiv.) charged along with a further portion of toluene (10 mL) to give a dark suspension. The reaction mixture was heated to reflux temperature for 18 h. Crude solution allowed to cool down to room temperature, filtered through a pad of celite and washed through with ethyl acetate (150 mL). Solution concentrated to dryness to yield the crude as a brown oil. Crude purified using flash silica gel chromatography ( $\Phi = 4.5 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}$ ) eluting 100:5, 100:10 to 100:15 hexane:dichloromethane to yield the product as a yellow oil (1.122 g, 42% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K),  $\delta$  (ppm): 7.68 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.35 (*ddd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.27 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sup>6</sup>), 7.20 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>), 7.15 (*ddd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1 H, H<sup>4</sup>), 6.76 (*tt*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1 H, H<sup>10</sup>), 6.58 (*dd*, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2 H, H<sup>8</sup>), 3.23 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K),  $\delta$  (ppm): 148.5 (*s*, C), 146.9 (*s*, C), 134.2 (*s*, CH), 130.4 (*s*, CH), 129.0 (*s*, CH), 128.9 (*s*, CH), 127.8 (*s*, CH), 124.3 (*s*, C), 117.7 (*s*, CH), 113.4 (*s*, CH), 39.0 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>11</sup>). MS-EI, *m/z*: 261 (calcd. 261.0) [M]<sup>+</sup>. R<sub>f</sub> 0.20 (100:5 hexane:dichloromethane), R<sub>f</sub> 0.43 (hexane), R<sub>f</sub> 0.45 (100:5 hexane:ethyl acetate). R<sub>t</sub> (min) 10.30. Anal. Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BrN (*M*<sub>r</sub> 262.15): C 59.562%, H 4.614%, N 5.343%. Found: C 59.681%, H 4.661%, N 5.408%.

#### 8.3.4.2. General procedures for the C–H activation of 2-bromo-*N*-phenylanilines 17 and 18

**Synthesis of 9H-carbazole (19):** In a glovebox, palladium(II) acetate (0.0056 g, 0.025 mmol, 5 mol%), pivalic acid (0.0153 g, 0.150 mmol, 30 mol%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.2073 g, 1.500 mmol, 3 equiv.), and the appropriate ligand (0.025 mmol, 5 mol%) were suspended in DMA (4 mL). The bromo-

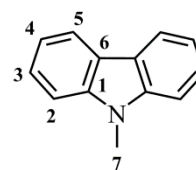


substituted aniline **17** (0.1241 g, 0.500 mmol) was then added as a solution in DMA (1 mL). The reaction was then heated at 100°C for 18 h, allowed to cool, and quenched by addition of a hydrochloric acid solution (2 M, 5 mL). When effervescence ceased, the crude was extracted with ethyl acetate (4 × 10 mL), and the combined organic extracts were washed with de-ionised water (2 × 5 mL). The resulting solution was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered through a pad of celite and washed through with ethyl acetate (150 mL). The solvent was then removed under reduced pressure. The product mixture was dissolved in an acetone-*d*<sub>6</sub> solution of mesitylene (internal standard, 0.50 M, 1.00 mL) to determine the conversion to the carbazole **19** by <sup>1</sup>H NMR



spectroscopy. The results obtained are summarised in **Figure 6.11** (Chapter 6).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, acetone- $d_6$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 10.32 (*br s*, 1 H, NH), 8.12 (*apparent ddt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2 H, H<sup>3</sup>), 7.52 (*apparent dt*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 7.39 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2 H, H<sup>5</sup>), 7.19 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2 H, H<sup>4</sup>).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 8.09 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, H<sup>3</sup>), 8.05 (*br s*, 1 H, NH), 7.44–7.42 (*m*, 4 H, H<sub>ar</sub>), 7.27–7.22 (*m*, 2 H, H<sub>ar</sub>).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, dms $o$ - $d_6$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 11.24 (*br s*, 1 H, NH), 8.10 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2 H, H<sup>3</sup>), 7.48 (*apparent dt*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 7.37 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2 H, H<sup>5</sup>), 7.15 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2 H, H<sup>4</sup>).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, acetone- $d_6$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 142.0 (*s*, C<sup>1</sup>), 127.4 (*s*, CH<sup>5</sup>), 124.9 (*s*, C<sup>2</sup>), 121.9 (*s*, CH<sup>3</sup>), 120.6 (*s*, CH<sup>4</sup>), 112.7 (*s*, CH<sup>6</sup>).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 139.4 (*s*, C<sup>1</sup>), 125.8 (*s*, CH<sup>5</sup>), 123.3 (*s*, C<sup>2</sup>), 120.3 (*s*, CH<sup>3</sup>), 119.4 (*s*, CH<sup>4</sup>), 110.6 (*s*, CH<sup>6</sup>). MS-EI, *m/z*: 167 (calcd. 167.1) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>. *R*<sub>f</sub> 0.15 (100:10 hexane:dichloromethane). *R*<sub>t</sub> (min) 10.62. Anal. Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N (*M*<sub>r</sub> 167.21): C 86.198%, H 5.425%, N 8.377%.

**Synthesis of 9-methyl-9H-carbazole (20):** In a glovebox, Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.0056 g, 0.025 mmol, 5 mol%), pivalic acid (0.0153 g, 0.150 mmol, 30 mol%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.2073 g, 1.500 mmol, 3 equiv.), and the appropriate ligand (0.025 mmol, 5 mol%) were suspended in DMA (4 mL). The bromo-substituted aniline **18**



(0.1310 g, 0.500 mmol) was then added as a solution in DMA (1 mL). The reaction was then heated at 100°C for 18 h, allowed to cool, and quenched by addition of a solution of hydrochloric acid (2 M, 5 mL). When effervescence was not longer observed, the crude was extracted with ethyl acetate (4 × 10 mL), and the combined organic phases were washed with de-ionised water (2 × 5 mL). The resulting solution was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered through a pad of celite and washed through with ethyl acetate (150 mL). The solvent was then removed under reduced pressure. The conversion to the *N*-methylated carbazole **20** was determined by  $^1\text{H}$  NMR analysis using a prepared solution of 1,3,5-trimethoxybenzene internal standard in  $\text{CDCl}_3$  (0.50 M, 1.00 mL). The results obtained are summarised in **Figure 6.11** (Chapter 6).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 8.11 (*apparent dt*,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 2 H, H<sup>3</sup>), 7.49 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2 H, H<sup>5</sup>), 7.41 (*d*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 7.24 (*ddd*,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2 H, H<sup>4</sup>), 3.87 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub><sup>7</sup>).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K),  $\delta$  (ppm): 141.0 (*s*, C<sup>1</sup>), 125.6 (*s*, CH<sup>5</sup>), 122.7 (*s*, C<sup>2</sup>), 120.3 (*s*, CH<sup>3</sup>), 118.8 (*s*, CH<sup>4</sup>), 108.4 (*s*, CH<sup>6</sup>), 29.0 (*s*, CH<sub>3</sub><sup>7</sup>). MS-EI, *m/z*: 181 (calcd. 181.1) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>. *R*<sub>f</sub> 0.28 (100:5 hexane:ethyl acetate), *R*<sub>f</sub> 0.31 (hexane). *R*<sub>t</sub> (min) 10.53. Anal. Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N (*M*<sub>r</sub> 181.23): C 86.154%, H 6.118%, N 7.729%.

## Tghgt gpegu'

- [1] D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5<sup>th</sup> ed., Butterworth-Heinemann: Oxford (UK), **4224**.
- [2] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, and F. J. Timmers, *Organometallics*, **3**; **8**, 15 (5), 1518–1520.
- [3] M. B. Murphy-Jolly, L. C. Lewis, and A. J. M. Caffyn, *Chem. Commun.*, **4227**, (35), 4479–4480.
- [4] E. J. Velazco, A. J. M. Caffyn, X. F. Le Goff, and L. Ricard, *Organometallics*, **422**: , 27 (11), 2402–2404.
- [5] R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, R. M. Frost, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, and R. M. López-Nicolás, *Dalton Trans.*, **4227**, (16), 2774–2779.
- [6] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, and J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.*, **4226**, 10 (16), 4073–4079.
- [7] J. Albert, M. Cadena, and J. Granell, *J. Chem. Educ.*, **4225**, 80 (7), 801–802.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXS. A Program for Automatic Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **3**; **9**.
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXS97. A Computer Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **3**; **9**.
- [10] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **3**; **:**, 111 (23), 8551–8566.
- [11] J. Y. Shim and J. P. Bowen, *J. Comput. Chem.*, **3**; **:**, 19 (12), 1370–1386.
- [12] *Quantum Cache, Version 7.5.0.85*, Fujitsu Limited: Sunnyvale (USA), **4228**.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. González, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc.*, Wallingford, CT (USA), **4226**.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **3**; **5**, 98 (7), 5648–5652.
- [15] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **3**; **:**, 37 (2), 785–789.
- [16] W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **3**; **7**, 82 (1), 284–298.
- [17] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **3**; **7**, 82 (1), 299–310.
- [18] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **3**; **94**, 56 (5), 2257–2261.
- [19] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, **3**; **95**, 28 (3), 213–222.
- [20] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, **4229**, 13 (12), 1173–1213.

- [21] J. J. P. Stewart, *MOPAC2009*, Version 11.052W, Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs (USA), **2008**.
- [22] A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, (5), 799–805.
- [23] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, and G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208 (3–4), 237–240.
- [24] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, **2003**, 24 (6), 669–796.
- [25] N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Rodríguez, and J. M. Vila, *Polyhedron*, **2009**, 28 (16), 3607–3613.
- [26] J. H. Billman, J. Y. C. Ho, and L. R. Caswell, *J. Org. Chem.*, **1957**, 22 (5), 538–539.
- [27] C. Ünaleroğlu, B. Temelli, and T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 570 (1–3), 91–95.
- [28] R. M. Ceder, G. Muller, M. Ordinas, M. A. Maestro, J. Mahía, M. Font-Bardia, and X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, (7), 977–985.

## **APÉNDICE A**

---

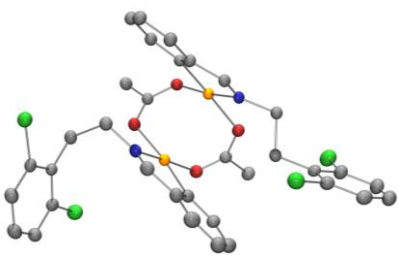
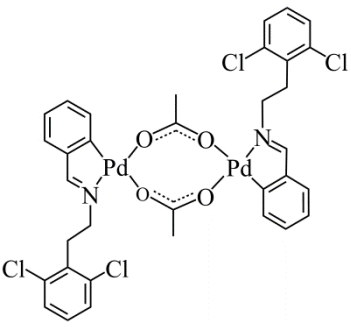
*Datos cristalográficos*

**APPENDIX A**

*Crystallographic data*

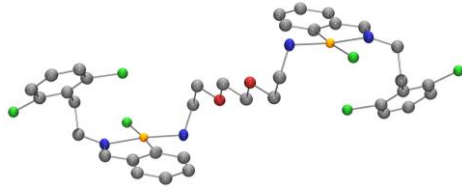
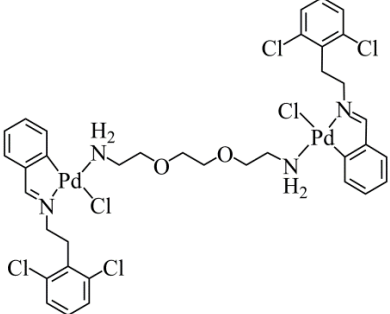


**Tabla A.1.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **1a**.

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
|  |  |  |  |
| Fórmula   |  | $C_{34}H_{30}Cl_4N_2O_4Pd_2$   |  |
| Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )   |  | 885,20   |  |
| Temperatura (K)   |  | 203 (2)  |  |
| Tamaño del cristal ( $mm \times mm \times mm$ )                                   |  | $0,15 \times 0,09 \times 0,08$   |  |
| Longitud de onda ( $\text{Å}$ )   |  | 0,71073  |  |
| Sistema cristalino  |  | Triclinico   |  |
| Grupo espacial  |  | $P\bar{1}$   |  |
| Parámetros de la celda unidad   |  |  |  |
| $a$ ( $\text{Å}$ )  |  | 8,950 (4)  |  |
| $b$ ( $\text{Å}$ )  |  | 12,202 (4)   |  |
| $c$ ( $\text{Å}$ )  |  | 17,117 (5)   |  |
| $\alpha$ ( $^\circ$ )   |  | 71,41 (2)  |  |
| $\beta$ ( $^\circ$ )  |  | 82,22 (2)  |  |
| $\gamma$ ( $^\circ$ )   |  | 83,22 (2)  |  |
| Volumen ( $\text{Å}^3$ )  |  | 1749,9 (11)  |  |
| $Z$   |  | 2  |  |
| Densidad calculada ( $g \cdot cm^{-3}$ )  |  | 1,680  |  |
| Coefficiente de absorción ( $mm^{-1}$ )   |  | 1,373  |  |
| $F_{000}$   |  | 880  |  |
| Rango de $\theta$ ( $^\circ$ )  |  | 2,51–31,62   |  |
| Intervalo de los índices de Miller  |  | $-11 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 23$                         |  |
| Número de reflexiones medidas   |  | 7898   |  |
| Número de reflexiones independientes  |  | 7898 [ $R_{int} = 0,0557$ ]  |  |
| Compleción hasta $\theta = 25,00^\circ$ (%)                                       |  | 87,3   |  |
| Corrección de absorción   |  | Empírica   |  |
| Transmisión máxima y mínima   |  | 0,87 y 0,84  |  |
| Método de refinamiento  |  | Mínimos cuadrados de matriz completa en $F^2$                                      |  |
| Datos/restricciones/parámetros  |  | 7898/1/416   |  |
| Calidad del ajuste sobre $F^2$  |  | 1,132  |  |
| Índices $R$ finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]  |  | $R_1 = 0,0444; wR_2 = 0,1414$  |  |
| Índices $R$ (todos los datos)   |  | $R_1 = 0,0508; wR_2 = 0,1444$  |  |
| Altura máxima y mínima de pico ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )                        |  | 1,108 y $-0,884$   |  |

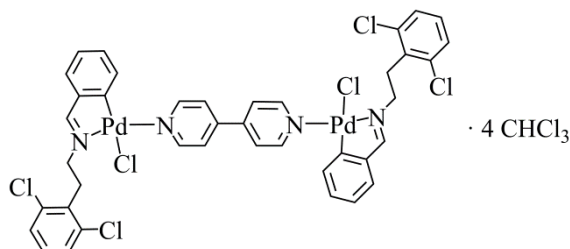
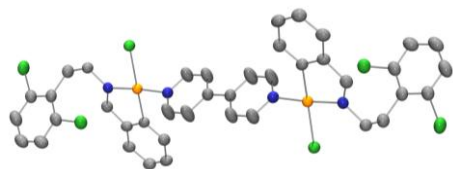
$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0688P)^2 + 3,3096P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.2.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **1g**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

|  |  |                                     |
|--|--|-------------------------------------|
|   |  | · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| Fórmula  | C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |                                     |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )  | 1156,07  |                                     |
| Temperatura (K)  | 293 (2)  |                                     |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)  | 0,09 × 0,08 × 0,08   |                                     |
| Longitud de onda (Å)   | 0,71073  |                                     |
| Sistema cristalino   | Triclínico   |                                     |
| Grupo espacial   | P $\bar{1}$  |                                     |
| Parámetros de la celda unidad  |  |                                     |
| <i>a</i> (Å)   | 9,865 (8)  |                                     |
| <i>b</i> (Å)   | 11,733 (7)   |                                     |
| <i>c</i> (Å)   | 12,634 (6)   |                                     |
| α (°)  | 117,09 (4)   |                                     |
| β (°)  | 99,95 (4)  |                                     |
| γ (°)  | 103,75 (5)   |                                     |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )  | 1196,0 (16)  |                                     |
| Z  | 1  |                                     |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )   | 1,605  |                                     |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )  | 1,347  |                                     |
| <i>F</i> <sub>000</sub>  | 578  |                                     |
| Rango de θ (°)   | 2,89–32,38   |                                     |
| Intervalo de los índices de Miller   | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18  |                                     |
| Número de reflexiones medidas  | 13416  |                                     |
| Número de reflexiones independientes   | 7132 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0707]   |                                     |
| Compleción hasta θ = 25,00° (%)  | 93,7   |                                     |
| Corrección de absorción  | Empírica   |                                     |
| Transmisión máxima y mínima  | 0,91 y 0,89  |                                     |
| Método de refinamiento   | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |                                     |
| Datos/restricciones/parámetros   | 7132/13/271  |                                     |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>   | 1,316  |                                     |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0741; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1572  |                                     |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0811; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1605  |                                     |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )  | 1,316 y -0,770   |                                     |

$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0484P)^2 + 3,0894P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

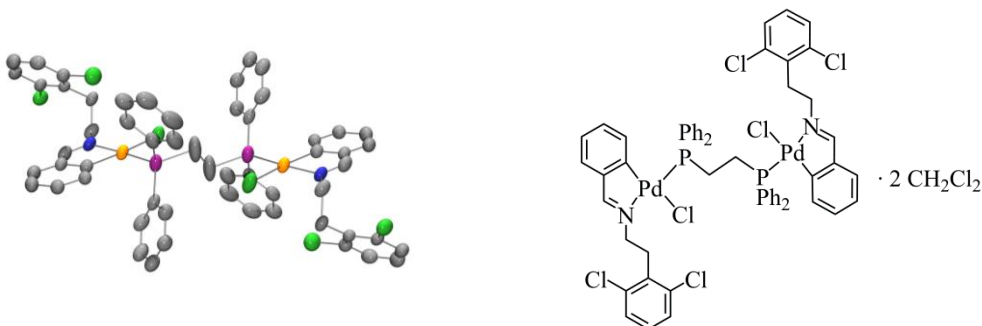
**Tabla A.3.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **1i**·4(CHCl<sub>3</sub>).



|   |   |
|---|---|
| Fórmula   | C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> ·4(CHCl <sub>3</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1471,67   |
| Temperatura (K)                                       | 293 (2)   |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,09 × 0,08 × 0,07  |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073   |
| Sistema cristalino                                    | Triclinico  |
| Grupo espacial  | <i>P</i> $\bar{1}$  |
| Parámetros de la celda unidad                         |   |
| <i>a</i> (Å)  | 10,690 (7)  |
| <i>b</i> (Å)  | 10,971 (4)  |
| <i>c</i> (Å)  | 14,073 (7)  |
| <i>α</i> (°)  | 97,06 (4)   |
| <i>β</i> (°)  | 109,40 (3)  |
| <i>γ</i> (°)  | 104,52 (3)  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 1468,1 (13)   |
| <i>Z</i>  | 1   |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,665   |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,467   |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 726   |
| Rango de <i>θ</i> (°)                                 | 2,67–32,41  |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17   |
| Número de reflexiones medidas                         | 15981   |
| Número de reflexiones independientes                  | 8639 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0320]  |
| Compleción hasta <i>θ</i> = 25,00° (%)                | 93,5  |
| Corrección de absorción                               | Empírica  |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,86 y 0,84   |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>   |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 8639/4/325  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 0,870   |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0399; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0746                                       |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0858; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0822                                       |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,381 y -0,422  |

