

REACCIONES DE CICLOMETALACION DE BENCILIDENBENCILAMI-
NAS Y BENCILIDEN- β -FENILETILAMINAS CON SALES DE PALADIO

Memoria presentada en la Facultad de Química de Barcelona - por Joan Albert Mach para aspirar al grado de licenciatura en Química .

Barcelona , Mayo de 1984

Mi agradecimiento :

Al Dr. Joaquim Sales , Director de este trabajo , por su orientación , estímulo y ayuda personal .

Al Dr. Jaume Granell por las discusiones mantenidas para la resolución de los problemas experimentales y la interpretación de los espectros RMN de ^1H .

A todos mis compañeros por su apoyo moral .

A mis padres

INDICE :

1.- INTRODUCCION	1
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	5
3.- PREPARACION DE LOS COMPLEJOS	
$[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph})\text{X}]_2$	
$[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph})\text{XPPH}_3]$	
$[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph})\text{X}(\text{PET}_3)_2]$	
3.1.- CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LAS RE- ACCIONES DE CICLOMETALACION DE LIGANDOS N-DADORES.....	13
3.2.- ACCION DE SALES DE PALADIO SOBRE BENCILI- DENBENCILAMINAS Y BENCILIDEN- β -FENILETILAMINAS	20
3.2.a.- ACCION DEL PdCl_2 SOBRE LAS BENCILIDEN- BENCILAMINAS I _a Y I _b	27
3.2.b.- ACCION DEL $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ SOBRE LAS BENCILI- DENBENCILAMINAS I _a , I _b Y I _c Y LAS BENCILIDEN- β -FENILETIL- AMINAS I _d Y I _e	28
3.3.- ACCION DE FOSFINAS TERCIARIAS SOBRE LOS NUEVOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS	32
3.3.a.- ACCION DE LA TRIETILFOSFINA SOBRE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS	33
3.3.b.- ACCION DE LA TRIFENILFOSFINA SOBRE - LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS	38
4.- CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS PRODUCTOS PRE- PARADOS	41
4.1.- ESTUDIO DE LOS ESPECTROS IR	
4.1.a.- BANDAS DEBIDAS A LAS IMINAS	43

4.1.b.-BANDAS DEBIDAS A LA TRIETILFOSFINA	45
4.1.c.-BANDAS DEBIDAS A LA TRIFENILFOSFINA....	46
4.1.d.-BANDAS DEBIDAS AL ACETATO	47
4.2.- ESTUDIO DE LOS ESPECTROS RMN DE ^1H	
4.2.a.-ESPECTROS RMN DE ^1H DE LAS IMINAS LI- BRES	48
4.2.b.-ESTUDIO DE LOS ESPECTROS RMN DE ^1H DE LOS PRODUCTOS CICLOMETALADOS	50
4.2.c.-ESTUDIO DE LOS ESPECTROS RMN DE ^1H DE LOS PRODUCTOS METALADOS $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph})\text{X}(\text{Pet}_3)_2]$..	55
5.- APENDICE : ESPECTROS IR Y RMN DE ^1H	67
6.- PARTE EXPERIMENTAL	112
7.- CONCLUSIONES	122
8.- BIBLIOGRAFIA	126

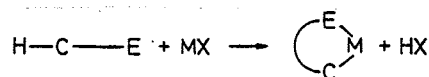
1. INTRODUCCION :

Dentro de la Química Organometálica uno de los campos que en la actualidad merece mayor atención es el relacionado con la activación de enlaces C-H por compuestos de metales de transición .

Si bien durante los dos últimos años se ha conseguido la activación de hidrocarburos alifáticos como algunos cicloalcanos y el propio metano , se está aún muy lejos de disponer de un modelo que explique los factores que condicionan dicha activación y de conocer el mecanismo por el que se produce .

Se conocen , en cambio , numerosos ejemplos en los que hidrógenos enlazados a átomos de carbonos con hibridación sp^2 , generalmente compuestos aromáticos , reaccionan con sales de elementos de transición .

Estos procesos , denominados reacciones de ciclometalación , dan lugar a la formación de un ciclo que contiene un enlace $\sigma(M-C)$ formado a partir de un enlace C-H de la molécula orgánica que contiene un heteroátomo con buenas características dadoras .



Además de permitir un mejor conocimiento de los factores que influyen en la reactividad de los enlaces C-H , tales como la naturaleza de la molécula orgánica , del metal

y de las condiciones experimentales , el estudio de los compuestos ciclometalados presenta un importante interés adicional en sus posibles aplicaciones en síntesis orgánica . En este sentido cabe destacar la obtención de derivados orto-sustituidos , aprovechando la reactividad del enlace $\sigma(M-C)$, y la de heterociclos , generalmente por acción del monóxido de carbono .

Los primeros estudios sistemáticos de reacciones de ciclometalación los iniciaron Cope y colaboradores en 1965 . Dichos autores , experimentando con bencilaminas , llegaron a deducir algunas reglas generales , necesarias, para que se produzca la ciclometalación .

Los ligandos más estudiados son aquellos que tienen nitrógeno o fósforo como átomos dadores , si bien recientemente se han utilizado también moléculas con oxígeno , azufre o arsénico como átomos coordinadores . Por su parte los metales más investigados son el manganeso , rodio , iridio y paladio , aunque también están descritos algunos compuestos con platino , cobalto , hierro , níquel y molibdeno .

Según las reglas de Cope , la ciclometalación de ligandos N-dadores está especialmente favorecida cuando se puede formar un anillo de cinco eslabones , y cuando el metal es el paladio , la reacción se produce a través de un ataque electrófilo del metal al anillo aromático del ligando orgánico que previamente se ha coordinado mediante la formación de un enlace M-N .

Con el objeto de evaluar , la importancia relativa de estos factores , tamaño del anillo y ataque electrófilo , se

ha estudiado la acción del PdCl_2 y del $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ sobre las iminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ con $n=1$ y $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}$ o NO_2 y $n=2$ y $\text{R}=\text{H}$ o Cl .

Para $n=1$ (figura 1.1) pueden formarse dos anillos de cinco eslabones , y modificando el carácter electrónico - del sustituyente R pueden deducirse los factores que condicionan la formación del ciclo .

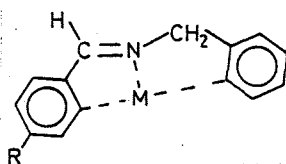


Figura 1.1

Para $n=2$ (figura 1.2) se pretende evaluar la tendencia a la formación de complejos ciclometalados que contengan anillos de cinco o seis eslabones de los ligandos N-dadores - al reaccionar con sales de paladio .

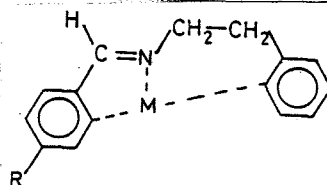


Figura 1.2

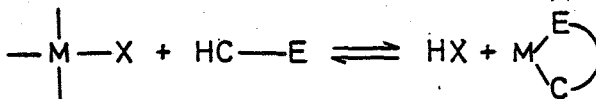
En todos los casos estudiados, los espectros RMN de ^1H indican que la metalación se produce en el anillo sustituido incluso cuando contiene el grupo NO_2 con formación de anillos que contienen la agrupación $-\text{CH}=\text{N}-$ por lo que se ha asignado la fórmula $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{X}]_2$ a los complejos ciclometalados aislados .

Estos resultados se oponen a los descritos en la bibliografía, donde por acción del acetato de paladio sobre $C_6H_4CH=NCH_2C_6H_5$ se propone la obtención de $[Pd(C_6H_4CH_2N=CHC_6H_5)OAc]_2$.