$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0276P)^2]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

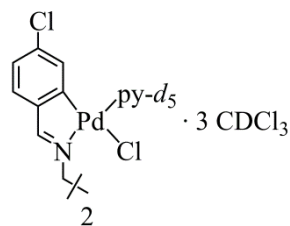
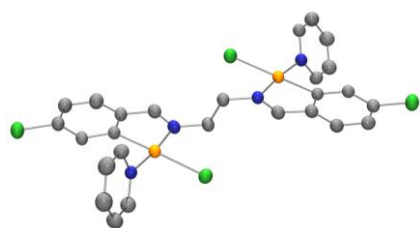


**Tabla A.4.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **1j**·2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).


|   |  |
|---|--|
| Fórmula   | C <sub>56</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1406,26  |
| Temperatura (K)                                       | 293 (2)  |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,20 × 0,10 × 0,09   |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073  |
| Sistema cristalino                                    | Triclínico   |
| Grupo espacial  | <i>P</i> $\bar{1}$   |
| Parámetros de la celda unidad                         |  |
| <i>a</i> (Å)  | 10,795 (6)   |
| <i>b</i> (Å)  | 11,908 (5)   |
| <i>c</i> (Å)  | 14,377 (6)   |
| α (°)   | 68,62 (4)  |
| β (°)   | 68,40 (3)  |
| γ (°)   | 65,29 (3)  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 1511,7 (12)  |
| <i>Z</i>  | 1  |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,545  |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,128  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 706  |
| Rango de θ (°)  | 2,79–32,45   |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21  |
| Número de reflexiones medidas                         | 15791  |
| Número de reflexiones independientes                  | 8393 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0496]   |
| Compleción hasta θ = 25,00° (%)                       | 93,6   |
| Corrección de absorción                               | Empírica   |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,89 y 0,87  |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 8393/5/286   |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,121  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0744; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1607  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1216; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1824  |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 1,261 y -0,776   |

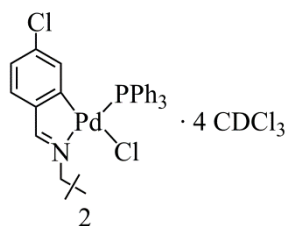
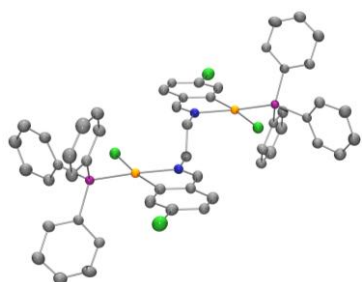
$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0483P)^2 + 2,7466P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.5.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>).



|   |   |
|---|---|
| Fórmula   | C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> D <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> ·3(CDCl <sub>3</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1116,26   |
| Temperatura (K)                                       | 293 (2)   |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,20 × 0,10 × 0,10  |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073   |
| Sistema cristalino                                    | Monoclínico   |
| Grupo espacial  | Cc  |
| Parámetros de la celda unidad                         |   |
| <i>a</i> (Å)  | 11,279 (5)  |
| <i>b</i> (Å)  | 17,485 (5)  |
| <i>c</i> (Å)  | 20,611 (7)  |
| <i>α</i> (°)  | 90,00   |
| <i>β</i> (°)  | 92,57 (2)   |
| <i>γ</i> (°)  | 90,00   |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 4061 (3)  |
| <i>Z</i>  | 4   |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,821   |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,769   |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 2160  |
| Rango de <i>θ</i> (°)                                 | 2,87–32,16  |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28   |
| Número de reflexiones medidas                         | 15482   |
| Número de reflexiones independientes                  | 8830 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0369]  |
| Compleción hasta <i>θ</i> = 25,00° (%)                | 94,5  |
| Corrección de absorción                               | Empírica  |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,85 y 0,83   |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>   |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 8830/29/508   |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,089   |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0339; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0905   |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0365; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0916   |
| Parámetro de configuración absoluta                   | -0,01 (3)   |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,640 y -0,476  |

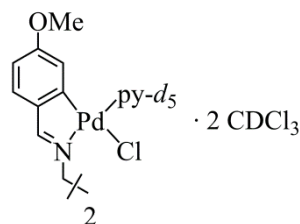
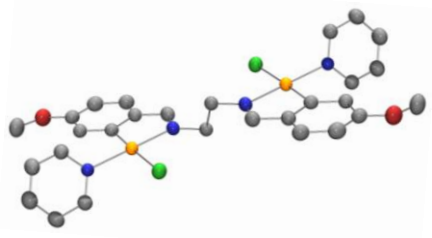
$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0529P)^2 + 1,6171P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.6.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>).


|   |  |
|---|--|
| Fórmula   | C <sub>52</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ·4(CDCl <sub>3</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1592,91  |
| Temperatura (K)                                       | 203 (2)  |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,20 × 0,10 × 0,10   |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073  |
| Sistema cristalino                                    | Triclínico   |
| Grupo espacial  | <i>P</i> $\bar{1}$   |
| Parámetros de la celda unidad                         |  |
| <i>a</i> (Å)  | 10,174 (5)   |
| <i>b</i> (Å)  | 13,126 (6)   |
| <i>c</i> (Å)  | 13,579 (5)   |
| <i>α</i> (°)  | 85,66 (3)  |
| <i>β</i> (°)  | 83,29 (2)  |
| <i>γ</i> (°)  | 67,85 (3)  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 1667,1 (13)  |
| <i>Z</i>  | 1  |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,587  |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,266  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 790  |
| Rango de <i>θ</i> (°)                                 | 2,76–29,99   |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17  |
| Número de reflexiones medidas                         | 12042  |
| Número de reflexiones independientes                  | 7780 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0405]   |
| Compleción hasta <i>θ</i> = 25,00° (%)                | 91,0   |
| Corrección de absorción                               | Empírica   |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,88 y 0,86  |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 7780/17/423  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,257  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0458; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1105  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0465; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1108  |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,759 y -0,559   |

$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2|^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0329P)^2 + 2,9725P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

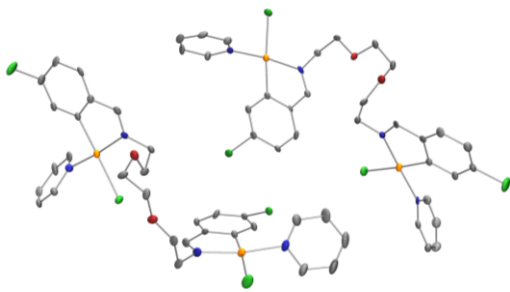
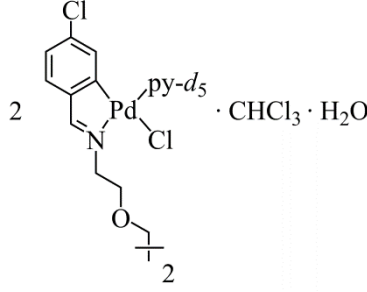
**Tabla A.7.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>).



|   |  |
|---|--|
| Fórmula   | C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> D <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ·2(CDCl <sub>3</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 987,05   |
| Temperatura (K)                                       | 293 (2)  |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,20 × 0,10 × 0,10   |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073  |
| Sistema cristalino                                    | Monoclínico  |
| Grupo espacial  | P2 <sub>1</sub> /c   |
| Parámetros de la celda unidad                         |  |
| <i>a</i> (Å)  | 11,573 (6)   |
| <i>b</i> (Å)  | 8,563 (3)  |
| <i>c</i> (Å)  | 19,512 (8)   |
| <i>α</i> (°)  | 90,00  |
| <i>β</i> (°)  | 104,60 (3)   |
| <i>γ</i> (°)  | 90,00  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 1871,2 (14)  |
| <i>Z</i>  | 2  |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,752  |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,566  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 964  |
| Rango de <i>θ</i> (°)                                 | 2,61–32,41   |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27  |
| Número de reflexiones medidas                         | 19920  |
| Número de reflexiones independientes                  | 5876 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0542]   |
| Compleción hasta <i>θ</i> = 25,00° (%)                | 95,9   |
| Corrección de absorción                               | Empírica   |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,86 y 0,83  |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 5876/24/253  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,175  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0674; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1573  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1075; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1752  |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 1,018 y -0,893   |

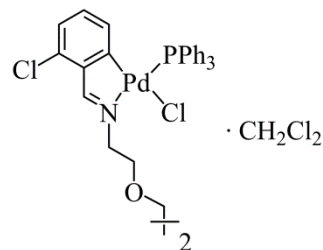
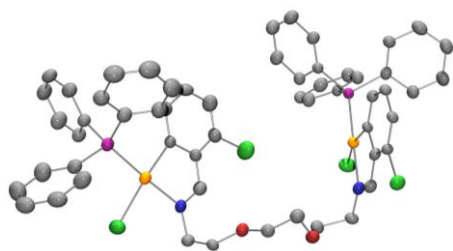
$$\sum w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0658P)^2 + 0,4805P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.8.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina  $(2 \times \mathbf{6d}) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
|  |  |  |  |
| Fórmula   | $2(\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}_2) \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |  |  |
| Peso molecular ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )                               | 1803,86  |  |  |
| Temperatura (K)   | 100 (2)  |  |  |
| Tamaño del cristal ( $\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$ )              | $0,23 \times 0,18 \times 0,02$   |  |  |
| Longitud de onda (Å)  | 0,71073  |  |  |
| Sistema cristalino  | Triclínico   |  |  |
| Grupo espacial  | $P\bar{1}$   |  |  |
| Parámetros de la celda unidad   |  |  |  |
| <i>a</i> (Å)  | 13,617 (3)   |  |  |
| <i>b</i> (Å)  | 13,706 (2)   |  |  |
| <i>c</i> (Å)  | 20,106 (4)   |  |  |
| <i>α</i> (°)  | 81,092 (8)   |  |  |
| <i>β</i> (°)  | 89,454 (10)  |  |  |
| <i>γ</i> (°)  | 81,839 (10)  |  |  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )   | 3669,5 (11)  |  |  |
| <i>Z</i>  | 2  |  |  |
| Densidad calculada ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )                            | 1,631  |  |  |
| Coefficiente de absorción ( $\text{mm}^{-1}$ )                                    | 1,417  |  |  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>   | 1788,0   |  |  |
| Rango de <i>θ</i> (°)   | 1,52–27,46   |  |  |
| Intervalo de los índices de Miller  | $-16 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 25$   |  |  |
| Número de reflexiones medidas   | 57024  |  |  |
| Número de reflexiones independientes  | 16148 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,124]   |  |  |
| Completación hasta <i>θ</i> = 27,46 ° (%)   | 88,6   |  |  |
| Corrección de absorción   | Multi-scan   |  |  |
| Transmisión máxima y mínima   | 0,973 y 0,711  |  |  |
| Método de refinamiento  | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |  |  |
| Datos/restricciones/parámetros  | 16149/1196/771   |  |  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>                                    | 1,002  |  |  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,097; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,228  |  |  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,194; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,291  |  |  |
| Altura máxima y mínima de pico ( $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ )                 | 5,98 y -2,02   |  |  |

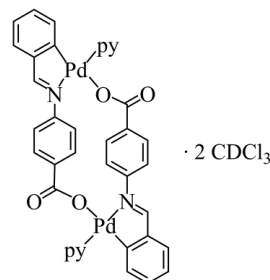
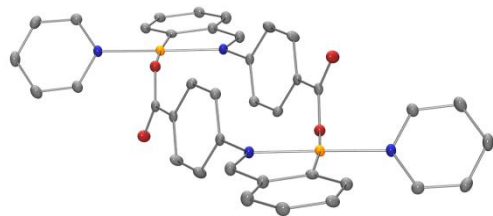
$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,1702P)^2]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.9.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



|   |   |
|---|---|
| Fórmula   | C <sub>56</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1284,45   |
| Temperatura (K)                                       | 293 (2)   |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,20 × 0,10 × 0,10  |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073   |
| Sistema cristalino                                    | Triclinico  |
| Grupo espacial  | <i>P</i> $\bar{1}$  |
| Parámetros de la celda unidad                         |   |
| <i>a</i> (Å)  | 9,6380 (10)   |
| <i>b</i> (Å)  | 10,3200 (10)  |
| <i>c</i> (Å)  | 28,6740 (19)  |
| <i>α</i> (°)  | 94,426 (11)   |
| <i>β</i> (°)  | 98,479 (10)   |
| <i>γ</i> (°)  | 95,210 (10)   |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 2797,3 (4)  |
| <i>Z</i>  | 2   |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,525   |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,030   |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 1296  |
| Rango de <i>θ</i> (°)                                 | 1,44–31,63  |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -42 ≤ <i>l</i> ≤ 7  |
| Número de reflexiones medidas                         | 6032  |
| Número de reflexiones independientes                  | 6032 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0248]  |
| Compleción hasta <i>θ</i> = 25,00° (%)                | 43,8  |
| Corrección de absorción                               | Empírica  |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,5 y 0,5   |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>   |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 6032/5/640  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,053   |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0343; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0969   |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0392; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0995   |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,442 y -0,390  |

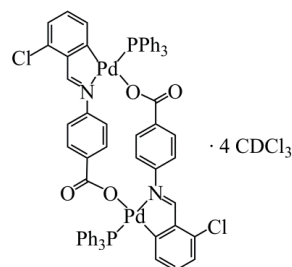
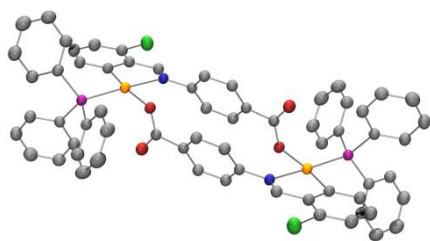
$$\sum w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0548P)^2 + 2,1296P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.10.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **10n**·2(CDCl<sub>3</sub>).


|   |  |
|---|--|
| Fórmula   | C <sub>38</sub> H <sub>18</sub> D <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> ·2(CDCl <sub>3</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1068,32  |
| Temperatura (K)                                       | 100 (2)  |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,16 × 0,10 × 0,07   |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71069  |
| Sistema cristalino                                    | Monoclinico  |
| Grupo espacial  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   |
| Parámetros de la celda unidad                         |  |
| <i>a</i> (Å)  | 12,4786 (6)  |
| <i>b</i> (Å)  | 8,7293 (5)   |
| <i>c</i> (Å)  | 19,0202 (11)   |
| α (°)   | 90,00  |
| β (°)   | 102,347 (3)  |
| γ (°)   | 90,00  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 2023,94 (19)   |
| <i>Z</i>  | 2  |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,733  |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,332  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 1048   |
| Rango de θ (°)  | 1,67–26,01   |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 23  |
| Número de reflexiones medidas                         | 29624  |
| Número de reflexiones independientes                  | 3988 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0452]   |
| Compleción hasta θ = 26,01° (%)                       | 99,9   |
| Corrección de absorción                               | Semiempírica a partir de reflexiones equivalentes  |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,9126 y 0,8152  |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 3988/0/284   |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,052  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0302; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0674  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0443; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0746  |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,962 y -0,897   |

$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0357P)^2 + 2,3916P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

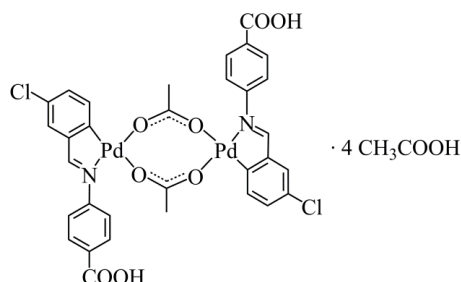
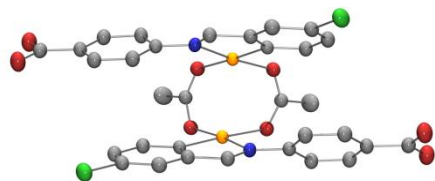
**Tabla A.11.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>).



|   |   |
|---|---|
| Fórmula   | C <sub>64</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ·4(CDCl <sub>3</sub> ) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1734,29   |
| Temperatura (K)                                       | 203 (2)   |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,09 × 0,08 × 0,05  |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073   |
| Sistema cristalino                                    | Triclinico  |
| Grupo espacial  | <i>P</i> $\bar{1}$  |
| Parámetros de la celda unidad                         |   |
| <i>a</i> (Å)  | 10,808 (5)  |
| <i>b</i> (Å)  | 12,773 (3)  |
| <i>c</i> (Å)  | 13,722 (5)  |
| α (°)   | 96,55 (3)   |
| β (°)   | 94,76 (3)   |
| γ (°)   | 106,22 (2)  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 1793,9 (11)   |
| <i>Z</i>  | 1   |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,602   |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 1,116   |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 864   |
| Rango de θ (°)  | 2,62–32,31  |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 18   |
| Número de reflexiones medidas                         | 18764   |
| Número de reflexiones independientes                  | 9654 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0357]  |
| Compleción hasta θ = 25,00° (%)                       | 93,8  |
| Corrección de absorción                               | Empírica  |
| Transmisión máxima y mínima                           | 0,95 y 0,90   |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>   |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 9654/2/425  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,083   |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0448; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1231   |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0534; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1277   |
| Coefficiente de extinción                             | 0,0109 (10)   |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,730 y -0,546  |

$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0674P)^2 + 0,5074P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

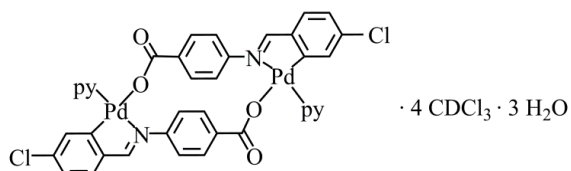
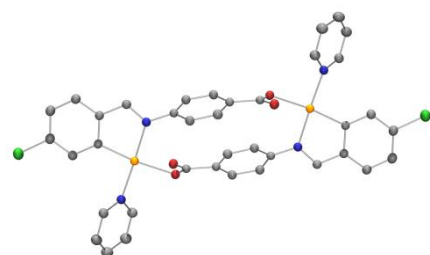


**Tabla A.12.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH).


|   |  |
|---|--|
| Fórmula   | C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> ·4(CH <sub>3</sub> COOH) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 1088,44  |
| Temperatura (K)                                       | 203 (2)  |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,20 × 0,09 × 0,09   |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073  |
| Sistema cristalino                                    | Monoclínico  |
| Grupo espacial  | C2/c   |
| Parámetros de la celda unidad                         |  |
| <i>a</i> (Å)  | 26,150 (12)  |
| <i>b</i> (Å)  | 10,014 (3)   |
| <i>c</i> (Å)  | 17,261 (7)   |
| α (°)   | 90,00  |
| β (°)   | 90,54 (2)  |
| γ (°)   | 90,00  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 4520 (3)   |
| Z   | 4  |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,600  |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 0,984  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 2192   |
| Rango de θ (°)  | 2,82–32,43   |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -39 ≤ <i>h</i> ≤ 39, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23  |
| Número de reflexiones medidas                         | 23566  |
| Número de reflexiones independientes                  | 6394 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0498]   |
| Compleción hasta θ = 25,00° (%)                       | 94,4   |
| Corrección de absorción                               | Ninguna  |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 6394/11/343  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,148  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0356; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0848  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0459; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0895  |
| Coefficiente de extinción                             | 0,00031 (10)   |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,576 y -0,395   |

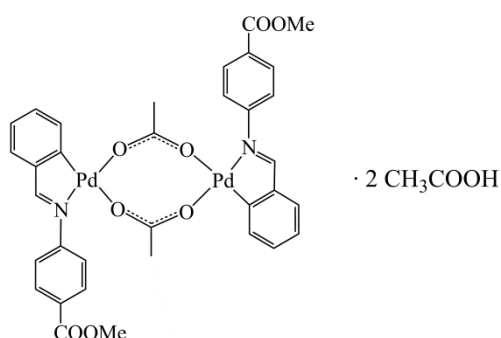
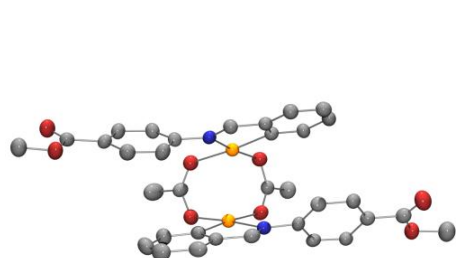
$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0411P)^2 + 1,2034P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.13.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O).



|  |  |
|--|--|
| Fórmula  | $C_{38}H_{16}D_{10}Cl_2N_4O_4Pd_2 \cdot 4(CDCl_3) \cdot 3(H_2O)$ |
| Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )                      | 1432,02  |
| Temperatura (K)  | 203 (2)  |
| Tamaño del cristal ( $mm \times mm \times mm$ )            | $0,18 \times 0,16 \times 0,14$                                   |
| Longitud de onda (Å)                                       | 0,71073  |
| Sistema cristalino   | Monoclínico  |
| Grupo espacial   | $C2/c$   |
| Parámetros de la celda unidad                              |  |
| <i>a</i> (Å)   | 30,086 (10)  |
| <i>b</i> (Å)   | 10,265 (2)   |
| <i>c</i> (Å)   | 18,179 (4)   |
| α (°)  | 90,00  |
| β (°)  | 97,66 (2)  |
| γ (°)  | 90,00  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                                  | 5564 (2)   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| Densidad calculada ( $g \cdot cm^{-3}$ )                   | 1,693  |
| Coefficiente de absorción ( $mm^{-1}$ )                    | 1,368  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                                    | 2808   |
| Rango de θ (°)   | 2,73–31,60   |
| Intervalo de los índices de Miller                         | $-40 \leq h \leq 39, 0 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 25$         |
| Número de reflexiones medidas                              | 7448   |
| Número de reflexiones independientes                       | 7448 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0305]                         |
| Compleción hasta θ = 25,00° (%)                            | 99,6   |
| Corrección de absorción                                    | Empírica   |
| Transmisión máxima y mínima                                | 0,83 y 0,78  |
| Método de refinamiento                                     | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>    |
| Datos/restricciones/parámetros                             | 7448/1/313   |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>             | 1,164  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0403; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1168  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0418; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1180  |
| Coefficiente de extinción                                  | 0,00113 (13)   |
| Altura máxima y mínima de pico ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ) | 0,397 y -0,432   |

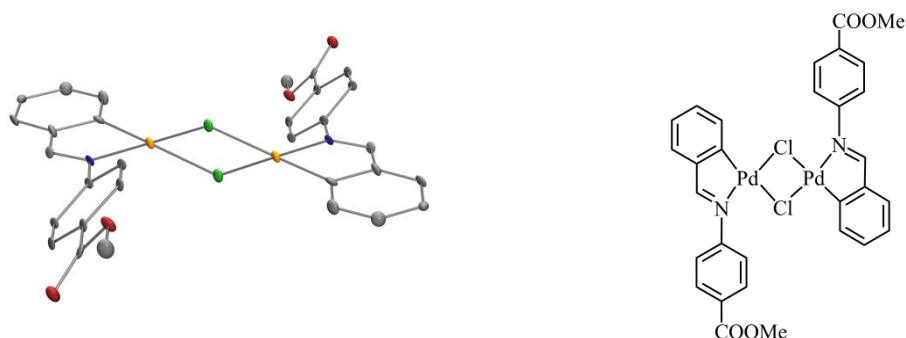
$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0616P)^2 + 6,6461P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.14.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH).


|   |  |
|---|--|
| Fórmula   | C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> ·2(CH <sub>3</sub> COOH) |
| Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )                 | 927,55   |
| Temperatura (K)                                       | 203 (2)  |
| Tamaño del cristal (mm × mm × mm)                     | 0,05 × 0,02 × 0,01   |
| Longitud de onda (Å)                                  | 0,71073  |
| Sistema cristalino                                    | Triclínico   |
| Grupo espacial  | <i>P</i> $\bar{1}$   |
| Parámetros de la celda unidad                         |  |
| <i>a</i> (Å)  | 10,929 (8)   |
| <i>b</i> (Å)  | 11,551 (6)   |
| <i>c</i> (Å)  | 16,749 (7)   |
| <i>α</i> (°)  | 74,80 (4)  |
| <i>β</i> (°)  | 76,88 (3)  |
| <i>γ</i> (°)  | 83,99 (4)  |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             | 1985 (2)   |
| <i>Z</i>  | 2  |
| Densidad calculada (g·cm <sup>-3</sup> )              | 1,549  |
| Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )         | 0,968  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                               | 932  |
| Rango de <i>θ</i> (°)                                 | 2,58–32,45   |
| Intervalo de los índices de Miller                    | -16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25  |
| Número de reflexiones medidas                         | 24412  |
| Número de reflexiones independientes                  | 12727 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0456]  |
| Compleción hasta <i>θ</i> = 25,00° (%)                | 93,6   |
| Corrección de absorción                               | Ninguna  |
| Método de refinamiento                                | Mínimos cuadrados de matriz completa en <i>F</i> <sup>2</sup>  |
| Datos/restricciones/parámetros                        | 12727/2/487  |
| Calidad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>        | 1,040  |
| Índices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0696; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1434  |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1575; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1664  |
| Altura máxima y mínima de pico (e·Å <sup>-3</sup> )   | 0,805 y -0,473   |

$$\Sigma w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0593P)^2]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$

**Tabla A.15.** Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura cristalina **16b**.



|  |  |
|--|--|
| Fórmula  | $C_{30}H_{24}Cl_2N_2O_4Pd_2$                           |
| Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )                      | 760,25   |
| Temperatura (K)  | 100 (2)  |
| Tamaño del cristal ( $mm \times mm \times mm$ )            | $0,09 \times 0,07 \times 0,05$                         |
| Longitud de onda ( $\text{Å}$ )                            | 0,71069  |
| Sistema cristalino   | Ortorrómico  |
| Grupo espacial   | <i>Pccn</i>  |
| Parámetros de la celda unidad                              |  |
| <i>a</i> ( $\text{Å}$ )                                    | 13,9692 (10)   |
| <i>b</i> ( $\text{Å}$ )                                    | 24,5938 (17)   |
| <i>c</i> ( $\text{Å}$ )                                    | 7,8469 (6)   |
| <i>α</i> ( $^\circ$ )                                      | 90,00  |
| <i>β</i> ( $^\circ$ )                                      | 90,00  |
| <i>γ</i> ( $^\circ$ )                                      | 90,00  |
| Volumen ( $\text{Å}^3$ )                                   | 2695,8 (3)   |
| Z  | 4  |
| Densidad calculada ( $g \cdot cm^{-3}$ )                   | 1,873  |
| Coefficiente de absorción ( $mm^{-1}$ )                    | 1,574  |
| $F_{000}$  | 1504   |
| Rango de $\theta$ ( $^\circ$ )                             | 1,68–27,11   |
| Intervalo de los índices de Miller                         | $0 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 31, 0 \leq l \leq 10$ |
| Número de reflexiones medidas                              | 67010  |
| Número de reflexiones independientes                       | 2970 [ $R_{int} = 0,1033$ ]                            |
| Compleción hasta $\theta = 27,11^\circ$ (%)                | 99,9   |
| Corrección de absorción                                    | Semiempírica a partir de reflexiones equivalentes      |
| Transmisión máxima y mínima                                | 0,9255 y 0,8713  |
| Método de refinamiento                                     | Mínimos cuadrados de matriz completa en $F^2$          |
| Datos/restricciones/parámetros                             | 2970/0/158   |
| Calidad del ajuste sobre $F^2$                             | 1,294  |
| Índices <i>R</i> finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]              | $R_1 = 0,0831; wR_2 = 0,2111$                          |
| Índices <i>R</i> (todos los datos)                         | $R_1 = 0,1100; wR_2 = 0,2205$                          |
| Altura máxima y mínima de pico ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ) | 2,325 y -1,810   |

$$\sum w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2, \text{ donde } w = [\sigma^2(I) + (0,0344P)^2 + 108,61P]^{-1} \text{ y } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3.$$



## **APÉNDICE B**

---

*Tablas suplementarias*

**APPENDIX B**

*Supporting tables*



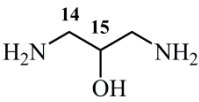
**Tabla B.1.** Desplazamientos químicos de los carbonos C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>6</sup> y CH<sup>7</sup>=N (en ppm) del ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina (**1**) y de sus derivados ciclometalados **1g–1m**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la monoimina libre (**1**) ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                           | $\delta$ (C <sup>1</sup> ) | $\delta$ (C <sup>2</sup> ) | $\delta$ (C <sup>3</sup> ) | $\delta$ (C <sup>6</sup> ) | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N) |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| <b>1</b> <sup>a,b,c</sup> | 128,2 (s) <sup>a</sup>     | 128,5 (s) <sup>a</sup>     | 130,6 (s) <sup>a</sup>     | 136,2 (s) <sup>a</sup>     | 161,7 (s) <sup>a</sup>        |
|                           | 128,7 (s) <sup>b</sup>     | 129,1 (s) <sup>b</sup>     | 131,1 (s) <sup>b</sup>     | 137,0 (s) <sup>b</sup>     | 161,9 (s) <sup>b</sup>        |
|                           | 129,5 (s) <sup>c</sup>     | 129,8 (s) <sup>c</sup>     | 132,3 (s) <sup>c</sup>     | 137,0 (s) <sup>c</sup>     | 164,9 (s) <sup>c</sup>        |
| <b>1g</b> <sup>a</sup>    | 155,9 (s)                  | 130,1 (s)                  | 130,1 (s)                  | 147,0 (s)                  | 174,2 (s)                     |
|                           | [+27,7]                    | [+1,6]                     | [-0,5]                     | [+10,8]                    | [+12,5]                       |
| <b>1h</b> <sup>a,d</sup>  | 155,7 (s)                  | 130,2 (s)                  | 130,3 (s)                  | 146,7 (s)                  | 174,3 (s)                     |
|                           | [+27,5]                    | [+1,7]                     | [-0,3]                     | [+10,5]                    | [+12,6]                       |
| <b>1i</b> <sup>a</sup>    | 158,3 (s)                  | 131,6 (s)                  | 130,4 (s)                  | 146,6 (s)                  | 175,2 (s)                     |
|                           | [+30,1]                    | [+3,1]                     | [-0,2]                     | [+10,4]                    | [+13,5]                       |
| <b>1j</b> <sup>a</sup>    | 158,5 (d) <sup>e</sup>     | 137,6–137,7 (m)            | 129,8–129,9 (m)            | 147,7 (s)                  | 147,7 (s a)                   |
|                           | [+30,3]                    | [+9,2]                     | [-0,8]                     | [+11,5]                    | [+13,0]                       |
| <b>1k</b> <sup>b</sup>    | 158,8 (s)                  | 138,2 (t ap) <sup>g</sup>  | 130,4–130,5 (m)            | 148,6 (s)                  | 175,7 (d) <sup>i</sup>        |
|                           | [+30,2]                    | [+9,1]                     | [-0,6]                     | [+11,6]                    | [+13,8]                       |
| <b>1l</b> <sup>c</sup>    | 159,1 (s)                  | 133,8 (s)                  | 131,5 (s)                  | 148,6 (s)                  | 178,9 (s)                     |
|                           | [+30,0]                    | [+4,0]                     | [-0,8]                     | [+11,6]                    | [+14,0]                       |
| <b>1m</b> <sup>a</sup>    | 166,5 (d) <sup>f</sup>     | 138,0 (dd) <sup>h</sup>    | 131,9–132,09 (m)           | 148,2 (s)                  | 179,8–179,9 (m)               |
|                           | [+38,3]                    | [+9,5]                     | [-1,4]                     | [+12,0]                    | [+18,2]                       |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrado en cloroformo deuterado (101 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrado en diclorometano-*d*<sub>2</sub> (101 MHz, 298 K). <sup>c</sup> Espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrado en metanol-*d*<sub>4</sub> (101 MHz, 298 K). <sup>d</sup> En atmósfera de nitrógeno. <sup>e</sup> Constante de acoplamiento: <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2,3 Hz. <sup>f</sup> Constante de acoplamiento: <sup>2</sup>J<sub>CP,trans C</sub> = 117,0 Hz. <sup>g</sup> Constante de acoplamiento aparente: *J* = 5,2 Hz. <sup>h</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP,trans C</sub> = 9,6 Hz y <sup>3</sup>J<sub>CP,trans N</sub> = 2,2 Hz. <sup>i</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1,8 Hz.

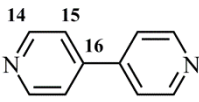


**Tabla B.2.** Desplazamientos químicos seleccionados (en ppm) del ligando 1,3-diaminopropan-2-ol libre y del compuesto ciclotmetalado **1h**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diamina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|   |                     | $\delta$ (NH <sub>2</sub> )                      | $\delta$ (CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> )                          | $\delta$ (CH <sup>15</sup> )    | $\delta$ (OH)               |   |
|---|---------------------|--|--|---------------------------------|-----------------------------|---|
|  | $\delta_{\text{H}}$ | <i>b</i>   | 2,82 ( <i>dd</i> ) <sup>c</sup><br>2,62 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup> | 3,50 ( <i>tt</i> ) <sup>e</sup> | <i>b</i>                    |   |
|   | <i>a</i>            | $\delta_{\text{C}}$                              | –  | 45,3 ( <i>s</i> )               | 72,9 ( <i>s</i> )           | – |
| <b>1h</b> <sup>a</sup>  | $\delta_{\text{H}}$ | 3,39–3,45 ( <i>m</i> )<br>3,27–3,31 ( <i>m</i> ) | 3,12–3,19 ( <i>m</i> ) [+0,34]<br>2,89–2,97 ( <i>m</i> ) [+0,31]   | 4,72 ( <i>s a</i> )<br>[+1,22]  | 5,38 ( <i>s a</i> )         |   |
|   | <i>a</i>            | $\delta_{\text{C}}$                              | –  | 48,6 ( <i>s</i> )<br>[+3,3]     | 70,7 ( <i>s</i> )<br>[–2,2] | – |

<sup>a</sup> Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrados a 298 K en cloroformo deuterado (400 MHz y 101 MHz, respectivamente). <sup>b</sup> No se observa. <sup>c</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12,7 Hz y <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,8 Hz. <sup>d</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12,7 Hz y <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,7 Hz. <sup>e</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,8 Hz.

**Tabla B.3.** Desplazamientos químicos seleccionados (en ppm) del ligando 4,4'-bipiridina libre y del compuesto ciclotmetalado **1i**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la 4,4'-bipiridina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|   |                     | $\delta$ (CH <sup>14</sup> )              | $\delta$ (CH <sup>15</sup> )              | $\delta$ (C <sup>16</sup> )  |                              |
|---|---------------------|---|---|------------------------------|------------------------------|
|  | $\delta_{\text{H}}$ | 8,75 ( <i>dd</i> ) <sup>b</sup>           | 7,54 ( <i>dd</i> ) <sup>b</sup>           | –                            |                              |
|   | <i>a</i>            | $\delta_{\text{C}}$                       | 150,7 ( <i>s</i> )                        | 121,4 ( <i>s</i> )           | 145,5 ( <i>s</i> )           |
| <b>1i</b> <sup>a</sup>  | $\delta_{\text{H}}$ | 9,11 ( <i>d</i> ) <sup>c</sup><br>[+0,36] | 7,72 ( <i>d</i> ) <sup>d</sup><br>[+0,18] | –                            |                              |
|   | <i>a</i>            | $\delta_{\text{C}}$                       | 154,2 ( <i>s</i> )<br>[+3,5]              | 123,0 ( <i>s</i> )<br>[+1,6] | 145,9 ( <i>s</i> )<br>[+0,4] |

<sup>a</sup> Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrados a 298 K en cloroformo deuterado (400 MHz y 101 MHz, respectivamente). <sup>b</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4,5 Hz y <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1,7 Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,5 Hz. <sup>d</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz.

**Tabla B.4.** Desplazamientos químicos seleccionados (en ppm) del ligando 1,2-bis(difenilfosfino)etano libre y de los compuestos ciclometalados **1j** y **1m**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la dppe libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                               |                     |                                     | <b>1j</b>                                   | <b>1m</b>  |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---|--|
|                               | $\delta_{\text{H}}$ | 2,09 ( <i>t ap</i> ) <sup>a,b</sup> | 2,97 ( <i>d</i> ) <sup>a,c</sup><br>[+0,88] | 2,44–2,62 ( <i>m</i> ) <sup>a</sup><br>[+0,44]   |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> –P) | $\delta_{\text{C}}$ | 23,8 ( <i>s</i> ) <sup>a</sup>      | 25,9 ( <i>s a</i> ) <sup>a</sup><br>[+2,1]  | 30,7 ( <i>dd</i> ) [+6,9] <sup>a,d</sup><br>26,9 ( <i>dd</i> ) [+3,1] <sup>a,e</sup>     |
|                               | $\delta_{\text{P}}$ | –13,5 ( <i>s</i> ) <sup>f</sup>     | 38,2 ( <i>s</i> ) <sup>f</sup><br>[+51,7]   | 60,8 ( <i>d</i> ) [+74,1] <sup>f,g,h</sup><br>41,7 ( <i>d</i> ) [+55,0] <sup>f,g,i</sup> |

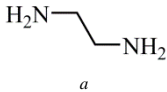
<sup>a</sup> En cloroformo deuterado a 298 K (espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrados a 400 MHz y 101 MHz, respectivamente). <sup>b</sup> Constante de acoplamiento aparente:  $J = 4,0$  Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento:  ${}^2J_{\text{HP}} = 2,1$  Hz. <sup>d</sup> Constantes de acoplamiento:  ${}^1J_{\text{CP}} = 32,2$  Hz y  ${}^2J_{\text{CP}} = 13,3$  Hz. <sup>e</sup> Constantes de acoplamiento:  ${}^1J_{\text{CP}} = 29,7$  Hz y  ${}^2J_{\text{CP}} = 9,3$  Hz. <sup>f</sup> Espectro de RMN de <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} registrado a 298 K en cloroformo (101 MHz). <sup>g</sup> Constante de acoplamiento:  ${}^3J_{\text{PP}} = 25,3$  Hz. <sup>h</sup> Señal atribuible al átomo de fósforo en posición *trans* al nitrógeno. <sup>i</sup> Señal atribuible al átomo de fósforo en posición *trans* al carbono.