Se ha estudiado también la acción de fosfinas sobre las especies ciclometaladas dinucleares encontrándose que con la PEt_3 se consigue la rotura del enlace Pd-N con formación de $[Pd(pRC_6H_3CH=N(CH_2)_n C_6H_5)X(PEt_3)_2]$; mientras que con la PPh_3 , menos básica que la PEt_3 , sólo se consigue la formación de $[Pd(pRC_6H_3CH=N(CH_2)_n C_6H_5)XPPH_3]$.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS :

Uno de los métodos utilizados para la activación de enlaces C-H es la reacción de ciclometalación . En ella un ligando orgánico con un átomo dador reacciona con una sal metálica obteniéndose un compuesto cíclico que contiene un enlace (M-C)



La metalación se produce generalmente en la posición orto de un anillo aromático ; aunque se conocen algunos casos en los que se han metalado carbonos con hibridaciones sp^2 (1) , no aromáticos , o sp^3 (2) .

Los ligandos que experimentan la ciclometalación - suelen clasificarse según la naturaleza del átomo dador . Se han descrito complejos ciclometalados de ligandos que contienen como átomo dador N , P , As , O y S (3) , (4) , (5) .

Se han obtenido complejos ciclometalados con los metales Co , Mo , Fe , Ru , Rh , Ni , Pd , Pt , Ir y Mn (6) , (7) , (8) , (9) ; si bien los más utilizados han sido Ir , Pd y Mn con ligandos N y P dadores .

Los primeros estudios sistemáticos los iniciaron en 1.965 Cope y col. (10) al ensayar la acción de sales de paladio sobre las aminas de fórmula general $C_6H_5(CH_2)_mNH_{2-n}Me_n$.

Estos autores establecieron las siguientes reglas - para que se produzca la ciclometalación :

1ª) Debe producirse un ciclo de cinco eslabones .
Sólo se metala la N,N-dimetilbencilamina .

2ª) El nitrógeno debe ser terciario .

3ª) Proponen que la metalación procede vía sustitución electrófila .

Si bien estas normas no son extrapolables a todos los ligandos y sales metálicas utilizadas ; los ligandos N-dadores al reaccionar con sales de paladio se ajustan bastante a ellas .

Desde que se iniciaron los primeros trabajos sistemáticos con N,N-dimetilbencilaminas (10) y azobencenos (11)-se han ciclometalado numerosos ligandos N-dadores con sales de paladio , entre ellos :

1) Aminas alílicas :

N,N-dimetilalilamina y N,N-dimetil-2-metilalilamina (12)

2) Aminas aromáticas :

N,N-dimetilbencilamina (10)

Trifenilmetilamina y

N-metiltrifenilmetilamina (13)

N,N,N',N'-tetraetil-p-xililenodiamina (14)

1-dimetilaminometilnaftaleno (15)

o-dimetilaminotolueno (16)

N,N'-dibencil-N,N'-dimetil-1,2-etanodiamina (17)

3) Azocompuestos :

Azobenceno (11)

Arilazonaftaleno (18)

4) Iminas :

Bencilidenmetilamina y bencilidenanilina (19)

Bencilidenanilina e iminas similares (20)

Bencilidenbencilamina y α -metilbencilidenbencilamina (21) y (22)

5) Oximas :

N-hidroxifenilmetilenamina y oximas y cetoximas similares (23)

Biacetilmonoxima de la fenilhidrazona (24)

6) Azinas :

Benzalazina (21) , (25) , (26) , (27)

7) Compuestos heterocíclicos :

2-fenilpiridina (28)

Benzo-[h]-quinoleína y 8-metilquinoleína (29)

2-bencilpiridinas (30)

2-anilinopiridinas (31)

1-etil-2-fenilimidazol (32)

3,4-dimetil-1-feniltriazol (33)

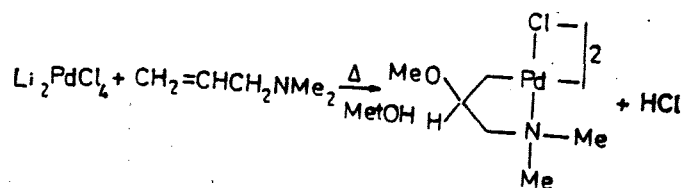
2-(2-tienil)piridina y 2-(3-tienil)piridina (34)

8) Hidrazonas :

Hidrazona de la acetofenona , metilhidrazona de la acetofenona y fenilhidrazona de la acetofenona (35)

Si bien generalmente la paladiación se produce en la posición orto de un anillo aromático y va acompañada de la formación de un ciclo de cinco eslabones algunos de los ligandos citados se apartan de este comportamiento general .

La N,N-dimetilalilamina (12) se metala al tratarse con Li_2PdCl_4 a reflujo de metanol según la reacción :



La 2-bencilpiridina (30) y la 2-anilinopiridina (31) se metalan formando ciclos de seis eslabones . Figuras 2.1 y 2.2 .

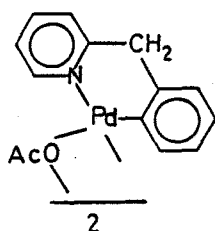


Figura 2.1

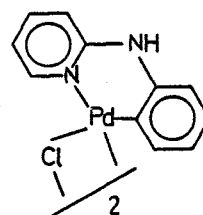


Figura 2.2

El ortodimetilaminotolueno (16) y la 8-metilquinoleína (29) experimentan la metalación en el carbono metílico . Figuras 2.3 y 2.4 .

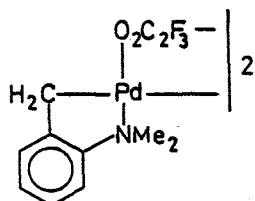


Figura 2.3

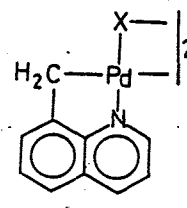


Figura 2.4

Algunos de los ligandos citados presentan la capacidad de experimentar una doble metalación al usar un exceso de sal metálica .

La N,N,N',N'-tetraetil-p-xililenodiamina (14) experimenta la doble metalación del anillo bencénico dando lugar a dos tipos de isómeros ; según se metalen las posiciones 2 y 5 ó 2 y 3 del anillo aromático . Figuras 2.5 y 2.6 .

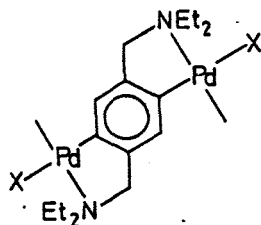


Figura 2.5

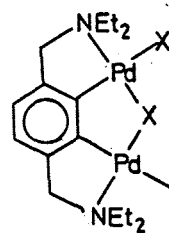


Figura 2.6

Las benzalazinas (26) experimentan la metalación de los dos anillos aromáticos en exceso de sal metálica . Figura 2.7 .

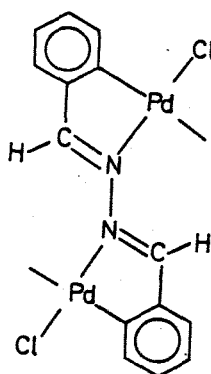


Figura 2.7

Si bien los complejos ciclometalados son generalmente dímeros ; algunos de los complejos dimetalados descritos se cree que tienen naturaleza polímera como es el caso de las benzalazinas dimetaladas (26) , figura 2.7 , y del isómero 2,5-dimetalado de la N,N,N',N'-tetraetilxililenodiamina (14) , figura 2.5 .

El ligando bidentado N,N'-dibencil-N,N'-dimetil-1,2-etanodiamina dada su peculiar estructura experimenta la doble metalación dando lugar a un complejo ciclometalado monómero (17) . Figura 2.8 .