**Tabla B.5.** Desplazamientos químicos seleccionados (en ppm) del ligando *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno libre y del compuesto ciclometalado **1k**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en el difosfano libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                 |                     |                                       | <b>1k</b>                                       |
|-----------------|---------------------|---------------------------------------|---|
|                 | $\delta_{\text{H}}$ | 6,72 ( <i>t ap</i> ) <sup>a,b</sup>   | 6,89 ( <i>t ap</i> ) <sup>a,c</sup><br>[+0,17]  |
| $\delta$ (CH=P) | $\delta_{\text{C}}$ | 142,8–143,2 ( <i>m</i> ) <sup>d</sup> | 139,9–140,3 ( <i>m</i> ) <sup>d</sup><br>[–2,9] |
|                 | $\delta_{\text{P}}$ | –8,8 ( <i>s</i> ) <sup>d</sup>        | 34,3 ( <i>s</i> ) <sup>d</sup><br>[+43,1]       |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado a 298 K en cloroformo deuterado (400 MHz). <sup>b</sup> Constante de acoplamiento aparente:  $J = 14,7$  Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento aparente:  $J = 20,9$  Hz. <sup>d</sup> Espectro registrado a 298 K en diclorometano (101 MHz).

**Tabla B.6.** Desplazamientos químicos seleccionados (en ppm) del ligando etilendiamina libre y del compuesto ciclometalado **11**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diamina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                             |                     |  | <b>11</b> <sup>a</sup>                         |
|-----------------------------|---------------------|---|--|
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) | $\delta_{\text{H}}$ | 2,68 (s)  | 2,84–2,87 (m) [+0,18]<br>2,80–2,83 (m) [+0,14] |
|                             | $\delta_{\text{C}}$ | 41,1 (s)  | 47,2 (s) [+6,1]<br>44,8 (s) [+3,7]             |
| $\delta$ (NH <sub>2</sub> ) | $\delta_{\text{H}}$ | <sup>b</sup>  | 4,56 (s a)                                     |

<sup>a</sup> Espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrados a 298 K en metanol-*d*<sub>4</sub> (400 MHz y 101 MHz, respectivamente). <sup>b</sup> No se observa.

**Tabla B.7.** Valores de las relaciones *m/z* de las fragmentaciones más representativas detectadas en los espectros de masas MALDI TOF (+) (DHB) de los complejos *orto*-ciclopaladados **1h**, **1j**, **1k** y **1m**, y en los espectros de masas ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)} de los compuestos **1g**, **1i** y **1l**. Entre paréntesis se indica el valor teórico de cada señal.

|                     | <b>1g</b> <sup>a</sup> | <b>1h</b>        | <b>1i</b> <sup>b</sup> | <b>1j</b>          | <b>1k</b>          | <b>1l</b>        | <b>1m</b> <sup>c</sup> |
|---------------------|------------------------|------------------|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------------|
| $[M - Cl]^+$        | 947,0<br>(947,0)       | –                | 954,9<br>(954,9)       | 1196,8<br>(1197,0) | 1195,2<br>(1195,0) | –                | –                      |
| $[Pd(L)(NN)]^+ d,e$ | –                      | 472,0<br>(472,0) | 538,0<br>(538,0)       | –                  | –                  | 442,0<br>(442,0) | –                      |
| $[Pd(L)(PP)]^+ d,f$ | –                      | –                | –                      | 780,2<br>(780,1)   | 778,2<br>(778,0)   | –                | 780,1<br>(780,1)       |

<sup>a</sup> Fragmentos adicionales:  $[Pd(CH_3CN)_2(L)]^+$ ,  $[Pd(CH_3CN)(L)]^+$  y  $[Pd(L)]^+$ . <sup>b</sup> Otros picos menos significativos:  $[M - Cl + CH_3CN]^+$ ,  $[Pd(CH_3CN)(L)(NN)]^+$  y  $[Pd(CH_3CN)(L)]^+$ . <sup>c</sup> Fragmentos detectados en el espectro MALDI TOF (–):  $[PF_6]^-$  y  $[2 PF_6 + Na]^-$ . <sup>d</sup> Donde L designa el ligando (*E*)-*N*-benciliden-2-(2',6'-diclorofenil)etanamina metalado. <sup>e</sup> NN representa la base de Lewis [*N,N*] pertinente  $[NH_2CH_2(CHOH)CH_2NH_2]$  (para **1h**); 4,4'-bpy (para **1i**) y  $NH_2CH_2CH_2NH_2$  (para **1l**). <sup>f</sup> PP corresponde a la base de Lewis [*P,P*] correspondiente [dppe (para **1j** y **1m**) y *trans*-dppene (para **1k**)].

**Tabla B.8.** Frecuencias seleccionadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros de infrarrojo de las diiminas simétricas **2–9**.

|                       | $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ | $\bar{\nu}(\text{NO}_2)$               | $\bar{\nu}(\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar})$ | $\bar{\nu}(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$        |
|-----------------------|--------------------------------|--|--|---|
| <b>2</b> <sup>a</sup> | 1644                           | –                                      | –  | –   |
| <b>3</b> <sup>a</sup> | 1641                           | –                                      | 1252 <sup>b</sup><br>1021 <sup>c</sup>   | –   |
| <b>4</b> <sup>a</sup> | 1640                           | 1521 <sup>b</sup><br>1342 <sup>c</sup> | –  | –   |
| <b>5</b> <sup>a</sup> | 1635                           | –                                      | –  | –   |
| <b>6</b> <sup>a</sup> | 1650                           | –                                      | –  | 1124 <sup>b</sup><br>1038 <sup>c</sup>        |
| <b>7</b> <sup>a</sup> | 1652                           | –                                      | 1245 <sup>b</sup><br>1034 <sup>c,d</sup> | 1130 <sup>b</sup><br>1034 <sup>c,d</sup>      |
| <b>8</b> <sup>a</sup> | 1646                           | 1517 <sup>b</sup><br>1339 <sup>c</sup> | –  | 1124/1102 <sup>b,e</sup><br>1038 <sup>c</sup> |
| <b>9</b> <sup>f</sup> | 1639                           | –                                      | –  | 1122 <sup>b</sup><br>1049/1036 <sup>c,e</sup> |

<sup>a</sup> Espectro de infrarrojo registrado en pastilla de KBr en el rango 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> Vibración de tensión asimétrica. <sup>c</sup> Vibración de tensión simétrica. <sup>d</sup> Banda solapada. <sup>e</sup> Banda desdoblada. <sup>f</sup> Espectro de infrarrojo registrado en solución de cloroformo en el rango 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla B.9.** Desplazamientos químicos de los protones  $H^2$ ,  $CH^7=N$ ,  $CH_2^8-N$ ,  $CH_2^9-O$  y  $CH_2^{10}-O$  (en ppm) de las diiminas libres de fórmula general  $(ArCH=NX)_2$  {donde  $X = CH_2$  (**2** y **3**) o  $(CH_2)_2OCH_2$  (**6-9**)} y de sus derivados diciclometalados **2c**, **3c**, **6c-9c**, **2d**, **3d**, **6d-9d**, **2f**, **3f** y **6f-9f**.<sup>a</sup> La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diimina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|           | $\delta (H^2)$                              | $\delta (CH^7=N)$                         | $\delta (CH_2^8-N)$                        | $\delta (CH_2^9-O)$                          | $\delta (CH_2^{10}-O)$       |
|-----------|---|---|--|--|------------------------------|
| <b>2</b>  | 7,35 ( <i>d</i> ) <sup>b</sup>              | 8,23 ( <i>s</i> )                         | 3,95 ( <i>s</i> )                          | –  | –                            |
| <b>2c</b> | 6,08 ( <i>d</i> ) <sup>c</sup><br>[–1,27]   | 8,30 ( <i>s</i> )<br>[+0,07]              | 4,05 ( <i>s</i> )<br>[+0,10]               | –  | –                            |
| <b>2d</b> | 6,08 ( <i>d</i> ) <sup>d</sup><br>[–1,27]   | 8,28 ( <i>s</i> )<br>[+0,05]              | 4,37 ( <i>s</i> )<br>[+0,42]               | –  | –                            |
| <b>2f</b> | 6,23 ( <i>dd</i> ) <sup>e</sup><br>[–1,12]  | 8,40 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[+0,17] | 4,42 ( <i>s</i> )<br>[+0,47]               | –  | –                            |
| <b>3</b>  | 6,89 ( <i>d</i> ) <sup>g</sup>              | 8,20 ( <i>s</i> )                         | 3,91 ( <i>s</i> )                          | –  | –                            |
| <b>3c</b> | 5,68 ( <i>d</i> ) <sup>h</sup><br>[–1,21]   | 8,12 ( <i>s</i> )<br>[–0,08]              | 3,97 ( <i>s</i> )<br>[+0,06]               | –  | –                            |
| <b>3d</b> | 5,65 ( <i>d</i> ) <sup>h</sup><br>[–1,24]   | 8,18 ( <i>s</i> )<br>[–0,02]              | 4,29 ( <i>s</i> )<br>[+0,38]               | –  | –                            |
| <b>3f</b> | 5,93 ( <i>dd</i> ) <sup>i</sup><br>[–0,96]  | 8,32 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup><br>[+0,12] | 4,35 ( <i>s</i> )<br>[+0,44]               | –  | –                            |
| <b>6</b>  | 7,36 ( <i>d</i> ) <sup>b</sup>              | 8,23 ( <i>s</i> )                         | 3,75 ( <i>s</i> ) <sup>k</sup>             | 3,75 ( <i>s</i> ) <sup>l</sup>               | 3,62 ( <i>s</i> )            |
| <b>6c</b> | 6,12 ( <i>d</i> ) <sup>c</sup><br>[–1,24]   | 7,87 ( <i>s</i> )<br>[–0,36]              | 3,64–3,65 ( <i>m</i> )<br>[–0,10]          | 3,81 ( <i>t ap</i> ) <sup>m</sup><br>[+0,06] | 3,65 ( <i>s</i> )<br>[+0,03] |
| <b>6d</b> | 6,08 ( <i>d</i> ) <sup>n</sup><br>[–1,28]   | 7,93 ( <i>s</i> )<br>[–0,30]              | 3,92 ( <i>s</i> ) <sup>k</sup><br>[+0,17]  | 3,92 ( <i>s</i> ) <sup>l</sup><br>[+0,17]    | 3,64 ( <i>s</i> )<br>[+0,02] |
| <b>6f</b> | 6,23 ( <i>dd</i> ) <sup>n̄</sup><br>[–0,66] | 8,08 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,15] | 4,03 ( <i>dd</i> ) <sup>o</sup><br>[+0,28] | 3,84–3,86 ( <i>m</i> )<br>[+0,10]            | 3,63 ( <i>s</i> )<br>[+0,01] |
| <b>7</b>  | 6,91 ( <i>d</i> ) <sup>g</sup>              | 8,20 ( <i>s</i> )                         | 3,73–3,75 ( <i>m</i> ) <sup>k</sup>        | 3,73–3,75 ( <i>m</i> ) <sup>l</sup>          | 3,63 ( <i>s</i> )            |

| (cont.)   | $\delta$ (H <sup>2</sup> )          | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)    | $\delta$ (CH <sub>2</sub> <sup>8</sup> -N) | $\delta$ (CH <sub>2</sub> <sup>9</sup> -O) | $\delta$ (CH <sub>2</sub> <sup>10</sup> -O) |
|-----------|-------------------------------------|----------------------------------|--|--|---|
| <b>7c</b> | 5,70 (s)<br>[-1,21]                 | 7,79 (s)<br>[-0,41]              | 3,60 (s a)<br>[-0,14]                      | 3,79 (s a)<br>[+0,05]                      | 3,66 (s)<br>[+0,03]                         |
| <b>7d</b> | 5,66 (d) <sup>c</sup><br>[-1,25]    | 7,85 (s)<br>[-0,35]              | 3,87-3,88 (m) <sup>k</sup><br>[+0,14]      | 3,87-3,88 (m) <sup>l</sup><br>[+0,14]      | 3,64 (s)<br>[+0,01]                         |
| <b>7f</b> | 5,96 (dd) <sup>i</sup><br>[-0,95]   | 8,03 (d) <sup>j</sup><br>[-0,17] | 3,97-4,01 (m)<br>[+0,25]                   | 3,83-3,85 (m)<br>[+0,10]                   | 3,64 (s)<br>[+0,01]                         |
| <b>8</b>  | 8,25 (d) <sup>g</sup>               | 8,36 (s)                         | 3,78-3,84 (m) <sup>k</sup>                 | 3,78-3,84 (m) <sup>l</sup>                 | 3,64 (s)                                    |
| <b>8c</b> | 6,89 (d) <sup>p</sup><br>[-1,36]    | 8,06 (s)<br>[-0,30]              | 3,76-3,78 (m)<br>[-0,04]                   | 3,85-3,87 (m)<br>[+0,05]                   | 3,67 (s)<br>[+0,03]                         |
| <b>8d</b> | 6,94 (d) <sup>q</sup><br>[-1,31]    | 8,11 (s)<br>[-0,25]              | 4,03 (s a)<br>[+0,22]                      | 3,96 (s a)<br>[+0,15]                      | 3,66 (s)<br>[+0,02]                         |
| <b>8f</b> | 7,24 (dd) <sup>r</sup><br>[-1,01]   | 8,25 (d) <sup>s</sup><br>[-0,11] | 4,10-4,14 (m)<br>[+0,31]                   | 3,89-3,91 (m)<br>[+0,09]                   | 3,64 (s)<br>[+0,00]                         |
| <b>9</b>  | 7,25-7,37 (m) <sup>t</sup>          | 8,72 (s)                         | 3,77-3,84 (m) <sup>k</sup>                 | 3,77-3,84 (m) <sup>l</sup>                 | 3,65 (s)                                    |
| <b>9c</b> | 6,05 (dd) <sup>u</sup><br>[-1,26]   | 8,28 (s)<br>[-0,44]              | 3,68 (s a)<br>[-0,12]                      | 3,83 (s a)<br>[+0,02]                      | 3,69 (s)<br>[+0,04]                         |
| <b>9d</b> | 6,00 (d) <sup>v</sup><br>[-1,31]    | 8,29 (s)<br>[-0,43]              | 3,93 (s) <sup>k</sup><br>[+0,12]           | 3,93 (s) <sup>l</sup><br>[+0,12]           | 3,68 (s)<br>[+0,03]                         |
| <b>9f</b> | 6,26 (t ap) <sup>w</sup><br>[-1,05] | 8,61 (d) <sup>x</sup><br>[-0,11] | 4,05-4,10 (m)<br>[+0,26]                   | 3,86 (m)<br>[+0,05]                        | 3,69 (s)<br>[+0,04]                         |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en cloroformo deuterado (400 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>d</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,0 Hz. <sup>e</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz. <sup>f</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 8,0 Hz. <sup>g</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz. <sup>h</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz. <sup>i</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6,4 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,3 Hz. <sup>j</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 8,2 Hz. <sup>k</sup> Señal solapada con la absorción de los protones CH<sub>2</sub><sup>9</sup>-O. <sup>l</sup> Señal solapada con la absorción de los protones CH<sub>2</sub><sup>8</sup>-N. <sup>m</sup> Cuya constante de acoplamiento aparente es del orden de 4-5 Hz. <sup>n</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,4 Hz. <sup>o</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>p</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,9 Hz y <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4,4 Hz. <sup>q</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,1 Hz. <sup>r</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,1 Hz. <sup>s</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7,9 Hz. <sup>t</sup> Señal solapada con la absorción de los protones H<sup>3</sup> y H<sup>4</sup>. <sup>u</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,7 Hz. <sup>v</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz. <sup>w</sup> Constante de acoplamiento: J = 6,8 Hz. <sup>x</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 8,6 Hz.