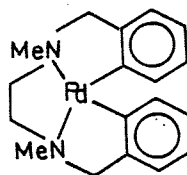
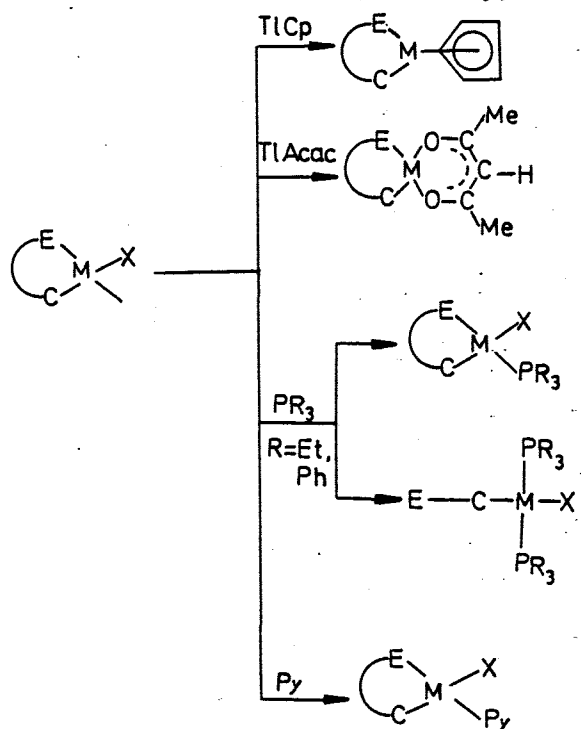


Figura 2.8

Para la caracterización de los complejos ciclometalados dimeros o polímeros , generalmente insolubles , se han ensayado diferentes tipos de reacciones con el objeto de preparar especies monómeras , generalmente más solubles . Entre ellas destacan las reacciones con $TlCp$, $Tl(Acac)$, fosfinas y aminas (20) , (35) (ver esquema 2.1) .



Esquema 2.1

El paladio metala preferentemente las posiciones activadas para la sustitución electrófila . Al tratar el meta-fluoroazobenceno (11) con Li_2PdCl_4 se metala en un 80% el anillo no sustituido (figura 2.9) y en 20% el anillo sustituido (figura 2.10) .

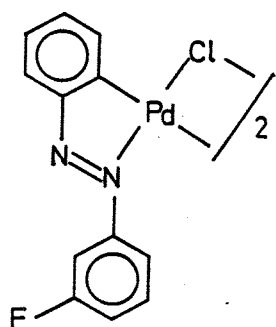


Figura 2.9

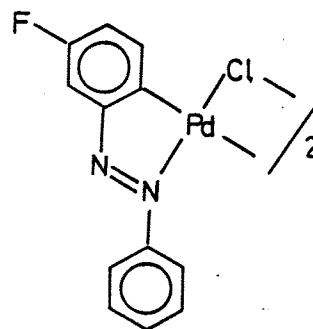


Figura 2.10

No obstante otros factores , a parte de los electrónicos , influyen en el proceso de ciclometalación de ligandos N-dadores con sales de paladio .

Los arilazonaftalenos (18) presentan tres posiciones , no equivalentes , aptas para experimentar la metalación ; sin embargo , aún cuando las posiciones 6' y 8 estén activadas para la sustitución electrófila , la metalación se produce en la posición 2 del naftaleno . Figura 2.11 .

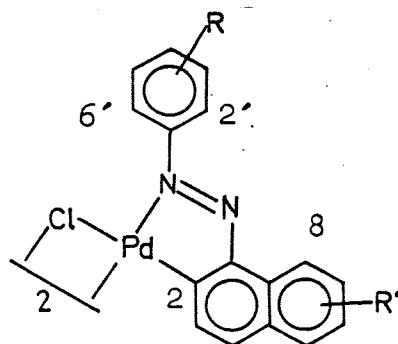


Figura 2.11

En relación con las bencilidenbencilaminas estudiadas en esta Memoria se han hallado dos referencias en la bibliografía .

En 1.975 Thompson y Heck (21) describen la ciclometalación de la bencilidenbencilamina y de la α -metilbencilidenbencilamina con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ e indican que estas iminas se metalan en la posición 2'. Figura 2.12 .

Posteriormente Dehand y Pfeffer (22) al tratar el complejo $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ con acetofenona aislan el complejo ciclometalado de la α -metilbencilidenbencilamina e indican - que la metalación se produce en la posición 2 . Figura 2.13 .

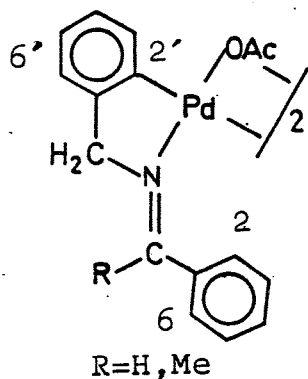


Figura 2.12

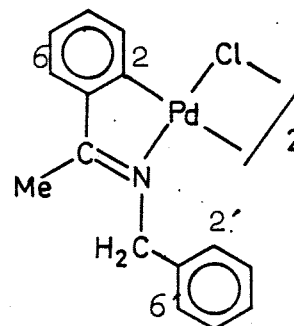
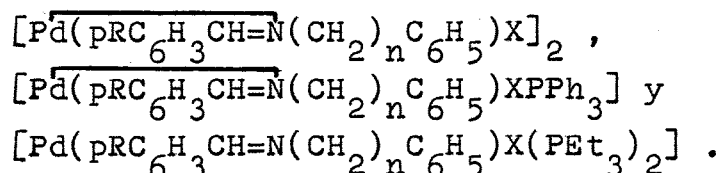


Figura 2.13

En relación con las benciliden- β -feniletilaminas no se han hallado referencias bibliográficas .

3. PREPARACION DE LOS COMPLEJOS :



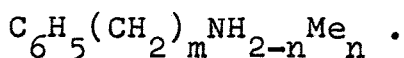
3.1 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LAS REACCIONES DE CICLOMETALACION DE LIGANDOS N-DADORES .

Los ligandos aromáticos con un átomo con buenas características dadoras frecuentemente experimentan reacciones de ciclometalación con sales o complejos de metales de transición .

Numerosos complejos ciclometalados se han descrito en la bibliografía siendo los que contienen ligandos N o P - dadores y como átomo central Pd, Mn o Ir los más estudiados .

El mecanismo de la reacción depende de la naturaleza del átomo dador y del metal . Para los ligandos N-dadores se propone que la ortometalación procede vía sustitución electrófila o nucleófila según que el metal empleado sea el paladio o el manganeso . Para los ligandos P-dadores al reaccionar con complejos de Iridio se ha propuesto que la ortometalación procede mediante una adición oxidante del enlace C-H al metal .

Los primeros estudios sistemáticos sobre las reacciones de ciclometalación de ligandos N-dadores los iniciaron en 1.965 Cope y Col. (10) al experimentar la acción del Li_2PdCl_4 sobre las bencilaminas de fórmula general



Estos autores observaron que la ciclometalación de estas aminas sólo se produce si $m=1$ y $n=2$; aislándose cuando $m=0$ ó $m=2$ ó $n \neq 2$ los complejos $[PdCl_2(amina)_2]$.

Estos resultados sugieren que es necesaria para que se produzca la ciclometalación la formación de un ciclo de cinco miembros .

Los ligandos N-dadores al reaccionar con sales de paladio presentan una fuerte tendencia a la formación de ciclos de cinco eslabones . No obstante , recientemente , se han preparado complejos ciclometalados que contienen un anillo de seis eslabones con 2-bencilpiridinas y 2-anilinopiridinas (30) , (31) (ver figuras 2.1 y 2.2) .

Copey y col. (10) al ensayar la acción del Li_2PdCl_4 sobre N,N-dimetilbencilaminas parasustituidas encuentran que la p-metoxi-N,N-dimetilbencilamina se metala más rápidamente que la N,N-dimetilbencilamina ; mientras que la p-nitro-N,N-dimetilbencilamina no se metala en estas condiciones .

Estos resultados sugieren que la metalación de las N,N-dimetilbencilaminas procede vía un ataque electrófilo del metal al anillo aromático .