**Tabla B.10.** Desplazamientos químicos de los protones H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup> (en ppm) de las diiminas **2**, **3** y **6–9**, así como de sus derivados diciclotmetalados **2c**, **3c**, **6c–9c**, **2d**, **3d**, **6d–9d**, **2f**, **3f** y **6f–9f**.<sup>a</sup> La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diimina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|           | $\delta$ (H <sup>1</sup> )     | $\delta$ (H <sup>2</sup> )                 | $\delta$ (H <sup>3</sup> ) | $\delta$ (H <sup>4</sup> )                              | $\delta$ (H <sup>5</sup> )                             |
|-----------|--------------------------------|--|----------------------------|---|--|
| <b>2</b>  | 7,62 ( <i>d</i> ) <sup>b</sup> | 7,35 ( <i>d</i> ) <sup>b</sup>             | –                          | –   | –  |
| <b>2c</b> | –                              | 6,08 ( <i>d</i> ) <sup>c</sup><br>[–1,27]  | –                          | 6,96 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup><br>[–0,39] <sup>e</sup> | 7,15 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,47] <sup>g</sup> |
| <b>2d</b> | –                              | 6,08 ( <i>d</i> ) <sup>h</sup><br>[–1,27]  | –                          | 7,04 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup><br>[–0,31] <sup>e</sup> | 7,22 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,40] <sup>g</sup> |
| <b>2f</b> | –                              | 6,23 ( <i>dd</i> ) <sup>i</sup><br>[–1,12] | –                          | 6,84 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup><br>[–0,51] <sup>e</sup> | 7,09 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,53] <sup>g</sup> |
| <b>3</b>  | 7,63 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup> | 6,89 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup>             | –                          | –   | –  |
| <b>3c</b> | –                              | 5,68 ( <i>d</i> ) <sup>k</sup><br>[–1,21]  | –                          | 6,45 ( <i>dd</i> ) <sup>l</sup><br>[–0,44] <sup>e</sup> | 7,17 ( <i>d</i> ) <sup>m</sup><br>[–0,46] <sup>g</sup> |
| <b>3d</b> | –                              | 5,65 ( <i>d</i> ) <sup>k</sup><br>[–1,24]  | –                          | 6,52 ( <i>dd</i> ) <sup>l</sup><br>[–0,37] <sup>e</sup> | 7,24 ( <i>d</i> ) <sup>m</sup><br>[–0,39] <sup>g</sup> |
| <b>3f</b> | –                              | 5,93 ( <i>dd</i> ) <sup>n</sup><br>[–0,96] | –                          | 6,37 ( <i>dd</i> ) <sup>ñ</sup><br>[–0,52] <sup>e</sup> | 7,12 ( <i>d</i> ) <sup>m</sup><br>[–0,51] <sup>g</sup> |
| <b>6</b>  | 7,65 ( <i>d</i> ) <sup>b</sup> | 7,36 ( <i>d</i> ) <sup>b</sup>             | –                          | –   | –  |
| <b>6c</b> | –                              | 6,12 ( <i>d</i> ) <sup>c</sup><br>[–1,24]  | –                          | 7,00 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup><br>[–0,36] <sup>e</sup> | 7,21 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,44] <sup>g</sup> |
| <b>6d</b> | –                              | 6,08 ( <i>d</i> ) <sup>o</sup><br>[–1,28]  | –                          | 7,04 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup><br>[–0,32] <sup>e</sup> | 7,28 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,37] <sup>g</sup> |
| <b>6f</b> | –                              | 6,23 ( <i>dd</i> ) <sup>p</sup><br>[–1,13] | –                          | 6,83 ( <i>dd</i> ) <sup>d</sup><br>[–0,53] <sup>e</sup> | 7,17 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,48] <sup>g</sup> |
| <b>7</b>  | 7,66 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup> | 6,91 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup>             | –                          | –   | –  |

| (cont.)   | $\delta$ (H <sup>1</sup> )      | $\delta$ (H <sup>2</sup> )                    | $\delta$ (H <sup>3</sup> )                 | $\delta$ (H <sup>4</sup> )                                  | $\delta$ (H <sup>5</sup> )                                  |
|-----------|---------------------------------|---|--|---|---|
| <b>7c</b> | –                               | 5,70 ( <i>s</i> )<br>[–1,21]                  | –  | 6,49 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,42] <sup>e</sup>      | 7,23 ( <i>d</i> ) <sup>q</sup><br>[–0,43] <sup>g</sup>      |
| <b>7d</b> | –                               | 5,66 ( <i>d</i> ) <sup>c</sup><br>[–1,25]     | –  | 6,54 ( <i>dd</i> ) <sup>r</sup><br>[–0,37] <sup>e</sup>     | 7,32 ( <i>d</i> ) <sup>q</sup><br>[–0,34] <sup>g</sup>      |
| <b>7f</b> | –                               | 5,96 ( <i>dd</i> ) <sup>n</sup><br>[–0,95]    | –  | 6,38 ( <i>dd</i> ) <sup>l</sup><br>[–0,53] <sup>e</sup>     | 7,19 ( <i>d</i> ) <sup>m</sup><br>[–0,47] <sup>g</sup>      |
| <b>8</b>  | 7,89 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup>  | 8,25 ( <i>d</i> ) <sup>j</sup>                | –  | –   | –   |
| <b>8c</b> | –                               | 6,89 ( <i>d</i> ) <sup>s</sup><br>[–1,36]     | –  | 7,91 ( <i>dd</i> ) <sup>t</sup><br>[–0,34] <sup>e</sup>     | 7,50 ( <i>d</i> ) <sup>q</sup><br>[–0,39] <sup>g</sup>      |
| <b>8d</b> | –                               | 6,94 ( <i>d</i> ) <sup>u</sup><br>[–1,31]     | –  | 7,91 ( <i>dd</i> ) <sup>t</sup><br>[–0,34] <sup>e</sup>     | 7,54 ( <i>d</i> ) <sup>q</sup><br>[–0,35] <sup>g</sup>      |
| <b>8f</b> | –                               | 7,24 ( <i>dd</i> ) <sup>v</sup><br>[–1,01]    | –  | 7,68–7,74 ( <i>m</i> ) <sup>w</sup><br>[–0,54] <sup>e</sup> | 7,36–7,47 ( <i>m</i> ) <sup>x</sup><br>[–0,48] <sup>g</sup> |
| <b>9</b>  | 8,01 ( <i>dd</i> ) <sup>y</sup> | 7,25–7,37 ( <i>m</i> ) <sup>z</sup>           | 7,25–7,37 ( <i>m</i> ) <sup>z</sup>        | 7,25–7,37 ( <i>m</i> ) <sup>z</sup>                         | –   |
| <b>9c</b> | –                               | 6,05 ( <i>dd</i> ) <sup>a'</sup><br>[–1,26]   | 6,82 ( <i>t</i> ) <sup>b'</sup><br>[–0,49] | 6,94 ( <i>dd</i> ) <sup>c'</sup><br>[–0,37]                 | –   |
| <b>9d</b> | –                               | 6,00 ( <i>d</i> ) <sup>d'</sup><br>[–1,31]    | 6,85 ( <i>t</i> ) <sup>b'</sup><br>[–0,46] | 6,98 ( <i>d</i> ) <sup>e'</sup><br>[–0,33]                  | –   |
| <b>9f</b> | –                               | 6,26 ( <i>t ap</i> ) <sup>f'</sup><br>[–1,05] | 6,43 ( <i>t</i> ) <sup>b'</sup><br>[–0,88] | 6,81 ( <i>d</i> ) <sup>f</sup><br>[–0,50]                   | –   |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en cloroformo deuterado (400 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz. <sup>c</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>d</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>e</sup> El valor  $\Delta\delta$  corresponde a la diferencia entre  $\delta$  (H<sup>4</sup>)<sub>complejo</sub> y  $\delta$  (H<sup>2</sup>)<sub>ligando</sub>. <sup>f</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz. <sup>g</sup> El valor  $\Delta\delta$  corresponde a la diferencia entre  $\delta$  (H<sup>5</sup>)<sub>complejo</sub> y  $\delta$  (H<sup>1</sup>)<sub>ligando</sub>. <sup>h</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,0 Hz. <sup>i</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz. <sup>j</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz. <sup>k</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz. <sup>l</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,3 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz. <sup>m</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,3 Hz. <sup>n</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6,4 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,3 Hz. <sup>o</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,3 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,3 Hz. <sup>p</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1,4 Hz. <sup>q</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>r</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz. <sup>s</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,3 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,1 Hz. <sup>t</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,1 Hz. <sup>u</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,2 Hz. <sup>v</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz. <sup>w</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,1 Hz. <sup>x</sup> Señal solapada con la absorción de los protones *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. <sup>y</sup> Señal solapada con la absorción de los protones *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. <sup>z</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz. <sup>aa'</sup> Las absorciones de los protones H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup> y H<sup>4</sup> se encuentran solapadas. <sup>aa'</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,7 Hz. <sup>bb'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz. <sup>cc'</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,8 Hz. <sup>dd'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz. <sup>ee'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,9 Hz. <sup>ff'</sup> Constante de acoplamiento aparente: *J* = 6,8 Hz.



**Tabla B.11.** Desplazamientos químicos de fósforo-31 y de los átomos de carbono C<sup>1</sup>, CH<sup>7</sup>=N y del grupo CH<sub>3</sub>-COO (en ppm) de las diiminas **2**, **3** y **6-9**, así como de sus derivados diciclotometalados **2c**, **3c**, **6c-9c**, **2d**, **3d**, **6d-9d**, **2f**, **3f** y **6f-9f**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diimina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                         | $\delta$ (C <sup>1</sup> ) | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)     | $\delta$ (CH <sub>3</sub> -COO) | $\delta$ (CH <sub>3</sub> -COO) | $\delta$ ( <sup>31</sup> P) |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| <b>2<sup>a</sup></b>    | 129,2 (s)                  | 161,3 (s)                         | –                               | –                               | –                           |
| <b>2c<sup>a</sup></b>   | 157,7 (s)<br>[+28,5]       | 177,9 (s)<br>[+16,6]              | 178,2 (s)                       | 24,8 (s)                        | –                           |
| <b>2d<sup>a</sup></b>   | 159,4 (s)<br>[+30,2]       | 177,9 (s)<br>[+16,6]              | –                               | –                               | –                           |
| <b>2f<sup>a,b</sup></b> | 159,5 (s)<br>[+30,3]       | 177,6 (d) <sup>c</sup><br>[+16,3] | –                               | –                               | 40,5 (s)                    |
| <b>3<sup>a</sup></b>    | 129,6 (s)                  | 161,9 (s)                         | –                               | –                               | –                           |
| <b>3c<sup>a</sup></b>   | 158,4 (s)<br>[+28,8]       | 177,0 (s)<br>[+15,1]              | 177,9 (s)                       | 24,8 (s)                        | –                           |
| <b>3d<sup>a</sup></b>   | 159,9 (s)<br>[+30,3]       | 177,2 (s)<br>[+15,3]              | –                               | –                               | –                           |
| <b>3f<sup>a,b</sup></b> | 160,7 (s)<br>[+31,1]       | 177,3 (d) <sup>d</sup><br>[+15,4] | –                               | –                               | 41,9 (s)                    |
| <b>6<sup>a</sup></b>    | 129,5 (s)                  | 161,5 (s)                         | –                               | –                               | –                           |
| <b>6c<sup>a</sup></b>   | 157,9 (s)<br>[+28,4]       | 175,8 (s)<br>[+14,3]              | 177,8 (s)                       | 24,6 (s)                        | –                           |
| <b>6d<sup>a</sup></b>   | 159,3 (s)<br>[+29,8]       | 176,5 (s)<br>[+15,0]              | –                               | –                               | –                           |
| <b>6f<sup>a,b</sup></b> | 159,5 (s)<br>[+30,0]       | 176,3 (d) <sup>e</sup><br>[+14,8] | –                               | –                               | 40,0 (s)                    |
| <b>7<sup>a</sup></b>    | 129,6 (s)                  | 162,0 (s)                         | –                               | –                               | –                           |

| (cont.)                  | $\delta$ (C <sup>1</sup> ) | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)     | $\delta$ (CH <sub>3</sub> -COO) | $\delta$ (CH <sub>3</sub> -COO) | $\delta$ ( <sup>31</sup> P) |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| <b>7c</b> <sup>a</sup>   | 158,4 (s)<br>[+28,8]       | 175,3 (s)<br>[+13,3]              | 177,6 (s)                       | 24,6 (s)                        | –                           |
| <b>7d</b> <sup>a</sup>   | 159,8 (s)<br>[+30,2]       | 176,1 (s)<br>[+14,1]              | –                               | –                               | –                           |
| <b>7f</b> <sup>a,f</sup> | 160,7 (s)<br>[+31,1]       | 176,2 (d) <sup>g</sup><br>[+14,2] | –                               | –                               | 41,6 (s)                    |
| <b>8</b> <sup>a</sup>    | 128,8 (s)                  | 160,3 (s)                         | –                               | –                               | –                           |
| <b>8c</b> <sup>a</sup>   | 157,5 (s)<br>[+28,7]       | 175,4 (s)<br>[+15,1]              | <sup>h</sup>                    | 23,7 (s a)                      | –                           |
| <b>8d</b> <sup>a</sup>   | 158,9 (s)<br>[+30,1]       | 176,1 (s)<br>[+15,8]              | –                               | –                               | –                           |
| <b>8f</b> <sup>a,i</sup> | 159,4 (s)<br>[+30,6]       | 175,8 (d) <sup>d</sup><br>[+15,5] | –                               | –                               | 39,8 (s)                    |
| <b>9</b> <sup>a</sup>    | 128,3 (s)                  | 159,4 (s)                         | –                               | –                               | –                           |
| <b>9c</b> <sup>a</sup>   | 158,2 (s)<br>[+29,9]       | 174,6 (s)<br>[+15,2]              | 177,8 (s)                       | 24,6 (s)                        | –                           |
| <b>9d</b> <sup>a</sup>   | 159,5 (s)<br>[+31,2]       | 175,5 (s)<br>[+16,1]              | –                               | –                               | –                           |
| <b>9f</b> <sup>a,b</sup> | 160,0 (s)<br>[+31,7]       | 175,4 (d) <sup>j</sup><br>[+16,0] | –                               | –                               | 41,2 (s)                    |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} registrado en cloroformo deuterado (101 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Espectro de RMN de <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} obtenido en cloroformo (101 MHz, 298 K). <sup>c</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3,9 Hz. <sup>d</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,2 Hz. <sup>e</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7,0 Hz. <sup>f</sup> Espectro de RMN de <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} registrado en acetona-*d*<sub>6</sub> (101 MHz, 298 K). <sup>g</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3,8 Hz. <sup>h</sup> No se observa. <sup>i</sup> Espectro de RMN de <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H} registrado en cloroformo deuterado (101 MHz, 298 K). <sup>j</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,3 Hz.

**Tabla B.12.** Valores de las relaciones  $m/z$  de las fragmentaciones más representativas detectadas en los espectros de masas MALDI TOF (+) y ESI (+) de los compuestos dimetalados **2a**, **3a**, **6a–9a**, **2b**, **3b**, **6b–9b**, **2f**, **3f** y **6f–9f**. Entre paréntesis se indica el valor teórico de cada señal.

|   | <b>2a</b>           | <b>3a</b>           | <b>6a</b>            | <b>7a</b> <sup>a,b</sup> | <b>8a</b>          | <b>9a</b>          |
|---|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| $[M_1 - \text{AcO}]^+{}^c$                  | 573,0 <sup>d</sup>  | 564,9 <sup>f</sup>  | 660,7 <sup>a</sup>   | –                        | 683,0 <sup>e</sup> | 661,1 <sup>e</sup> |
|   | 573,2 <sup>e</sup>  | 565,2 <sup>e</sup>  | (660,9)              |                          | (683,2)            | (660,9)            |
|   | (572,9)             | (565,0)             |                      |                          |                    |                    |
| $[M_1 + \text{H}]^+$                        | –                   | 625,0 <sup>f</sup>  | –                    | –                        | –                  | –                  |
|   |                     | (625,0)             |                      |                          |                    |                    |
| $[M_2 - \text{AcO}]^+{}^g$                  | 1204,4 <sup>e</sup> | 1188,9 <sup>f</sup> | –                    | –                        | –                  | –                  |
|   | (1204,7)            | (1188,9)            |                      |                          |                    |                    |
|   | <b>2b</b>           | <b>3b</b>           | <b>6b</b>            | <b>7b</b>                | <b>8b</b>          | <b>9b</b>          |
| $[M_1 - \text{Cl}]^+{}^c$                   | –                   | –                   | 637,0 <sup>e</sup>   | 629,2 <sup>a</sup>       | 659,0 <sup>e</sup> | 636,9 <sup>a</sup> |
|   |                     |                     | 637,2 <sup>a</sup>   | (629,0)                  | (658,9)            | (636,9)            |
|   |                     |                     | (636,9)              |                          |                    |                    |
| $[M_2 - \text{Cl}]^+{}^g$                   | 1132,5 <sup>a</sup> | 1116,3 <sup>a</sup> | –                    | –                        | –                  | –                  |
|   | (1132,6)            | (1116,8)            |                      |                          |                    |                    |
|   | <b>2f</b>           | <b>3f</b>           | <b>6f</b>            | <b>7f</b>                | <b>8f</b>          | <b>9f</b>          |
| $[\text{M} - \text{Cl}]^+$                  | 1072,7 <sup>a</sup> | 1065,6 <sup>d</sup> | –                    | –                        | –                  | –                  |
|   | (1073,0)            | (1065,1)            |                      |                          |                    |                    |
| $[\text{M} - \text{Cl} - \text{PPh}_3]^+$   | 810,8 <sup>a</sup>  | –                   | 898,6 <sup>a</sup>   | –                        | 921,2 <sup>e</sup> | 898,9 <sup>a</sup> |
|   | (810,9)             |                     | (899,0)              |                          | (921,0)            | (899,0)            |
| $[\text{M} - \text{Cl} - 2 \text{PPh}_3]^+$ | –                   | –                   | 636,4 <sup>a,e</sup> | 628,5 <sup>a,e</sup>     | –                  | 636,9 <sup>a</sup> |
|   |                     |                     | (636,9)              | (629,0)                  |                    | (636,9)            |

<sup>a</sup> MALDI TOF (+) (DHB). <sup>b</sup> Fragmento detectado:  $[\text{M}_1 - 2 \text{AcO} - \text{Pd}]^+$ . <sup>c</sup> Donde  $\text{M}_1$  designa el complejo dinuclear de paladio(II), que presenta una unidad dimetalada y dos ligandos puente (véase la **Figura 4.15a**). <sup>d</sup> ESI (+)  $\{\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} (1:1)\}$ . <sup>e</sup> MALDI TOF (+) (DTH). <sup>f</sup> MALDI TOF (+) (DCTB). <sup>g</sup> Donde  $\text{M}_2$  designa el complejo tetranuclear de paladio(II), que presenta dos unidades dimetaladas y cuatro ligandos puente (véase la **Figura 4.15b**).