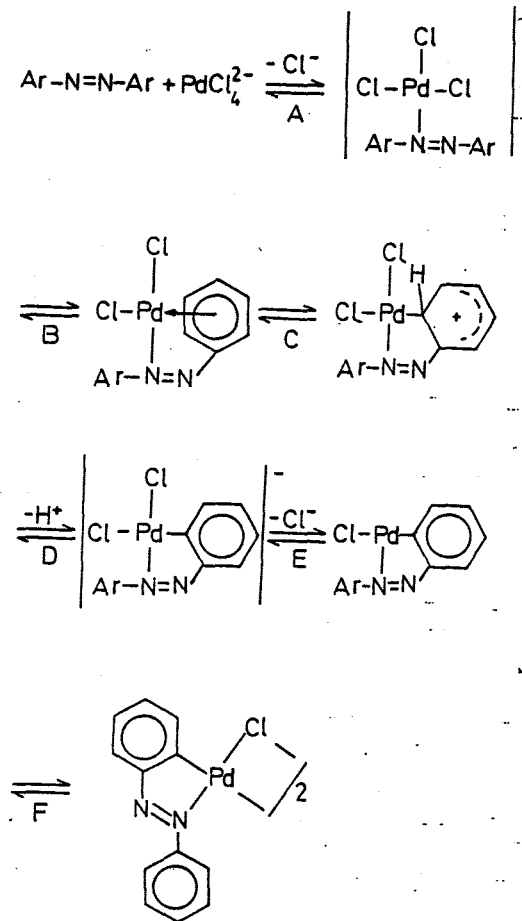
Resultado de sus investigaciones estos autores han establecido las siguientes reglas para la ciclometalación de las bencilaminas .

- 1a) El anillo que se forma debe ser cinco eslabones.
- 2a) El nitrógeno debe ser terciario .
- 3a) Se sugiere que la ciclometalación se produce a través de un ataque electrófilo del metal al anillo aromáti-

co .

Los ligandos N-dadores al reaccionar con sales o complejos de paladio (II) generalmente ajustan su comportamiento a las reglas de Cope .

G.W. Parshall (36) propone para la ciclometalación del azobenceno con Li_2PdCl_4 el siguiente mecanismo :



- A) Coordinación del ligando
- B) Formación de un complejo π -areno
- C) Ataque electrófilo del paladio al anillo aromático
- D) Pérdida de un protón

- E) Pérdida de un cloruro
- F) Formación del dímero .

Este autor indica que no existe evidencia de la formación del complejo π -areno y en apoyo de este mecanismo se ñala que se ha aislado el complejo no metalado y que se meta la al calentarlo en solución .

Posteriormente Hartwell (29) ha descrito la metalación de la benzo-[h]-quinoleína (figura 3.1) . Dada la estructura planar de este ligando no es posible la formación del complejo π -areno ; lo que demuestra que la formación de éste no es necesaria para que se produzca la metalación .

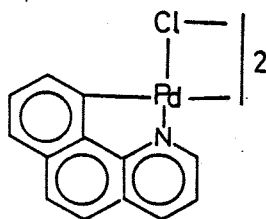


Figura 3.1

Diferentes ligandos N-dadores de carácter aromático (3) han sido ciclometalados con sales o complejos de Pd(II) o Pt(II) ; siendo las sales de paladio(II) agentes metaladores más fuertes que las de Pt(II) y en general se acepta que la metalación procede vía un ataque electrófilo del metal al anillo aromático .

Stone y col. (11) han realizado un estudio comparativo entre la acción del PdCl_2 y del complejo $[\text{MnMe}(\text{CO})_5]$ sobre fluoroazobencenos .

Estos autores encuentran que el paladio produce la metalación del anillo más rico en electrones ; mientras que el complejo $[\text{MnMe}(\text{CO})_5]$ metala preferentemente el anillo pobre

en electrones .

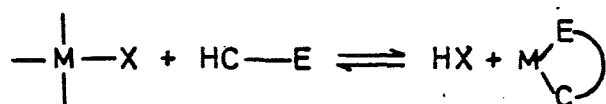
Estos resultados sugieren que la ciclometalación de ligandos N-dadores con sales o complejos de Pd(II) procede - vía sustitución electrófila aromática ; mientras que la ciclometalación de ligandos N-dadores con complejos más ricos en electrones , como el $[\text{MnMe}(\text{CO})_5]$, procede vía sustitución nucleófila .

Otras consideraciones que atañen a las reacciones de ligandos N-dadores con sales o complejos de Pd(II) han sido descritas en la bibliografía ; en especial destacan la influencia en el proceso de ciclometalación de la presencia - de un exceso de ligando y del anión acetato .

Cope y Friedrich (10) observan que la metalación de la N,N-dimetilbencilamina se produce con mayor rendimiento - si en el medio está presente un exceso de ligando .

Shaw (17) indica que la presencia de NaAcO en el medio de reacción favorece los procesos de metalación de dibencilaminas .

Duff y Shaw (37) a la vista de estos resultados y ante la observación de que el ácido clorhídrico invierte las reacciones de ciclometalación proponen la existencia del equilibrio :



Estos autores indican que el exceso de ligando o el anión acetato neutralizan el ácido liberado desplazando el equilibrio hacia la formación del complejo ciclometalado .

Sin embargo Trofimenko (38) describe la metalación - del 1-fenilpirazol en presencia de HCl o de HClO₄ diluido .

Estos resultados tal como indica Parshall (36) sugieren que los efectos de un exceso de ligando y del NaAcO son- probablemente cinéticos .

Se han empleado diferentes sales y complejos de paladio (II) en las reacciones de ciclometalación de ligandos N-dadores ; siendo las más utilizadas : Pd(AcO)₂ , PdCl₂ , Li₂PdCl₄ , K₂PdCl₄ y [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] .

Cope y Friedrich (10) al ensayar la acción del PdCl₂ , Li₂PdCl₄ y K₂PdCl₄ sobre bencilaminas indican que el rendimiento en producto ciclometalado aumenta en el orden

K₂PdCl₄ ≈ Li₂PdCl₄ < PdCl₂ .

Estudios realizados con 2-arilpiridinas (28) indican que estos ligandos se metalan con Pd(AcO)₂ o Li₂PdCl₄ , mientras que el [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] no metala estos ligandos .

Molnar y Orchin (39) han descrito la metalación de - la bencilidenanilina con [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] . No obstante Onoue y Moritani (20) al reproducir este trabajo no consiguen obtener el producto ciclometalado .

Estos autores al tratar la bencilidenanilina con acetato de paladio a reflujo de ácido acético consiguen su metalación en 50 minutos (Figura 3.2) .

Posteriormente Thompson y Heck (21) en las mismas condiciones que Onoue y Moritani han ciclometalado la N,N-dimetilbencilamina , la bencilidenbencilamina , α-metilbencilidenbencilamina y diferentes N-alquilhidrazonas de la acetofenona .

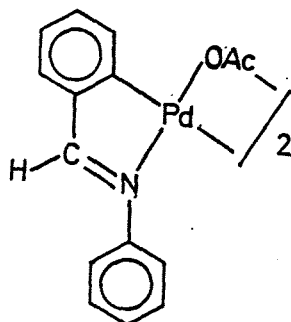
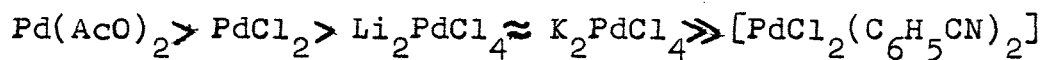


Figura 3.2

La 2-bencilpiridina (30) al tratarse con PdCl_2 a reflujo de metanol no se metala, sin embargo al tratarse con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ a reflujo de ácido acético se obtiene el correspondiente complejo ciclometalado con un ciclo de seis eslabones (ver figura 2.1) .

La 4,4'-dinitrobenzalazina no se metala con PdCl_2 a reflujo de ácido acético (26) ; sin embargo al tratar esta benzalazina con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ a reflujo de ácido acético se consigue su metalación (27) .

Los resultados descritos indican que el poder ciclometalador de las sales y complejos de paladio (II) sigue el siguiente orden :



3.2 ACCION DE SALES DE PALADIO SOBRE BENCILIDENBENCIL-AMINAS Y BENCILIDEN- β -FENILETILAMINAS .

En general las reacciones de ciclometalación de ligandos N-dadores se han interpretado mediante un mecanismo de sustitución electrófila o nucleófila según que el metal empleado sea el Pd o el Mn .

En este Departamento se han realizado trabajos de ciclometalación con azinas e iminas con el objeto de profundizar en los factores que influyen en las reacciones de ciclometalación .

J. Granell (26) ha investigado la acción del PdCl_2 sobre las azinas de fórmula $(\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH=N})_2$ con $\text{R} = \text{NMe}_2, \text{H}, \text{Cl}$ o NO_2 y ha observado que si R es igual a H o Cl se aíslan los productos dimetalados $([\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH=N})]_2)_n$; mientras que si R es igual a NO_2 no se aísla producto ciclometalado .