**Tabla B.13.** Frecuencias seleccionadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros de infrarrojo de los complejos dimetalados **2a**, **3a**, **6a–9a**, **2b**, **3b**, **6b–9b**, **2f**, **3f** y **6f–9f**. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) respecto a la señal análoga en la diimina libre ( $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$ ).

|                        | $\bar{\nu}(\text{CH=N})$ | $\bar{\nu}(\text{COO})$                | $q$ , sens. X <sup>a</sup> | $y$ , sens. X <sup>b</sup> |
|------------------------|--------------------------|--|----------------------------|----------------------------|
| <b>2<sup>c</sup></b>   | 1642                     | –                                      | –                          | –                          |
| <b>2a<sup>c</sup></b>  | 1607<br>[–35]            | 1558 <sup>d</sup><br>1417 <sup>e</sup> | –                          | –                          |
| <b>2b<sup>c</sup></b>  | 1608<br>[–34]            | –                                      | –                          | –                          |
| <b>2f<sup>c</sup></b>  | 1622<br>[–20]            | –                                      | 1098                       | 532<br>512<br>496          |
| <b>3<sup>cf</sup></b>  | 1641                     | –                                      | –                          | –                          |
| <b>3a<sup>cf</sup></b> | <i>g</i>                 | 1566 <sup>d</sup><br>1419 <sup>e</sup> | –                          | –                          |
| <b>3b<sup>cf</sup></b> | 1602<br>[–39]            | –                                      | –                          | –                          |
| <b>3f<sup>cf</sup></b> | 1620<br>[–21]            | –                                      | 1096                       | 533<br>512<br>498          |
| <b>6<sup>c</sup></b>   | 1650                     | –                                      | –                          | –                          |
| <b>6a<sup>c</sup></b>  | 1613<br>[–37]            | 1561 <sup>d</sup><br>1417 <sup>e</sup> | –                          | –                          |
| <b>6b<sup>c</sup></b>  | 1612<br>[–38]            | –                                      | –                          | –                          |
| <b>6f<sup>c</sup></b>  | 1621<br>[–29]            | –                                      | 1095                       | 532<br>512<br>496          |

| (cont.)                  | $\bar{\nu}(\text{CH}=\text{N})$ | $\bar{\nu}(\text{COO})$                | $q$ , sens. X <sup>a</sup> | $y$ , sens. X <sup>b</sup> |
|--------------------------|---------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|
| <b>7</b> <sup>c,f</sup>  | 1652                            | –                                      | –                          | –                          |
| <b>7a</b> <sup>c,f</sup> | 1609<br>[–43]                   | 1569 <sup>d</sup><br>1413 <sup>e</sup> | –                          | –                          |
| <b>7b</b> <sup>c,f</sup> | 1608<br>[–44]                   | –                                      | –                          | –                          |
| <b>7f</b> <sup>c,f</sup> | 1620<br>[–32]                   | –                                      | 1096                       | 531<br>513<br>502          |
| <b>8</b> <sup>c,h</sup>  | 1646                            | –                                      | –                          | –                          |
| <b>8a</b> <sup>c,h</sup> | 1618<br>[–28]                   | 1563 <sup>d</sup><br>1415 <sup>e</sup> | –                          | –                          |
| <b>8b</b> <sup>c,h</sup> | 1616<br>[–30]                   | –                                      | –                          | –                          |
| <b>8f</b> <sup>c,h</sup> | 1628<br>[–18]                   | –                                      | 1098                       | 533<br>512<br>500          |
| <b>9</b> <sup>i</sup>    | 1639                            | –                                      | –                          | –                          |
| <b>9a</b> <sup>c</sup>   | 1605<br>[–34]                   | 1562 <sup>d</sup><br>1411 <sup>e</sup> | –                          | –                          |
| <b>9b</b> <sup>c</sup>   | 1609<br>[–30]                   | –                                      | –                          | –                          |
| <b>9f</b> <sup>c</sup>   | 1620<br>[–19]                   | –                                      | 1097                       | 533<br>513<br>503          |

<sup>a</sup> Modo  $q$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>b</sup> Modo  $y$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>c</sup> Espectro de infrarrojo registrado en el rango espectral 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  y en pastilla de KBr. <sup>d</sup> Vibración de tensión asimétrica. <sup>e</sup> Vibración de tensión simétrica. <sup>f</sup> Otras bandas de interés:  $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  (st as) y  $\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$  (st sim). <sup>g</sup> Banda enmascarada. <sup>h</sup> Otras bandas de interés:  $\text{NO}_2$  (st as) y  $\text{NO}_2$  (st sim). <sup>i</sup> Espectro de infrarrojo registrado en solución de cloroformo (rango espectral: 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabla B.14.** Selección de distancias de enlace (Å), y ángulos de enlace y de torsión (°) de las estructuras cristalinas de los aductos **2d**·3(CDCl<sub>3</sub>), **2f**·4(CDCl<sub>3</sub>), **3d**·2(CDCl<sub>3</sub>), (2 × **6d**)·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O y **9f**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

| <b>Aducto 2d·3(CDCl<sub>3</sub>)</b> |             |                      |             |
|--------------------------------------|-------------|----------------------|-------------|
| Distancias de enlace                 |             |                      |             |
| Pd(1)–C(1)                           | 1,998 (4)   | Pd(2)–C(21)          | 1,992 (4)   |
| Pd(1)–N(1)                           | 2,029 (5)   | Pd(2)–N(3)           | 2,036 (5)   |
| Pd(1)–Cl(1)                          | 2,4099 (14) | Pd(2)–Cl(3)          | 2,4278 (15) |
| Pd(1)–N(2)                           | 2,046 (5)   | Pd(2)–N(4)           | 2,052 (5)   |
| N(1)–C(7)                            | 1,276 (7)   | N(3)–C(15)           | 1,305 (6)   |
| Ángulos de enlace                    |             |                      |             |
| C(1)–Pd(1)–N(1)                      | 80,74 (18)  | C(21)–Pd(2)–N(3)     | 81,36 (16)  |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1)                     | 96,39 (13)  | N(3)–Pd(2)–Cl(3)     | 95,48 (11)  |
| Cl(1)–Pd(1)–N(2)                     | 88,76 (11)  | Cl(3)–Pd(2)–N(4)     | 89,20 (12)  |
| N(2)–Pd(1)–C(1)                      | 94,38 (16)  | N(4)–Pd(2)–C(21)     | 94,06 (17)  |
| C(1)–Pd(1)–Cl(1)                     | 175,12 (13) | Cl(3)–Pd(2)–C(21)    | 175,92 (13) |
| N(1)–Pd(1)–N(2)                      | 173,5 (2)   | N(3)–Pd(2)–N(4)      | 174,84 (19) |
| Ángulos de torsión                   |             |                      |             |
| N(1)–C(8)–C(9)–N(3)                  | 176,9 (4)   | C(15)–N(3)–C(9)–C(8) | –98,8 (5)   |
| C(7)–N(1)–C(8)–C(9)                  | 95,7 (5)    |                      |             |

**Aducto 2f·4(CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>**

|                      |             |            |             |
|----------------------|-------------|------------|-------------|
| Distancias de enlace |             |            |             |
| Pd(1)–C(1)           | 2,065 (4)   | Pd(1)–P(1) | 2,2833 (12) |
| Pd(1)–N(1)           | 2,127 (3)   | N(1)–C(7)  | 1,222 (5)   |
| Pd(1)–Cl(1)          | 2,3779 (17) |            |             |

(Tabla B.14, cont.)

**Aducto 2f·4(CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>**

## Ángulos de enlace

|                  |            |                  |             |
|------------------|------------|------------------|-------------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)  | 80,44 (14) | P(1)–Pd(1)–C(1)  | 94,49 (12)  |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1) | 91,68 (9)  | C(1)–Pd(1)–Cl(1) | 171,89 (11) |
| Cl(1)–Pd(1)–P(1) | 93,42 (5)  | N(1)–Pd(1)–P(1)  | 174,80 (9)  |

## Ángulos de torsión

|                       |           |                      |          |
|-----------------------|-----------|----------------------|----------|
| N(1)–C(8)–C(8')–N(1') | 180,0 (3) | C(7)–N(1)–C(8)–C(8') | 92,2 (5) |
|-----------------------|-----------|----------------------|----------|

**Aducto 3d·2(CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>**

## Distancias de enlace

|             |             |            |           |
|-------------|-------------|------------|-----------|
| Pd(1)–C(1)  | 2,008 (5)   | Pd(1)–N(2) | 2,052 (4) |
| Pd(1)–N(1)  | 2,034 (4)   | N(1)–C(7)  | 1,297 (7) |
| Pd(1)–Cl(1) | 2,4099 (16) |            |           |

## Ángulos de enlace

|                  |            |                  |             |
|------------------|------------|------------------|-------------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)  | 82,3 (2)   | N(2)–Pd(1)–C(1)  | 93,17 (18)  |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1) | 95,59 (14) | C(1)–Pd(1)–Cl(1) | 177,86 (14) |
| Cl(1)–Pd(1)–N(2) | 88,96 (12) | N(1)–Pd(1)–N(2)  | 174,76 (16) |

## Ángulos de torsión

|                       |           |                      |           |
|-----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| N(1)–C(8)–C(8')–N(1') | 180,0 (4) | C(7)–N(1)–C(8)–C(8') | 102,9 (5) |
|-----------------------|-----------|----------------------|-----------|

**Aducto (2 × 6d)·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O**

## Distancias de enlace

|            |            |             |            |
|------------|------------|-------------|------------|
| Pd(1)–C(1) | 1,992 (16) | Pd(3)–C(31) | 1,983 (15) |
|------------|------------|-------------|------------|

(Tabla B.14, cont.)

Aducto ( $2 \times 6d$ )·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

Distancias de enlace (cont.)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| Pd(1)–N(1)  | 2,071 (13) | Pd(3)–N(5)  | 2,051 (13) |
| Pd(1)–Cl(1) | 2,404 (4)  | Pd(3)–Cl(5) | 2,393 (4)  |
| Pd(1)–N(2)  | 2,054 (14) | Pd(3)–N(6)  | 2,031 (13) |
| N(1)–C(7)   | 1,25 (2)   | N(5)–C(37)  | 1,27 (2)   |
| Pd(2)–C(20) | 1,990 (16) | Pd(4)–C(50) | 1,991 (17) |
| Pd(2)–N(3)  | 2,026 (14) | Pd(4)–N(7)  | 1,995 (13) |
| Pd(2)–Cl(3) | 2,407 (5)  | Pd(4)–Cl(7) | 2,402 (4)  |
| Pd(2)–N(4)  | 2,030 (14) | Pd(4)–N(8)  | 2,039 (13) |
| N(3)–C(14)  | 1,25 (2)   | N(7)–C(44)  | 1,33 (2)   |

Ángulos de enlace

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)   | 80,3 (6)  | C(31)–Pd(3)–N(5)  | 80,4 (5)  |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1)  | 96,1 (4)  | N(5)–Pd(3)–Cl(5)  | 96,9 (4)  |
| Cl(1)–Pd(1)–N(2)  | 88,8 (4)  | Cl(5)–Pd(3)–N(6)  | 89,5 (4)  |
| N(2)–Pd(1)–C(1)   | 95,0 (6)  | N(6)–Pd(3)–C(31)  | 93,2 (6)  |
| C(1)–Pd(1)–Cl(1)  | 173,3 (5) | C(31)–Pd(3)–Cl(5) | 174,9 (5) |
| N(1)–Pd(1)–N(2)   | 174,7 (5) | N(5)–Pd(3)–N(6)   | 173,5 (5) |
| C(20)–Pd(2)–N(3)  | 80,3 (6)  | C(50)–Pd(4)–N(7)  | 82,2 (6)  |
| N(3)–Pd(2)–Cl(3)  | 96,7 (4)  | N(7)–Pd(4)–Cl(7)  | 96,0 (4)  |
| Cl(3)–Pd(2)–N(4)  | 90,2 (4)  | Cl(7)–Pd(4)–N(8)  | 89,3 (4)  |
| N(4)–Pd(2)–C(20)  | 93,7 (6)  | N(8)–Pd(4)–C(50)  | 92,6 (6)  |
| C(20)–Pd(2)–Cl(3) | 172,5 (5) | Cl(7)–Pd(4)–C(50) | 177,1 (5) |
| N(3)–Pd(2)–N(4)   | 170,3 (6) | N(7)–Pd(4)–N(8)   | 174,0 (6) |

Ángulos de torsión

|                       |            |                       |            |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| N(1)–C(8)–C(9)–O(1)   | –65,3 (17) | N(5)–C(38)–C(39)–O(3) | 62,7 (16)  |
| O(1)–C(10)–C(11)–O(2) | –82,0 (19) | O(3)–C(40)–C(41)–O(4) | –72 (2)    |
| O(2)–C(12)–C(13)–N(3) | 74,7 (17)  | O(4)–C(42)–C(43)–N(7) | –70,6 (18) |



(Tabla B.14, cont.)

Aducto 9f·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## Distancias de enlace

|             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Pd(1)–C(1)  | 2,034 (5)   | Pd(2)–C(16) | 2,045 (5)   |
| Pd(1)–N(1)  | 2,099 (3)   | Pd(2)–N(2)  | 2,134 (5)   |
| Pd(1)–Cl(1) | 2,382 (2)   | Pd(2)–Cl(3) | 2,3651 (15) |
| Pd(1)–P(1)  | 2,2750 (12) | Pd(2)–P(2)  | 2,3651 (15) |
| N(1)–C(7)   | 1,308 (7)   | N(2)–C(14)  | 1,264 (6)   |

## Ángulos de enlace

|                  |             |                   |             |
|------------------|-------------|-------------------|-------------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)  | 81,17 (18)  | C(16)–Pd(2)–N(2)  | 81,1 (2)    |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1) | 90,45 (14)  | N(2)–Pd(2)–Cl(3)  | 92,19 (13)  |
| Cl(1)–Pd(1)–P(1) | 92,16 (6)   | Cl(3)–Pd(2)–P(2)  | 92,21 (5)   |
| P(1)–Pd(1)–C(1)  | 96,34 (13)  | P(2)–Pd(2)–C(16)  | 94,48 (16)  |
| C(1)–Pd(1)–Cl(1) | 169,31 (15) | C(16)–Pd(2)–Cl(3) | 168,28 (10) |
| N(1)–Pd(1)–P(1)  | 177,25 (14) | N(2)–Pd(2)–P(2)   | 175,59 (13) |

## Ángulos de torsión

|                       |           |                       |           |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| N(1)–C(8)–C(9)–O(1)   | –65,3 (5) | O(2)–C(12)–C(13)–N(2) | –73,0 (5) |
| O(1)–C(10)–C(11)–O(2) | –77,0 (5) |                       |           |

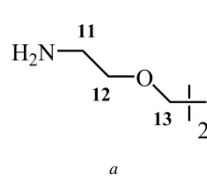
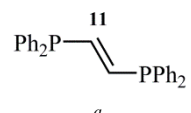
<sup>a</sup> La transformación de simetría para generar los átomos equivalentes, simbolizados con el distintivo «'», es:  $-x + 1, -y + 2, -z$  (**2f**) y  $-x, -y + 2, -z + 1$ . (**3d**).

**Tabla B.15.** Desplazamientos químicos de los protones H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup> y CH<sup>7</sup>=N (en ppm) de la diimina **6** y de los compuestos dicitometalados **6g** y **6k**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la diimina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                        | $\delta$ (H <sup>1</sup> ) | $\delta$ (H <sup>2</sup> )       | $\delta$ (H <sup>4</sup> )                     | $\delta$ (H <sup>5</sup> )                    | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)    |
|------------------------|----------------------------|----------------------------------|--|---|----------------------------------|
| <b>6</b> <sup>a</sup>  | 7,65 (d) <sup>b</sup>      | 7,36 (d) <sup>b</sup>            | –  | –   | 8,23 (s)                         |
| <b>6g</b> <sup>c</sup> | –                          | 7,03 (d) <sup>d</sup><br>[–0,33] | 7,15 (dd) <sup>e</sup><br>[–0,21] <sup>f</sup> | 7,30 (d) <sup>g</sup><br>[–0,35] <sup>h</sup> | 7,90 (s)<br>[–0,33]              |
| <b>6k</b> <sup>c</sup> | –                          | 6,05 (s) <sup>i</sup><br>[–1,31] | 6,08 (dd) <sup>j</sup><br>[–1,28] <sup>f</sup> | 7,16 (d) <sup>g</sup><br>[–0,49] <sup>h</sup> | 8,03 (s) <sup>i</sup><br>[–0,20] |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en cloroformo deuterado (400 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz. <sup>c</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H obtenido en cloroformo deuterado (500 MHz, 298 K). <sup>d</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>e</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz. <sup>f</sup> El valor  $\Delta\delta$  corresponde a la diferencia entre  $\delta$  (H<sup>4</sup>)<sub>complejo</sub> y  $\delta$  (H<sup>2</sup>)<sub>ligando</sub>. <sup>g</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz. <sup>h</sup> El valor  $\Delta\delta$  corresponde a la diferencia entre  $\delta$  (H<sup>5</sup>)<sub>complejo</sub> y  $\delta$  (H<sup>1</sup>)<sub>ligando</sub>. <sup>i</sup> No se observa acoplamiento <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>. <sup>j</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,3 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,6 Hz.

**Tabla B.16.** Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (en ppm) de los ligandos libres 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) y *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, así como de los compuestos dicitometalados **6g** y **6k**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la base de Lewis  $\text{L}^{\wedge}\text{L}$  en forma libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{base de Lewis bidentada}}$ ).

|  | $\delta(\text{NH}_2)$                  | $\delta(\text{CH}_2^{11}\text{-NH}_2)$   | $\delta(\text{CH}_2^{12}\text{-O})$                      | $\delta(\text{CH}_2^{13}\text{-O})$ | $\delta(=\text{CH}^{11}\text{-P})$                      |
|--|--|--|--|-------------------------------------|---|
| <br>$a$   | 1,46<br>( <i>s a</i> )                 | 2,88<br>( <i>t</i> ) <sup><i>b</i></sup> | 3,52<br>( <i>t</i> ) <sup><i>b</i></sup>                 | 3,64<br>( <i>s</i> )                | —   |
| <b>6g</b> <sup><i>c</i></sup>  | 3,02–3,04<br>( <i>m a</i> )<br>[+1,57] | 3,11–3,15<br>( <i>m a</i> )<br>[+0,25]   | 3,67–3,71<br>( <i>m</i> ) <sup><i>d</i></sup><br>[+0,17] | 3,82<br>( <i>s</i> )<br>[+0,18]     | —   |
| <br>$a$ | —                                      | —  | —  | —                                   | 6,72<br>( <i>t ap</i> ) <sup><i>e</i></sup>             |
| <b>6k</b> <sup><i>c</i></sup>  | —                                      | —  | —  | —                                   | 7,37–7,58<br>( <i>m</i> ) <sup><i>f</i></sup><br>[+0,8] |

<sup>*a*</sup> Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado en cloroformo deuterado (400 MHz, 298 K). <sup>*b*</sup> Constante de acoplamiento:  $^3J_{\text{HH}} = 5,2$  Hz. <sup>*c*</sup> Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado en cloroformo deuterado (500 MHz, 298 K). <sup>*d*</sup> Señal solapada con la absorción de los protones  $\text{CH}_2^8\text{-N}$ . <sup>*e*</sup> Constante de acoplamiento aparente:  $J = 14,7$  Hz. <sup>*f*</sup> Señal solapada con la absorción de los protones *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  y *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ .

**Tabla B.17.** Desplazamientos químicos (en ppm) de los protones H<sup>2</sup> y CH<sup>7</sup>=N, de los carbonos CH<sup>7</sup>=N, C<sup>1</sup> y COO<sup>12</sup> y de fósforo-31 de los compuestos ciclometalados **10o–14o** y **10p–14p**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis.

|            | $\delta_{\text{H}}^a$               |                                    | $\delta_{\text{C}}^b$             |                                   |                                 | $\delta_{\text{P}}^b$           |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|            | $\delta$ (H <sup>2</sup> )          | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)      | $\delta$ (C <sup>1</sup> )        | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)     | $\delta$ (COO <sup>12</sup> )   | $\delta$ (PPh <sub>3</sub> )    |
| <b>10o</b> | 6,24 ( <i>d</i> ) <sup>c,d</sup>    | 8,21 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>     | 160,0 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 181,5 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 176,6 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup> | –                               |
|            | 6,44 ( <i>d</i> ) <sup>e,f</sup>    | 7,98 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>     | 156,0 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>   | 174,7 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>   | 172,4 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup> | –                               |
|            | 6,16 ( <i>d</i> ) <sup>g,h</sup>    | 8,41 ( <i>s</i> ) <sup>g</sup>     | –                                 | –                                 | –                               | –                               |
| <b>10p</b> | 6,52 ( <i>dd</i> ) <sup>e,i,j</sup> | 8,12 ( <i>d</i> ) <sup>e,i,k</sup> | 156,1 ( <i>d</i> ) <sup>e,l</sup> | 173,8 ( <i>d</i> ) <sup>e,m</sup> | 171,0 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup> | 40,1 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>  |
|            | –                                   | –                                  | –                                 | –                                 | –                               | 39,2 ( <i>s</i> ) <sup>n</sup>  |
| <b>11o</b> | 6,12 ( <i>d</i> ) <sup>c,h</sup>    | 8,52 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>     | 161,7 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 179,1 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 176,9 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup> | –                               |
|            | 6,29 ( <i>dd</i> ) <sup>e,ñ</sup>   | 8,38 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>     | 157,9 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>   | 173,0 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>   | 172,4 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup> | –                               |
| <b>11p</b> | 6,40 ( <i>dd</i> ) <sup>e,o</sup>   | 8,62 ( <i>d</i> ) <sup>e,k</sup>   | 158,5 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>   | 172,0 ( <i>d</i> ) <sup>e,p</sup> | 170,9 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup> | 39,2 ( <i>s</i> ) <sup>q</sup>  |
| <b>12o</b> | 6,18 ( <i>d</i> ) <sup>c,r</sup>    | 8,23 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>     | 157,6 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 180,5 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 176,6 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup> | –                               |
| <b>12p</b> | 6,43 ( <i>dd</i> ) <sup>e,s</sup>   | 8,10 ( <i>d</i> ) <sup>e,t</sup>   | 153,7 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>   | 172,7 ( <i>d</i> ) <sup>e,p</sup> | 171,0 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup> | 41,2 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>  |
| <b>13o</b> | 6,20 ( <i>d</i> ) <sup>c,u</sup>    | 8,29 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>     | v                                 | v                                 | v                               | –                               |
| <b>13p</b> | 6,42 ( <i>dd</i> ) <sup>e,w</sup>   | 8,10 ( <i>d</i> ) <sup>e,t</sup>   | v                                 | v                                 | v                               | 38,7 ( <i>s</i> ) <sup>q</sup>  |
| <b>14o</b> | 5,34 ( <i>d</i> ) <sup>c,x</sup>    | 8,00 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>     | 162,8 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 177,7 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup>   | 176,6 ( <i>s</i> ) <sup>c</sup> | –                               |
|            | 5,61 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>      | 7,73 ( <i>s</i> ) <sup>e</sup>     | y                                 | y                                 | y                               | –                               |
| <b>14p</b> | 5,84 ( <i>dd</i> ) <sup>e,z</sup>   | 7,89 ( <i>d</i> ) <sup>e,a'</sup>  | y                                 | y                                 | y                               | 40,4 ( <i>s</i> ) <sup>b'</sup> |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado a 400 MHz y 298 K (salvo en los casos en los que se especifique lo contrario). <sup>b</sup> Espectro registrado a 101 MHz y 298 K. <sup>c</sup> Espectro registrado en agua-*d*<sub>2</sub>. <sup>d</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,7 Hz. <sup>e</sup> Espectro realizado en cloroformo-*d*. <sup>f</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz. <sup>g</sup> Espectro registrado en metanol-*d*<sub>4</sub>. <sup>h</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz. <sup>i</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado a 300 MHz y 298 K. <sup>j</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,6 Hz. <sup>k</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7,0 Hz. <sup>l</sup> Constante de acoplamiento: <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2,7 Hz. <sup>m</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,0 Hz. <sup>n</sup> Espectro registrado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>ñ</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,8 Hz. <sup>o</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,6 Hz. <sup>p</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,1 Hz. <sup>q</sup> En CHCl<sub>3</sub>. <sup>r</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz. <sup>s</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,3 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,2 Hz. <sup>t</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6,9 Hz. <sup>u</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz. <sup>v</sup> No se registró el espectro de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H por problemas de solubilidad. <sup>w</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,5 Hz. <sup>x</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,6 Hz. <sup>y</sup> No se registró el espectro de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H en cloroformo-*d* por problemas de solubilidad. <sup>z</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6,2 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2,2 Hz. <sup>a'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7,4 Hz. <sup>b'</sup> Espectro registrado en CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.

**Tabla B.18.** Desplazamientos químicos de los protones H<sup>2</sup>, CH<sup>7</sup>=N, H<sup>9</sup> y H<sup>10</sup> (en ppm) de la *N*-bencilidenanilina **16** y de sus derivados ciclotmetalados **16a**, **16b**, **16c**, **16d**, **16e**, **16f**, **16q** y **16r**. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la monoimina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                             |                  |                                 | $\delta$ (H <sup>2</sup> )      | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N) | $\delta$ (H <sup>9</sup> )   | $\delta$ (H <sup>10</sup> ) |                          |
|-----------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| <b>16</b> <sup>a</sup>      | P/A <sup>b</sup> |                                 | 7,47–7,53 (m) <sup>c</sup>      | 8,44 (s)                      | 7,21 (d) <sup>d</sup>        | 8,08 (d) <sup>d</sup>       |                          |
| <b>16a</b> <sup>a,e</sup>   | P/A <sup>b</sup> |                                 | 6,58 (dd) <sup>a,f</sup>        | 7,72 (s) <sup>a</sup>         | 6,86 (d) <sup>a,d</sup>      | 7,86 (d) <sup>a,d</sup>     |                          |
|                             |                  |                                 | [–0,92]                         | [–0,72]                       | [–1,57]                      | [–0,22]                     |                          |
|                             |                  |                                 | 6,55 (dd) <sup>e,g</sup>        | 8,16 (s) <sup>e</sup>         | 7,00 (d) <sup>e,h</sup>      | 7,82 (d) <sup>e,i</sup>     |                          |
| <b>16b</b> <sup>a,j</sup>   | P/A <sup>b</sup> |                                 | 7,10 (s a) <sup>o</sup>         | 8,01 (s)                      | 7,44 (d a) <sup>m</sup>      | 8,11 (d a) <sup>n</sup>     |                          |
|                             |                  |                                 | 7,33–7,35 (m) <sup>k,l</sup>    | [–0,43]                       | [+0,23]                      | [+0,03]                     |                          |
| <b>16c</b> <sup>a,e,ñ</sup> | P/A <sup>b</sup> | <i>trans-N,N</i> <sup>a,o</sup> | 6,29 (d) <sup>a,n</sup>         | 8,09 (s) <sup>a</sup>         | 7,49 (d) <sup>a,d</sup>      | 8,08 (d) <sup>a,d</sup>     |                          |
|                             |                  |                                 | [–1,21]                         | [–0,35]                       | [+0,28]                      | [+0,00]                     |                          |
|                             |                  | <i>cis-N,N</i> <sup>a,o</sup>   | 6,58 (dd) <sup>a,q</sup>        | 7,72 (s) <sup>a</sup>         | 6,86 (d) <sup>a,d</sup>      | 7,86 (d) <sup>a,d</sup>     |                          |
|                             |                  |                                 | [–0,92]                         | [–0,72]                       | [–0,35]                      | [–0,43]                     |                          |
|                             |                  | <i>trans-N,N</i> <sup>e,p</sup> | 6,29 (d) <sup>e,n</sup>         | 8,46 (s) <sup>e</sup>         | 7,64–7,66 (m) <sup>e,s</sup> | 8,03 (d) <sup>e,t</sup>     |                          |
|                             |                  | <i>cis-N,N</i> <sup>e,p</sup>   | 6,55 (d) <sup>e,r</sup>         | 8,16 (s) <sup>e</sup>         | 7,00 (d) <sup>e,d</sup>      | 7,82 (d) <sup>e,h</sup>     |                          |
|                             |                  | <i>in situ</i> <sup>u</sup>     | <i>trans-N,N</i> <sup>a,v</sup> | 6,29 (d) <sup>a,x</sup>       | 8,10 (s) <sup>a</sup>        | 7,50 (d) <sup>a,d</sup>     | 8,08 (d) <sup>a,d</sup>  |
|                             |                  |                                 |                                 | [–1,21]                       | [–0,34]                      | [+0,29]                     | [+0,00]                  |
|                             |                  |                                 | <i>trans-N,N</i> <sup>e,w</sup> | 6,29 (d) <sup>e,x</sup>       | 8,46 (s) <sup>e</sup>        | 7,65 (d) <sup>e,z</sup>     | 8,03 (d) <sup>e,a'</sup> |
|                             |                  |                                 | <i>trans-N,N</i> <sup>ñ,y</sup> | 6,17 (dd) <sup>ñ,y</sup>      | 8,46 (s) <sup>ñ</sup>        | 7,22 (d) <sup>h,ñ</sup>     | 7,79 (d) <sup>h,ñ</sup>  |
| <b>16d</b> <sup>a</sup>     | P/A <sup>b</sup> | <i>trans-N,N</i> <sup>b'</sup>  | 6,20 (d) <sup>n</sup>           | 8,10 (s)                      | 7,51 (d) <sup>d'</sup>       | 8,09 (d) <sup>f</sup>       |                          |
|                             |                  |                                 | [–1,30]                         | [–0,34]                       | [+0,30]                      | [+0,01]                     |                          |
|                             |                  | <i>cis-N,N</i> <sup>b'</sup>    | 8,08–8,10 (m) <sup>c'</sup>     | 8,16 (s)                      | 7,00 (d) <sup>e'</sup>       | 7,89 (d) <sup>e'</sup>      |                          |
|                             |                  |                                 | [+0,59]                         | [–0,28]                       | [–0,21]                      | [–0,19]                     |                          |
|                             |                  | <i>in situ</i> <sup>j,u</sup>   |                                 | 6,20 (s a)                    | 8,12 (s)                     | 7,50 (s a)                  | 8,09 (s a)               |
|                             |                  |                                 | [–1,30]                         | [–0,32]                       | [+0,29]                      | [+0,01]                     |                          |

(Tabla B.18, cont.)

|                          |                                 | $\delta$ (H <sup>2</sup> ) | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N) | $\delta$ (H <sup>9</sup> )  | $\delta$ (H <sup>10</sup> ) |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>16e</b> <sup>a</sup>  | P/A <sup>b</sup>                | 6,50 (dd) <sup>g'</sup>    | 8,23 (d) <sup>h'</sup>        | 7,41–7,46 (m) <sup>i'</sup> | 8,03 (d) <sup>d</sup>       |
|                          |                                 | [–1,00]                    | [–0,21]                       | [+0,22]                     | [–0,05]                     |
| <b>16f</b> <sup>a</sup>  | P/A <sup>b</sup>                | 6,50 (t ap) <sup>j'</sup>  | 8,28 (d) <sup>k'</sup>        | 7,42–7,44 (m) <sup>l'</sup> | 8,03 (d) <sup>d'</sup>      |
|                          |                                 | [–1,00]                    | [–0,16]                       | [+0,22]                     | [–0,05]                     |
| <b>16q</b> <sup>m'</sup> | <i>in situ</i> <sup>n',n'</sup> | 6,19 (d) <sup>x</sup>      | 8,20 (s)                      | 7,00 (d) <sup>d</sup>       | 7,68 (d) <sup>d</sup>       |
|                          | <i>in situ</i> <sup>o',p'</sup> | 6,19 (dd) <sup>q'</sup>    | 8,22 (s)                      | 7,02 (d) <sup>i</sup>       | 7,69 (d) <sup>i</sup>       |
| <b>16r</b> <sup>m'</sup> | <i>in situ</i> <sup>n',r'</sup> | 6,12 (dd) <sup>t'</sup>    | 8,15 (s)                      | 6,96 (d) <sup>d</sup>       | 7,65 (d) <sup>d</sup>       |
|                          | <i>in situ</i> <sup>o',s'</sup> | 6,12 (d) <sup>r</sup>      | 8,16 (s)                      | 6,96 (d) <sup>d'</sup>      | 7,64 (d) <sup>d'</sup>      |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en CDCl<sub>3</sub> (400 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Muestra previamente aislada. <sup>c</sup> Solapado con la señal del protón H<sup>3</sup>. <sup>d</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz. <sup>e</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en acetona-*d*<sub>6</sub> (400 MHz, 298 K). <sup>f</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,8 Hz. <sup>g</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,7 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,8 Hz. <sup>h</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz. <sup>i</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz. <sup>j</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H afectado por un ensanchamiento de señales. <sup>k</sup> Asignación no inequívoca. Estos dos grupos de señales corresponden a las señales de H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>. <sup>l</sup> No se calcula  $\Delta\delta$ . <sup>m</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz. <sup>n</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz. <sup>n'</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en CD<sub>3</sub>OD (400 MHz, 298 K). <sup>o</sup> En proporción molar *trans-N,N*:*cis-N,N* 1:0,75 (14 % *e. d.*). <sup>p</sup> En proporción molar *trans-N,N*:*cis-N,N* 0,21:1 (65 % *e. d.*). <sup>q</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,7 Hz. <sup>r</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz. <sup>s</sup> Solapado con la señal de los protones *m*-H<sub>py</sub> del isómero *cis-N,N*. <sup>t</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,5 Hz. <sup>u</sup> Muestra de **16c** (o **16d**, según el caso) preparada *in situ* a partir de una solución del complejo puente **16a** (o **16b**) y piridina deuterada. <sup>v</sup> Sólo se detecta el estereoisómero *trans-N,N*. <sup>w</sup> Adicionalmente, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H presenta algunas señales anchas. <sup>x</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5 Hz. <sup>y</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,6 Hz. <sup>z</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,1 Hz. <sup>a'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,9 Hz. <sup>b'</sup> En proporción molar *trans-N,N*:*cis-N,N* 1:0,50 (33 % *e. d.*). <sup>c'</sup> Señal enmascarada por los protones CH<sup>7</sup>=N y H<sup>10</sup> del isómero *trans-N,N*. <sup>d'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz. <sup>e'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz. <sup>f'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9,2 Hz. <sup>g'</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,6 Hz. <sup>h'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6,3 Hz. <sup>i'</sup> Solapado con la señal de los protones *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. <sup>j'</sup> Constante de acoplamiento aparente: *J* = 7,0 Hz. <sup>k'</sup> Constante de acoplamiento: <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 6,7 Hz. <sup>l'</sup> Solapado con la señal de los protones *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y H<sup>5</sup>. <sup>m'</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado a 298 K en agua deuterada (400 MHz). <sup>n'</sup> Muestra preparada a partir de una suspensión de **16c** (o **16d**, según el caso) en D<sub>2</sub>O en presencia de piridina-*d*<sub>5</sub>. <sup>n'</sup> En proporción molar **16q**:aldehído metalado:amina 1:0,15:0,15. <sup>o'</sup> Muestra preparada a partir de una suspensión de **16a** (o **16b**, según el caso) en D<sub>2</sub>O en presencia de piridina-*d*<sub>5</sub>. <sup>p'</sup> En proporción molar **16q**:aldehído metalado:amina 1:0,20:0,20. <sup>q'</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,8 Hz. <sup>r'</sup> En proporción molar **16r**:aldehído metalado:amina 1:0,40:0,40. <sup>s'</sup> En proporción molar **16r**:aldehído metalado:amina 1:0,17:0,17. <sup>t'</sup> Constantes de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz y <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,5 Hz.

**Tabla B.19.** Desplazamientos químicos de los carbonos C<sup>1</sup>, C<sup>6</sup>, CH<sup>7</sup>=N, COO<sup>12</sup> y COO<sup>14</sup> (en ppm) de la *N*-bencilidenanilina **16** y de sus derivados ciclometalados **16a**, **16c**, **16d**, **16e** y **16f** (los espectros de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} de los complejos **16b**, **16q** y **16r** no se registraron por problemas de solubilidad). La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor representado entre corchetes corresponde a la diferencia de desplazamiento (en ppm) respecto a la señal análoga en la monoimina libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$ ).

|                         |                             |                                | $\delta$ (C <sup>1</sup> )        | $\delta$ (C <sup>6</sup> )        | $\delta$ (CH <sup>7</sup> =N)     | $\delta$ (COO <sup>12</sup> ) | $\delta$ (COO <sup>14</sup> ) |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>16</b> <sup>a</sup>  | P/A <sup>b</sup>            |                                | 129,1 (s)                         | 135,7 (s)                         | 161,7 (s)                         | 166,8 (s)                     | –                             |
| <b>16a</b> <sup>a</sup> | P/A <sup>b</sup>            |                                | 155,7 (s)<br>[+26,6]              | 145,3 (s)<br>[+9,6]               | 173,5 (s)<br>[+11,8]              | 166,4 (s)<br>[–0,4]           | 180,6 (s)<br>[ <sup>c</sup> ] |
| <b>16c</b> <sup>a</sup> | P/A <sup>b</sup>            | <i>trans</i> -N,N <sup>d</sup> | 157,1 (s)<br>[+28,0]              | 146,7 (s)<br>[+11,0]              | 175,9 (s)<br>[+14,2]              | 166,4 (s)<br>[–0,4]           | 177,6 (s)<br>[ <sup>c</sup> ] |
|                         |                             | <i>cis</i> -N,N <sup>d</sup>   | 155,7 (s)<br>[+26,6]              | 145,3 (s)<br>[+9,6]               | 173,5 (s)<br>[+11,8]              | 166,4 (s)<br>[–0,4]           | 180,6 (s)<br>[ <sup>c</sup> ] |
|                         | <i>in situ</i> <sup>e</sup> | <i>trans</i> -N,N <sup>f</sup> | 157,3 (s)<br>[+28,2]              | 146,7 (s)<br>[+11,0]              | 175,9 (s)<br>[+14,2]              | 166,4 (s)<br>[–0,4]           | 177,6 (s)<br>[ <sup>c</sup> ] |
| <b>16d</b> <sup>a</sup> | P/A <sup>b</sup>            | <i>trans</i> -N,N <sup>g</sup> | 158,7 (s)<br>[+29,6]              | 146,4 (s) <sup>h</sup><br>[+10,7] | 176,9 (s)<br>[+15,2]              | 166,4 (s)<br>[–0,4]           | –                             |
|                         |                             | <i>cis</i> -N,N <sup>g</sup>   | 157,0 (s)<br>[+27,9]              | 146,4 (s) <sup>h</sup><br>[+10,7] | 176,8 (s)<br>[+15,1]              | 165,9 (s)<br>[–0,9]           | –                             |
|                         | <i>in situ</i> <sup>e</sup> | <i>trans</i> -N,N <sup>i</sup> |                                   | 146,4 (s) <sup>j</sup><br>[+10,7] | 176,8 (s)<br>[+15,1]              | 166,4 (s)<br>[–0,4]           | –                             |
| <b>16e</b> <sup>a</sup> | P/A <sup>b</sup>            |                                | 156,3 (d) <sup>k</sup><br>[+27,2] | 147,7 (d) <sup>l</sup><br>[+12,0] | 175,7 (d) <sup>m</sup><br>[+14,0] | 166,6 (s)<br>[–0,2]           | 176,7 (s)<br>[ <sup>c</sup> ] |
| <b>16f</b> <sup>a</sup> | P/A <sup>b</sup>            |                                | 159,2 (s)<br>[+30,1]              | 147,8 (s)<br>[+12,1]              | 176,5 (s) <sup>m</sup><br>[+14,8] | 166,6 (s)<br>[–0,2]           | –                             |

<sup>a</sup> Espectro de RMN de <sup>1</sup>H registrado en CDCl<sub>3</sub> (101 MHz, 298 K). <sup>b</sup> Muestra previamente aislada. <sup>c</sup> No procede. <sup>d</sup> Según el RMN de <sup>1</sup>H, la relación molar de los estereoisómeros *trans*-N,N:*cis*-N,N es 1:0,75 (14 % *e. d.*). <sup>e</sup> Muestra de **16c** (o **16d**, según el caso) preparada *in situ* a partir de una solución del complejo puente **16a** (o **16b**) y piridina deuterada. <sup>f</sup> Sólo se detecta el estereoisómero *trans*-N,N. <sup>g</sup> Según el RMN de <sup>1</sup>H, la relación molar de los isómeros *trans*-N,N:*cis*-N,N es 1:0,50 (33 % *e. d.*). <sup>h</sup> Solapado con la señal del carbono C<sup>6</sup> del otro estereoisómero. <sup>i</sup> Por RMN de <sup>1</sup>H se detecta el isómero *trans*-N,N, aunque el espectro está afectado por un ensanchamiento de señales. <sup>j</sup> Debido al rápido equilibrio con el isómero *cis*-N,N, algunas señales del espectro de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} no se han detectado. <sup>k</sup> Constante de acoplamiento: <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3,2 Hz. <sup>l</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1,3 Hz. <sup>m</sup> Constante de acoplamiento: <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3,9 Hz.

**Tabla B.20.** Valores de las relaciones  $m/z$  de las fragmentaciones más representativas detectadas en los espectros de masas de los complejos ciclopaladados derivados de las iminas **10–14**. Entre paréntesis se indica el valor teórico de cada señal.

|   | <b>10a</b> <sup>a</sup> | <b>11a</b> <sup>b</sup> | <b>12a</b> <sup>b</sup> | <b>13a</b> <sup>b</sup>   | <b>14a</b> <sup>a</sup> |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| $[M/2 - \text{AcO}]^+$                          | 329,9<br>(330,0)        | –                       | –                       | –                         | 372,8<br>(373,0)        |
| $[M/2 - \text{AcO} + \text{DTH}]^+$             | 555,9<br>(556,0)        | –                       | –                       | –                         | 598,7<br>(599,1)        |
| $[M/2 - \text{AcO} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$   | –                       | 405,3<br>(405,0)        | 405,3<br>(405,0)        | 405,3<br>(405,0)          | –                       |
| $[M/2 - \text{AcO} + 2 \text{CH}_3\text{CN}]^+$ | –                       | 446,4<br>(446,0)        | 446,3<br>(446,0)        | 446,4<br>(446,0)          | –                       |
|   | <b>10n</b> <sup>a</sup> | <b>11n</b> <sup>c</sup> | <b>12n</b> <sup>a</sup> | <b>13n</b> <sup>a,d</sup> | <b>14n</b> <sup>e</sup> |
| $[M/2 + \text{H}]^+$                            | 408,9<br>(409,9)        | 443,1<br>(443,0)        | 443,0<br>(443,0)        | 443,1<br>(443,0)          | 452,0<br>(452,1)        |
| $[M/2 - \text{py} + \text{H}]^+$                | 329,9<br>(330,0)        | –                       | –                       | –                         | 373,0<br>(373,1)        |
|   | <b>10o</b> <sup>f</sup> | <b>11o</b> <sup>f</sup> | <b>12o</b> <sup>f</sup> | <b>13o</b> <sup>f</sup>   | <b>14o</b> <sup>f</sup> |
| $[M + \text{H}]^+$                              | 488,1<br>(488,1)        | 522,0<br>(522,0)        | 522,0<br>(522,0)        | 522,0<br>(522,0)          | 530,1<br>(530,1)        |
| $[M - \text{py} + \text{H}]^+$                  | 409,0<br>(409,0)        | 443,0<br>(443,0)        | 443,0<br>(443,0)        | 443,0<br>(443,0)          | 452,1<br>(452,1)        |



(Tabla B.20, cont.)

|   | <b>10p</b> <sup>c</sup> | <b>11p</b> <sup>a,e</sup>       | <b>12p</b> <sup>a,b</sup>       | <b>13p</b> <sup>a,b</sup>       | <b>14p</b> <sup>a</sup> |
|---|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| [M + H] <sup>+</sup>                    | –                       | 1250,9 <sup>e</sup><br>(1251,0) | 1251,5 <sup>b</sup><br>(1251,0) | 1251,4 <sup>b</sup><br>(1251,0) | –                       |
| [M – PPh <sub>3</sub> + H] <sup>+</sup> | 921,2<br>(921,0)        | 988,8 <sup>a</sup><br>(989,0)   | 988,7 <sup>a</sup><br>(989,0)   | 988,6 <sup>a</sup><br>(989,0)   | 1006,8<br>(1007,1)      |
| [M/2 + H] <sup>+</sup>                  | 592,2<br>(592,1)        | 626,4 <sup>e</sup><br>(626,0)   | 626,4 <sup>b</sup><br>(626,0)   | 626,4 <sup>b</sup><br>(626,0)   | 634,6<br>(635,1)        |

<sup>a</sup> MALDI TOF (+) (DTH). <sup>b</sup> ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (1:1)}. <sup>c</sup> MALDI TOF (+) (DHB). <sup>d</sup> Fragmento adicional: [M/2 – py + CH<sub>3</sub>CN + H]<sup>+</sup>. <sup>e</sup> ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}. <sup>f</sup> ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)} de una solución del complejo ciclopaladado dinuclear [C,N,O] correspondiente (**10n–14n**) en cloroformo y en presencia de un exceso de piridina.

**Tabla B.21.** Valores de las relaciones *m/z* de las fragmentaciones más representativas detectadas en los espectros de masas {MALDI TOF (+), LDI TOF (+) y ESI(+)} de los complejos ciclopaladados **16a**, **16b**, **16c**, **16d**, **16e** y **16f**. Entre paréntesis se indica el valor teórico de cada señal.

|                        | <b>16a</b> <sup>a</sup> | <b>16b</b> <sup>b</sup> | <b>16c</b> <sup>c</sup> | <b>16d</b> <sup>d,e</sup> | <b>16e</b> <sup>a,f</sup> | <b>16f</b> <sup>c,g</sup> |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| [M – AcO] <sup>+</sup> | 746,9<br>(747,0)        | –                       | 422,9<br>(423,0)        | –                         | 606,1<br>(606,1)          | –                         |
| [M – Cl] <sup>+</sup>  | –                       | 722,8<br>(722,9)        | –                       | 423,0<br>(423,0)          | –                         | 606,3<br>(606,1)          |

<sup>a</sup> LDI TOF (+) (CHCl<sub>3</sub>). <sup>b</sup> LDI TOF (+) (acetona). <sup>c</sup> MALDI TOF (+) (DHB). <sup>d</sup> ESI (+) {H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1)}. <sup>e</sup> Fragmento adicional: [2 M – Cl]<sup>+</sup> y [2 M – Cl – py]<sup>+</sup>. <sup>f</sup> Fragmento adicional: [M – AcO – Pd]<sup>+</sup>. <sup>g</sup> Fragmento adicional: [M – Cl – Pd]<sup>+</sup>.

**Tabla B.22.** Frecuencias seleccionadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros de infrarrojo de los compuestos *orto*-ciclopaladados derivados de la imina **16**. Todos los espectros se han registrado en pastilla de KBr (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

|                                | <b>16a</b>                             | <b>16b</b>                             | <b>16c</b>                             | <b>16d</b>                             | <b>16e</b>                             | <b>16f</b>                             |
|--------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| $\bar{\nu}(\text{C=O, éster})$ | 1717                                   | 1719                                   | 1721<br>1710                           | 1715                                   | 1719                                   | 1715                                   |
| $\bar{\nu}(\text{C=N})$        | 1609                                   | 1605                                   | 1604                                   | 1604                                   | <sup>a</sup>                           | <sup>a</sup>                           |
| $\bar{\nu}(\text{COO})$        | 1574 <sup>b</sup><br>1415 <sup>c</sup> | –                                      | 1586 <sup>d</sup><br>1378 <sup>e</sup> | –                                      | 1583 <sup>d</sup><br>1381 <sup>e</sup> | –                                      |
| $\Delta\bar{\nu}$              | 159 <sup>f</sup>                       | –                                      | 208 <sup>g</sup>                       | –                                      | 202 <sup>g</sup>                       | –                                      |
| $\bar{\nu}(\text{C–C–O})$      | 1282 <sup>b</sup><br>1114 <sup>c</sup> | 1284 <sup>b</sup><br>1116 <sup>c</sup> | 1271 <sup>b</sup><br>1108 <sup>c</sup> | 1277 <sup>b</sup><br>1113 <sup>c</sup> | 1279 <sup>b</sup><br>1111 <sup>c</sup> | 1277 <sup>b</sup><br>1112 <sup>c</sup> |
| $q$ , sens. X <sup>h</sup>     | –                                      | –                                      | –                                      | –                                      | 1098                                   | 1093                                   |
| $y$ , sens. X <sup>i</sup>     | –                                      | –                                      | –                                      | –                                      | 534<br>514<br>498                      | 533<br>518<br>494                      |

<sup>a</sup> Banda enmascarada. <sup>b</sup> Vibración de tensión asimétrica. <sup>c</sup> Vibración de tensión simétrica. <sup>d</sup> Vibración de tensión del enlace C=O. <sup>e</sup> Vibración de tensión del enlace C–O. <sup>f</sup> Diferencia entre  $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})$  y  $\bar{\nu}_s(\text{COO})$ . <sup>g</sup> Diferencia entre  $\bar{\nu}(\text{C=O})$  y  $\bar{\nu}(\text{C–O})$ . <sup>h</sup> Modo  $q$  de las vibraciones sensibles a X. <sup>i</sup> Modo  $y$  de las vibraciones sensibles a X.

**Tabla B.23.** Selección de distancias de enlace (Å), y ángulos de enlace y de torsión (°) de las estructuras cristalinas de los aductos **10n**·2(CDCl<sub>3</sub>), **11p**·4(CDCl<sub>3</sub>), **12a**·4(CH<sub>3</sub>COOH), **13n**·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O), **16a**·2(CH<sub>3</sub>COOH) y **16b**. Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

| <b>Aducto 10n·2(CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup></b>   |             |                  |             |
|---|-------------|------------------|-------------|
| Distancias de enlace                                |             |                  |             |
| Pd(1)–C(1)  | 1,990 (3)   | Pd(1)–O(1')      | 2,129 (2)   |
| Pd(1)–N(1)  | 2,037 (3)   | Pd(1)–N(2)       | 2,036 (3)   |
| Ángulos de enlace                                   |             |                  |             |
| C(1)–Pd(1)–N(1)                                     | 81,00 (11)  | N(2)–Pd(1)–C(1)  | 93,76 (11)  |
| N(1)–Pd(1)–O(1')                                    | 92,49 (9)   | C(1)–Pd(1)–O(1') | 172,86 (10) |
| O(1')–Pd(1)–N(2)                                    | 92,79 (9)   | N(1)–Pd(1)–N(2)  | 174,69 (10) |
| <b>Aducto 11p·4(CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup></b>   |             |                  |             |
| Distancias de enlace                                |             |                  |             |
| Pd(1)–C(1)  | 2,012 (2)   | Pd(1)–O(1')      | 2,1062 (18) |
| Pd(1)–N(1)  | 2,101 (2)   | Pd(1)–P(1)       | 2,2539 (11) |
| Ángulos de enlace                                   |             |                  |             |
| C(1)–Pd(1)–N(1)                                     | 81,47 (10)  | P(1)–Pd(1)–C(1)  | 95,76 (8)   |
| N(1)–Pd(1)–O(1')                                    | 89,70 (8)   | C(1)–Pd(1)–O(1') | 171,16 (9)  |
| O(1')–Pd(1)–P(1)                                    | 92,98 (6)   | N(1)–Pd(1)–P(1)  | 174,58 (6)  |
| <b>Aducto 12a·4(CH<sub>3</sub>COOH)<sup>a</sup></b> |             |                  |             |
| Distancias de enlace                                |             |                  |             |
| Pd(1)–C(1)  | 1,956 (2)   | Pd(1)–O(4')      | 2,1492 (16) |
| Pd(1)–N(1)  | 2,0543 (18) | Pd(1)–O(3)       | 2,0385 (16) |

(Tabla B.23, cont.)

**Aducto 12a·4(CH<sub>3</sub>COOH)<sup>a</sup>**

Ángulos de enlace

|                  |            |                  |            |
|------------------|------------|------------------|------------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)  | 81,34 (8)  | O(3)–Pd(1)–C(1)  | 91,35 (8)  |
| N(1)–Pd(1)–O(4') | 100,11 (7) | C(1)–Pd(1)–O(4') | 176,57 (7) |
| O(4')–Pd(1)–O(3) | 87,09 (7)  | N(1)–Pd(1)–O(3)  | 172,45 (6) |

**Aducto 13n·4(CDCl<sub>3</sub>)·3(H<sub>2</sub>O)<sup>a</sup>**

Distancias de enlace

|            |           |             |             |
|------------|-----------|-------------|-------------|
| Pd(1)–C(1) | 1,974 (2) | Pd(1)–O(1') | 2,1257 (17) |
| Pd(1)–N(1) | 2,028 (2) | Pd(1)–N(2)  | 2,044 (2)   |

Ángulos de enlace

|                  |           |                  |            |
|------------------|-----------|------------------|------------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)  | 81,54 (9) | N(2)–Pd(1)–C(1)  | 96,35 (9)  |
| N(1)–Pd(1)–O(1') | 91,63 (7) | C(1)–Pd(1)–O(1') | 172,90 (8) |
| O(1')–Pd(1)–N(2) | 90,47 (7) | N(1)–Pd(1)–N(2)  | 177,87 (8) |

**Aducto 16a·2(CH<sub>3</sub>COOH)**

Distancias de enlace

|            |           |             |           |
|------------|-----------|-------------|-----------|
| Pd(1)–C(1) | 1,993 (6) | Pd(2)–C(20) | 1,982 (5) |
| Pd(1)–N(1) | 2,052 (4) | Pd(2)–N(2)  | 2,054 (5) |
| Pd(1)–O(1) | 2,161 (4) | Pd(2)–O(2)  | 2,050 (4) |
| Pd(1)–O(3) | 2,041 (4) | Pd(2)–O(4)  | 2,156 (4) |

Ángulos de enlace

|                 |            |                  |            |
|-----------------|------------|------------------|------------|
| C(1)–Pd(1)–N(1) | 81,0 (2)   | C(20)–Pd(2)–N(2) | 80,7 (2)   |
| N(1)–Pd(1)–O(1) | 97,84 (17) | N(2)–Pd(2)–O(4)  | 99,25 (17) |
| O(1)–Pd(1)–O(3) | 88,60 (17) | O(2)–Pd(2)–O(4)  | 88,15 (16) |

(Tabla B.23, cont.)

Aducto 16a·2(CH<sub>3</sub>COOH)

Ángulos de enlace (cont.)

|                 |             |                  |             |
|-----------------|-------------|------------------|-------------|
| O(3)–Pd(1)–C(1) | 92,4 (2)    | O(2)–Pd(2)–C(20) | 91,8 (2)    |
| C(1)–Pd(1)–O(1) | 175,28 (18) | C(20)–Pd(2)–O(4) | 175,24 (18) |
| N(1)–Pd(1)–O(3) | 173,13 (17) | N(2)–Pd(2)–O(2)  | 172,53 (17) |

Compuesto 16b<sup>a</sup>

Distancias de enlace

|            |            |              |           |
|------------|------------|--------------|-----------|
| Pd(1)–C(1) | 1,980 (13) | Pd(1)–Cl(1') | 2,464 (3) |
| Pd(1)–N(1) | 2,089 (9)  | Pd(1)–Cl(1)  | 2,337 (3) |

Ángulos de enlace

|                    |            |                   |           |
|--------------------|------------|-------------------|-----------|
| C(1)–Pd(1)–N(1)    | 81,6 (4)   | Cl(1)–Pd(1)–C(1)  | 93,7 (3)  |
| N(1)–Pd(1)–Cl(1')  | 100,5 (3)  | C(1)–Pd(1)–Cl(1') | 177,1 (4) |
| Cl(1')–Pd(1)–Cl(1) | 84,08 (10) | N(1)–Pd(1)–Cl(1)  | 174,6 (3) |

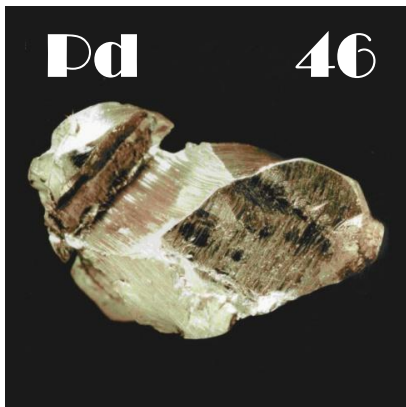
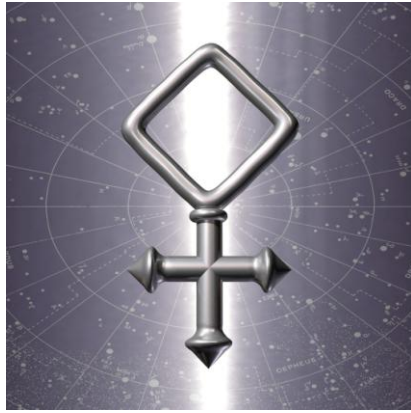
<sup>a</sup> Los átomos generados por simetría llevan adicionalmente el símbolo «'» en su etiqueta. La transformación de simetría para generar estos átomos es:  $-x+2, -y+1, -z$  (**10n**);  $-x+1, -y+1, -z+1$  (**11p**);  $-x, y, -z+1/2$  (**12a**);  $-x+1/2, -y+1/2, -z$  (**13n**);  $y-x, -y+1, -z+1$  (**16b**).











U  
B