Este autor indica que cuando R es igual a NMe_2 el proceso mayoritario es la reducción de Pd(II) a Pd(0) .

R.M.ª Ceder (27) ha investigado la acción de compuestos de paladio y manganeso sobre las benzalazinas de fórmula general $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH=N-N=CHC}_6\text{H}_4\text{pR}'$ observando que para $\text{R}=\text{H}$ y $\text{R}' \neq \text{NO}_2$ o $\text{R}=\text{NO}_2$ y $\text{R}'=\text{NMe}_2$ la cantidad estequiométrica de acetato de paladio produce la metalación del anillo más rico en electrones y para $\text{R}=\text{H}$ y $\text{R}'=\text{Cl}$ se metala mayoritariamente el anillo no sustituido . El complejo $[\text{MnMe}(\text{CO})_5]$ no produce la metalación del anillo que contiene el sustituyente NO_2 ; aislándose cuando $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ los productos mono o dimetalados .

D. Sainz (40) al estudiar la acción del $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ sobre las bencilidenanilinas de fórmula general $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ con $\text{R}=\text{NMe}_2$, H , Cl o NO_2 obtiene los correspondientes complejos ciclometalados (figura 3.3). Destaca de estos resultados la metalación de la p-nitrobencilidenanilina ; imina que está desactivada para la sustitución electrófila .

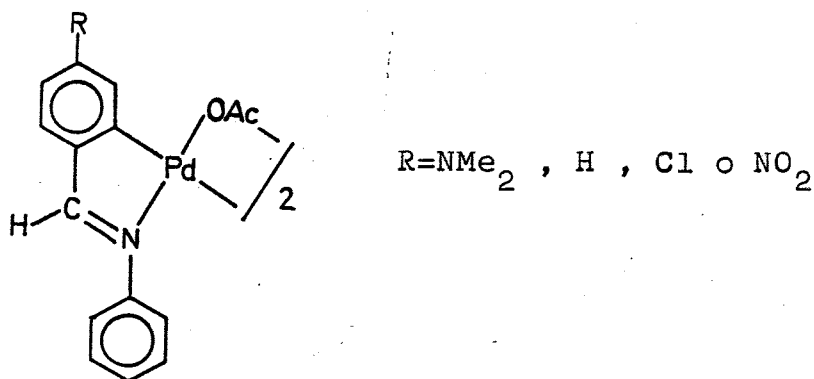


Figura 3.3

Con el objeto de profundizar en los factores que influyen en las reacciones de ciclometalación se ha estudiado la acción de sales de paladio sobre las bencilidenbencilaminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ con $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}$ o NO_2 ; iminas I_a , I_b y I_c respectivamente , y las benciliden- β -feniletilaminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ con $\text{R} = \text{H}$ o Cl ; iminas I_d y I_e , respectivamente .

Estas iminas se han preparado por reacción entre los aldehídos y las aminas correspondientes (41) tal como se indica en la parte experimental .

Thompson y Heck (21) han ciclometalado la bencilidenbencilamina y la α -metilbencilidenbencilamina con acetato de paladio a reflujo de ácido acético . A pesar de que la or-

topaladiación de cualquiera de los dos anillos aromáticos - de estas iminas conduce a la formación de un producto ciclo- metalado con un anillo de cinco eslabones (figura 3.4) , estos autores proponen que la metalación se produce en la po- sición 2' (figura 3.5)

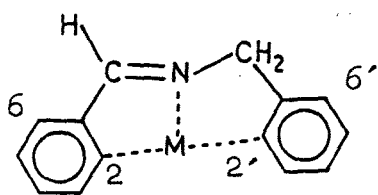


Figura 3.4

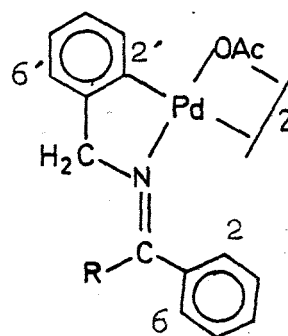


Figura 3.5

Posteriormente Pfeffer y col. (22) al tratar el com- plejo $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ con acetofenona obtienen el com- plejo ciclo- metalado de la α -metilbencilidenbencilamina . Es- tos autores proponen que la metalación se produce en la posi- ción 2 . Figura 3.6 .

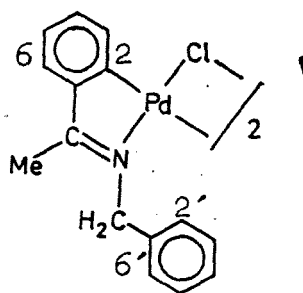


Figura 3.6

Sorprendentemente las distintas estructuras propues- tas por Heck y Pfeffer para los complejos de ciclometalación de la α -metilbencilidenbencilamina se basan en ambos casos -

en los espectros RMN de ^1H de los productos aislados. . Dada la complejidad de los espectros RMN de ^1H de estos productos en la zona de protones aromáticos no es posible establecer - cuál de los dos anillos aromáticos experimenta la ortopala-- diación .

La presencia de sustituyentes en los anillos aromáti-- cos aportará suficiente información para establecer en cuál-- de los dos anillos aromáticos se produce la metalación .

La acción de sales de paladio (II) sobre las bencili-- denbencilaminas I_a , I_b y I_c permitirá determinar cuál de los dos anillos aromáticos está favorecido para experimentar la-- metalación y simultaneamente informará de la influencia de - la naturaleza electrónica del sustituyente en el proceso de-- ciclometalación de estas iminas .

Las benciliden- β -feniletilaminas no han sido objeto-- de estudio hasta la fecha . Estas iminas pueden dar lugar a la formación de complejos ciclometalados con anillos de cin-- co o seis eslabones . Figura 3.7 .

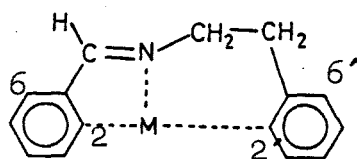


Figura 3.7

El 1-dimetilaminometilnaftaleno (15) ha sido tratado con Li_2PdCl_4 y butil-litio. Mientras que el butil-litio meta-- la la posición 8 en un 88% con formación de un ciclo de seis eslabones y la posición 2 en un 12% con formación de un ci-- clo de cinco eslabones ; el Li_2PdCl_4 metala selectivamente - el carbono 2 formando un ciclo de cinco eslabones (figuras

3.8 , 3.9 y 3.10) .

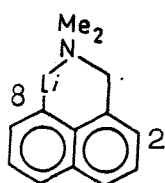


Figura 3.8

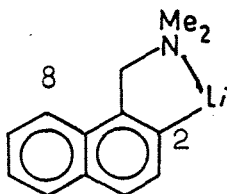


Figura 3.9

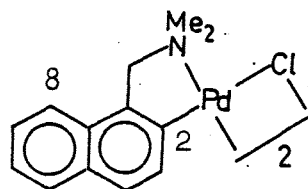


Figura 3.10

Estos resultados sugieren que con ligandos N-dadores y sales de paladio la formación de un ciclo de cinco eslabones está favorecida frente a la formación de un ciclo de seis eslabones ; por lo que es de esperar que la benciliden- β -feniletilamina experimente la ortopaladiación en la posición 2 (ver figura 3.7) ya que así la ortopaladiación va acompañada de la formación de un ciclo de cinco eslabones.

La acción de sales de paladio sobre las benciliden- β -feniletilaminas I_d y I_e permitirá evaluar la tendencia a la formación de ciclos de cinco o seis eslabones de los ligandos N-dadores al reaccionar con sales de paladio .

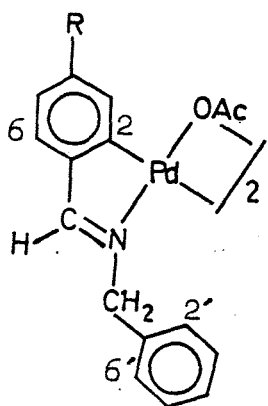
Se ha ensayado la acción del $PdCl_2$ sobre las bencilidbenzilaminas I_a y I_b y la acción del $Pd(AcO)_2$ sobre las bencilidenbencilaminas I_a , I_b y I_c y las benciliden- β -feniletilaminas I_d y I_e .

Estas reacciones se han realizado manteniendo la sal de paladio y la imina a reflujo de ácido acético ; obteniéndose los siguientes resultados :

1º) Se observa el depósito de cantidades importantes de paladio metálico . La deposición de paladio metálico disminuye cuando se utiliza el $Pd(AcO)_2$ en lugar del $PdCl_2$.

Una relación molar de ligando y sal metálica de 2 a 1 minimiza la deposición de paladio metálico .

2º) Las bencilidenbencilaminas estudiadas (iminas I_a , I_b y I_c) experimentan la metalación en la posición 2 (ver figura 3.11) . Destaca que la p-nitrobencilidenbencil



R= H , Cl , NO₂

Figura 3.11:

amina se metala en el anillo bencénico que contiene el sustituyente NO₂ que desactiva el núcleo aromático frente a la sustitución electrófila .

Al comparar con ligandos N-dadores relacionados con la p-nitrobencilidenbencilamina se encuentra que la N,N-dimetilbencilamina se metala con Li₂PdCl₄ a reflujo de metanol ; mientras que la p-nitro-N,N-dimetilbencilamina da lugar a un complejo no metalado en las mismas condiciones (10) (ver figuras 3.12 y 3.13) . La p-nitro benzalazina con la cantidad estequiométrica de Pd(AcO)₂ se metala en el anillo no sustituido ; mientras que la 4,4'-din nitrobenzalazina se dimetala con un exceso de sal metálica (27) (ver figuras 3.14 y 3.15) .

Este conjunto de resultados permite establecer que la ortopaladiación de ligandos N-dadores conjugados como las bencilidenbencilaminas y las benzalazinas está dirigida por el efecto estabilizador que introduce el cierto carácter aromático del ciclo formado cuando la metalación sucede en el anillo aromático unido al carbono metínico por conjugación de los sistemas π -aromático , π -metínico y un orbital "d" de simetría apropiada del paladio ; tal como se ob-

serva en la p-nitrobencilidenbencilamina , en la que el efecto de estabilización introducido por la conjugación del del ciclo formado tiene mayor importancia que el efecto de sactivante del grupo nitro .

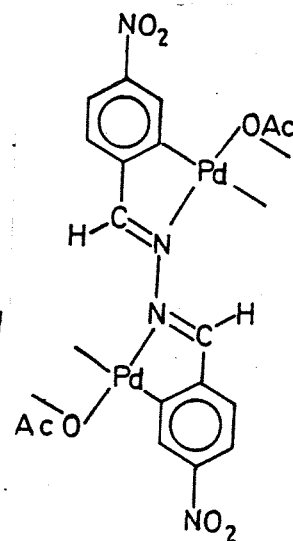
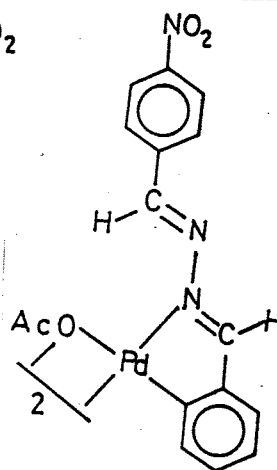
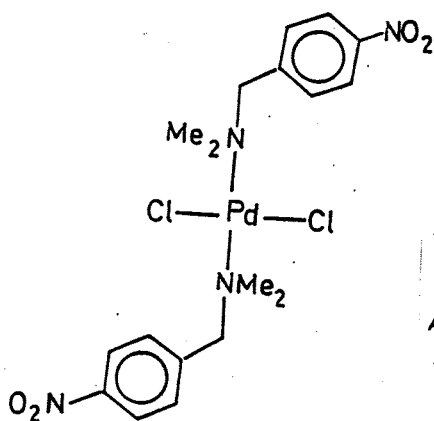
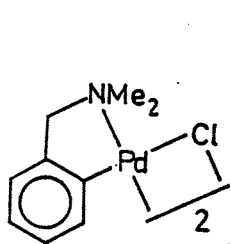
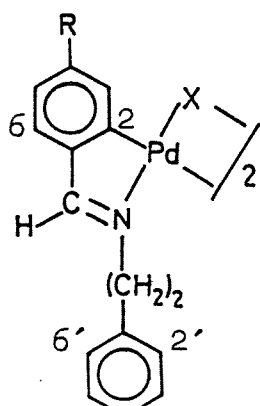


Figura 3.12 Figura 3.13

Figura 3.14 Figura 3.15

3º) Las benciliden- β -feniletilaminas (.I_d y I_e) se han metalado en la posición 2 (ver figura 3.7) formando un ciclo de cinco eslabones (ver figura 3.16) .



X	R
Cl	H
OAc	Cl

La formación de un complejo ciclometalado con un anillo de cinco eslabones se ha preferido a la formación de un complejo ciclometalado con un ciclo de seis eslabones , tal como se esperaba .

Figura 3.16

3.2.a ACCION DEL PdCl₂ SOBRE LAS BENCILIDENBENCILAMINAS I_a y I_b .

La bencilidenbencilamina , imina I_a , se trató con PdCl₂ a reflujo de ácido acético en proporciones equimoleculares ; observándose una gradual y rápida deposición de paladio metálico . Después de 20 minutos de reflujo se filtró el precipitado formado y se lavó con agua y éter . Se obtuvo un sólido impurificado con paladio metálico que un posterior tratamiento con fosfinas demostró que contenía el complejo ciclometalado $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, complejo II_a .

Se ensayó la reacción de la imina I_a con PdCl₂ en la relación molar de ligando y sal metálica de 2 a 1 sin obtenerse mejores resultados .

La p-clorobencilidenbencilamina , imina I_b , se trató con PdCl₂ a reflujo de ácido acético con un exceso de ligando del 100% . Después de 1 hora de reflujo se filtró el sólido formado y se lavó con agua y éter . Este sólido , altamente impurificado con paladio metálico , contenía el complejo ciclometalado $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_2$; complejo II_b , según demostró un posterior tratamiento con fosfinas.

3.2.b ACCION DEL Pd(AcO)₂ SOBRE LAS BENCILIDENBENCIL-
AMINAS I_a, I_b y I_c Y LAS BENCILIDEN-β-FENILETILAMINAS I_a Y
I_b ?

Dado que los ensayos realizados con PdCl₂ sobre las iminas I_a y I_b van acompañados de la reducción de cantidades importantes de Pd(II) a Pd(0) y que los productos obtenidos son altamente insolubles, lo cual dificulta su purificación, se pensó que la acción del Pd(AcO)₂ sobre las iminas estudiadas mejoraría los resultados ya que es conocido el mayor poder metalador del Pd(AcO)₂ respecto al PdCl₂ y que los productos ciclometalados con puente acetato son más solubles que sus análogos con puente halógeno.

Thompson y Heck (21) han ensayado la acción del Pd(AcO)₂ sobre la bencilidenbencilamina, imina I_a. Estos autores mantienen a reflujo de ácido acético una mezcla equimolecular de Pd(AcO)₂ e imina. Después de 50 minutos de reflujo filtran la solución obtenida y por posterior adición de agua precipitan el producto de ciclometalación de la bencilidenbencilamina.

Al reproducir este trabajo se encontró que después de 30 minutos de reflujo se observa la deposición de paladio metálico; detenida la reacción y filtrada la solución obtenida, la adición de agua formó una resina.

Una relación molar de 2 a 1 entre la bencilidenbencilamina y el acetato de paladio disminuyó la deposición de paladio metálico. Después de mantener a reflujo de ácido

acético durante 30 minutos la mezcla de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ e imina se filtró la solución obtenida y se destiló el ácido acético a presión reducida . El residuo obtenido se trató con EtOH . Precipita un sólido impurificado con paladio metálico que se filtró y se lavó con agua y éter . Este sólido se eluyó a través de una columna de silica gel con cloroformo ; se obtuvo un sólido amarillo , exento de paladio metálico, que ensayos posteriores con fosfinas demostraron que se trataba del complejo $[\text{Pd}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$, complejo III_a .

La p-clorobencilidenbencilamina , imina I_b , se trató a reflujo de ácido acético con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ utilizando un exceso de ligando del 100% . Después de 30 minutos de reflujo la solución obtenida se filtró y se destiló el ácido acético a presión reducida . El residuo resultante se trató con EtOH y precipitó un sólido impurificado con paladio metálico que se lavó con agua y éter . Este sólido se eluyó por una columna de silica gel con cloroformo ; se obtuvo un sólido amarillo , exento de paladio metálico , que resultó ser el complejo $[\text{Pd}(\overline{\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$, complejo III b .

La p-nitrobencilidenbencilamina , imina I_c , se trató con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ a reflujo de ácido acético utilizando una relación molar de ligando y sal metálica de 2 a 1 . Después de 1 hora de reflujo se filtró el sólido formado y se lavó con agua y éter . Este sólido se eluyó por una columna de silica gel con cloroformo obteniéndose un producto de color granate que resultó ser el complejo

$[\text{Pd}(\overline{\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$, complejo III_c .

Cuando se trató el complejo III_c con KCl a reflujo de de etanol precipitó un sólido amarillo que se filtró se lavó con agua y se secó en corriente de aire . Este sólido resultó ser el correspondiente complejo ciclotmetalado con puente halógeno $[\overline{\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}}]_2$, complejo II_c .

La reacción de la benciliden-β-feniletilamina , imina I_d , con el Pd(AcO)₂ se realizó con un exceso de ligando del 100% . Después de 30 minutos de reflujo se filtró la solución obtenida y se destiló el ácido acético a presión reducida . La adición de EtOH al residuo obtenido no provocó la precipitación del correspondiente complejo ciclotmetalado con puente acetato . No obstante cuando se trató con KCl una solución etanólica del residuo aislado de la reacción, precipitó un sólido impurificado con paladio metálico que se lavó con agua y éter . Este sólido se eluyó a través de una columna de silica gel con cloroformo ;obteniéndose un sólido amarillo que resultó ser el correspondiente complejo ciclotmetalado de la benciliden-β-feniletilamina con puente halógeno ; $[\overline{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}}]_2$, complejo II_d .

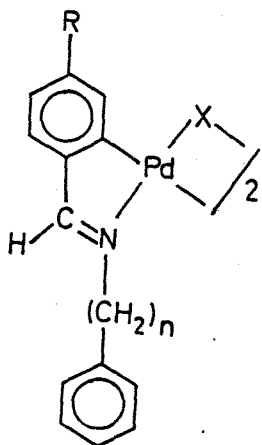
La p-clorobenciliden-β-feniletilamina , imina I_e , se trató con Pd(AcO)₂ utilizando un exceso de ligando . La solución acética obtenida al término de 30 minutos de reflujo , se filtra y se destila el ácido acético a presión reducida. El residuo obtenido se trató con EtOH y el sólido precipitado se lavó con agua y éter . Este sólido se eluyó por una columna de silica gel con cloroformo ; obteniéndose un sólido amarillo que resultó ser el complejo III_e , $[\overline{\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}}]_2$.

En la tabla 3.1 se relacionan los complejos ciclometalados de bencilidenbencilaminas y benciliden- β -feniletilaminas preparados en esta Memoria y los métodos de obtención empleados .

TABLA 3.1 Obtención de complejos ciclometalados de las bencilidenbencilaminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ con $\text{R} = \text{H}$, Cl o NO_2 ; iminas I_a , I_b y I_c y las benciliden- β -feniletilaminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ con $\text{R} = \text{H}$ o Cl ; iminas I_d y I_e .

n	R	X	Nº	Método de obtención
1	H	Cl	II_a	$\text{I}_a + \text{PdCl}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{II}_a^* + \text{HCl}$
1	Cl	Cl	II_b	$\text{I}_b + \text{PdCl}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{II}_b^* + \text{HCl}$
1	H	OAc	III_a	$\text{I}_a + \text{Pd}(\text{OAc})_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{III}_a + \text{HAcO}$
1	Cl	OAc	III_b	$\text{I}_b + \text{Pd}(\text{OAc})_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{III}_b + \text{HAcO}$
1	NO_2	OAc	III_c	$\text{I}_c + \text{Pd}(\text{AcO})_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{III}_c + \text{HAcO}$
1	NO_2	Cl	II_c	$\text{III}_c + 2\text{KCl} \longrightarrow \text{II}_c + 2\text{KOAc}$
2	H	Cl	II_d	$\text{I}_d + \text{Pd}(\text{AcO})_2 + \text{KCl} \longrightarrow \text{II}_d + \text{HAcO} + \text{KOAc}$
2	Cl	OAc	III_e	$\text{I}_e + \text{Pd}(\text{AcO})_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{III}_e + \text{HAcO}$

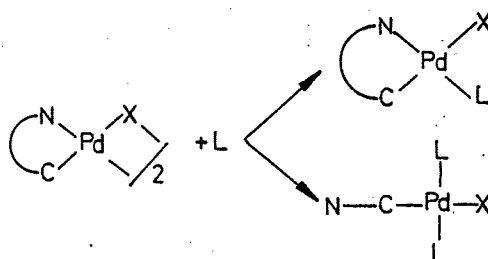
* = impurificados con paladio metálico .



3.3 ACCION DE FOSFINAS TERCIARIAS SOBRE LOS NUEVOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS .

La acción de fosfinas terciarias se ha utilizado muy frecuentemente en la bibliografía para la caracterización de complejos ciclometalados (42) .

Pueden obtenerse dos tipos de productos según se coordinen una o dos fosfinas por átomo de paladio . En el primer caso se forman complejos ciclometalados monómeros que - mantienen el enlace Pd-N y en el segundo caso se forman complejos metalados que no contienen el enlace Pd-N (ver esquema 3.1)



Esquema 3.1

Se ha ensayado la acción de la trietilfosfina y de la trifenilfosfina sobre los complejos ciclometalados preparados en esta Memoria .

3.3.a ACCION DE LA TRIETILFOSFINA SOBRE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS :

El sólido obtenido por reacción entre la imina I_b y el $PdCl_2$ se trató con PEt_3 , en exceso, a reflujo de acetona en atmósfera de nitrógeno. Después de 30 minutos de reflujo la solución obtenida se filtró para separar el paladio metálico que impurifica el complejo II_b .

La solución de acetona se concentró a presión reducida. La adición de EtOH al residuo obtenido precipitó un sólido blanco que resultó ser el complejo organometálico $[Pd(pClC_6H_3CH=NCH_2C_6H_5)Cl(PEt_3)_2]$, complejo IV_b .

El complejo III_a , $[Pd(C_6H_4CH=NCH_2C_6H_5)OAc]_2$, se trató con LiBr y PEt_3 , en exceso de ambos reactivos, a reflujo de acetona y en atmósfera de nitrógeno. La solución obtenida se filtró para separar el LiAcO producido y el LiBr en exceso. La solución obtenida se concentró al rotavapor. La adición de EtOH al residuo obtenido precipitó un sólido blanco que resultó ser el complejo

$[Pd(C_6H_4CH=NCH_2C_6H_5)Br(PEt_3)_2]$, complejo V_a .

El complejo II_c , $[Pd(pNO_2C_6H_3CH=NCH_2C_6H_5)Cl]_2$, se trató con PEt_3 , en exceso, a reflujo de acetona en atmósfera de nitrógeno. La solución obtenida se concentró al rotavapor. La adición de EtOH al residuo obtenido no precipitó el producto esperado. No obstante si el residuo de la reacción se trata con alcanos, se filtra la solución obtenida, se concentra al rotavapor y se añade EtOH al residuo obteni

do precipita un sólido amarillo cuyos espectros IR y RMN de ^1H sugieren que se trata del complejo $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$, complejo IV_c . No obstante los análisis de este sólido no resultaron aceptables. Este sólido se eluyó por una columna de silica gel con cloroformo y se aisló un producto amarillo cuyos espectros IR y RMN de ^1H (figuras 5.27 y 5.44) sugieren la fórmula $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (Figura 3.17). El compuesto ob-

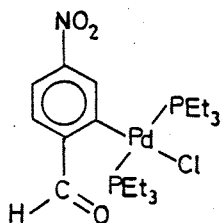
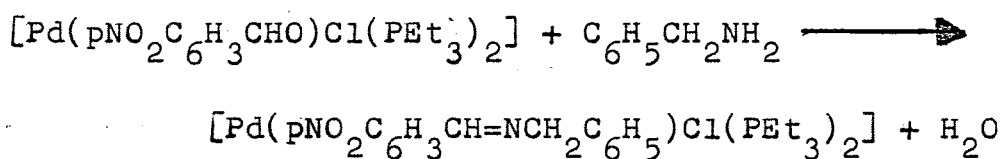


Figura 3.17

tenido por cromatografía de columna se trató con bencilamina, después de una hora de agitación en etanol, la solución obtenida se concentró en el rotavapor. El residuo se trató con EtOH y precipitó un sólido amarillo cuyos análisis y espectro IR indican que se trata del complejo IV_c .



El complejo II_d , $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, se trató con PEt_3 a reflujo de acetona en atmósfera de nitrógeno. La solución obtenida se concentró al rotavapor. La adición de EtOH al residuo obtenido precipitó un sólido blanco cuyos espectros IR y RMN de ^1H sugieren que se trata del complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$. No obstante los análisis elementales de este sólido no resultaron aceptables.

Este sólido se eluyó por una columna de silica gel con cloroformo ; asilándose en las primeras fracciones el producto $[\overline{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}}\text{PEt}_3]$ y en las intermedias el producto $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (figuras 3.18 y 3.19) según demuestran sus espectros IR (figuras 5.25 y 5.26) y sus espectros RMN de ^1H (figuras 5.42 y 5.43) .

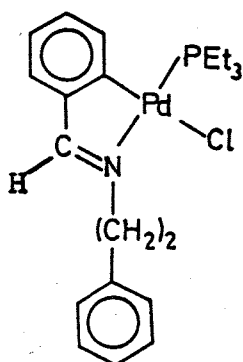


Figura 3.18

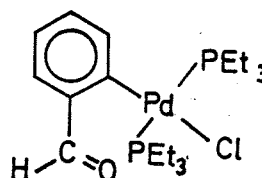
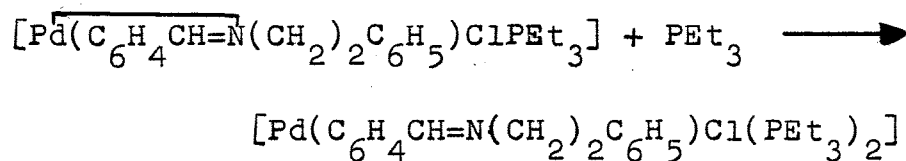


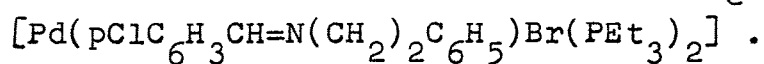
Figura 3.19

Al tratar el complejo $[\overline{\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}}\text{PEt}_3]$ con un exceso de PEt_3 a reflujo de acetona y en atmósfera de nitrógeno se obtuvo el complejo metalado IV_d , $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$.



El complejo III_e , $[\overline{\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}}]_2$, se trató con LiBr y PEt_3 , en exceso de ambos reactivos a reflujo de acetona en atmósfera de nitrógeno . La solución obtenida se filtró para eliminar el LiAcO producido y el LiBr en exceso . La solución obtenida se concentró al rotavapor .

y la adición de EtOH al residuo obtenido precipitó un sólido blanco que resultó ser el complejo V_e ,

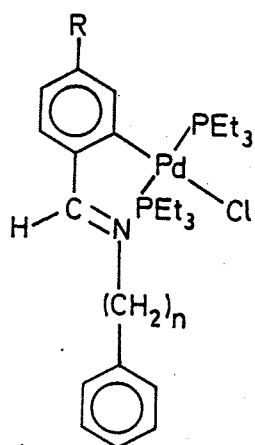


Los complejos III_a y III_e al reaccionar con la PEt₃ se tratan con LiBr para obtener los correspondientes complejos con puente halógeno ya que los halógenos , como es bien conocido , estabilizan mejor los complejos metalados formados al coordinarse las fosfinas al metal que el grupo acetato .

En la tabla 3.2 se relacionan los complejos metalados que contienen PEt₃ preparados en esta Memoria y los métodos utilizados para obtenerlos .

TABLA 3.2 Métodos de obtención de los complejos metalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$.

n	R	X	Nº	Método de obtención
1	Cl	Cl	IV _b	$\frac{1}{2} \text{II}_b + 2 \text{PEt}_3 \longrightarrow \text{IV}_b$
1	H	Br	V _a	$\frac{1}{2} \text{III}_a + \text{LiBr} + 2\text{PEt}_3 \longrightarrow \text{V}_a + \text{LiAcO}$
1	NO ₂	Cl	IV _c	$\frac{1}{2} \text{II}_c + 2\text{PEt}_3 \longrightarrow \text{IV}_c$ $[\text{Pd}(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]^* + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ $\longrightarrow \text{IV}_c + \text{H}_2\text{O}$
2	H	Cl	IV _d	$\frac{1}{2} \text{II}_d + 2\text{PEt}_3 \longrightarrow \text{IV}_d$ $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]^{**} + \text{PEt}_3$ $\longrightarrow \text{IV}_d$
2	Cl	Br	V _e	$\frac{1}{2} \text{III}_e + \text{LiBr} + 2\text{PEt}_3 \longrightarrow \text{V}_e + \text{LiAcO}$



* Obtenido de la cromatografía de columna del residuo de la reacción entre -II_c y la PEt₃.

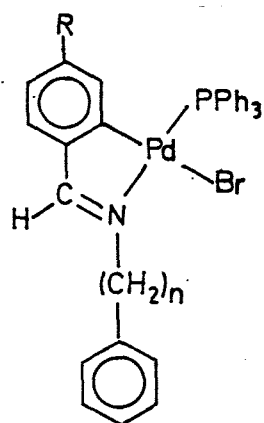
** Obtenido junto al complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ de la cromatografía de columna del residuo de la reacción entre II_d y la PEt₃.

3.3.b ACCION DE LA TRIFENILFOSFINA SOBRE LOS COMPLEJOS CICLOMETALADOS .

Los complejos III_a , III_b , III_c y III_e de fórmula $[Pd(\overline{pRC_6H_3CH=N(CH_2)_n C_6H_5})OAc]_2$ con $n=1$ y $R=H$, Cl o NO_2 y $n=2$ y $R=Cl$; respectivamente se trataron con $LiBr$ y PPh_3 , en exceso de ambos reactivos a reflujo de acetona .

Después de 30 minutos de reflujo se filtraron los sólidos obtenidos y se lavaron con agua , para eliminar el $LiAcO$ producido y el $LiBr$ en exceso , y con éter para eliminar la fosfina en exceso .

Los sólidos amarillos obtenidos se recrystalizaron en cloroformo obteniéndose los complejos V_a , V_b , V_c y V_e de fórmula $[Pd(\overline{pRC_6H_3CH=N(CH_2)_n C_6H_5})BrPPh_3]$ con $n=1$ y $R=H$, Cl o NO_2 y $n=2$ y $R=Cl$; respectivamente (figura 3.20) .



Nº	n	R
V_a	1	H
V_b	1	Cl
V_c	1	NO_2
V_e	2	Cl

Figura 3.20

Un complejo análogo al V_b se obtuvo al tratar el sólido obtenido de la reacción entre la imina I_b y el $PdCl_2$ con PPh_3 , en exceso , a reflujo de acetona . Después de 30

minutos de reflujo se filtró el sólido obtenido y se lavó con éter para eliminar el exceso de trifenilfosfina . Este sólido se disolvió en diclorometano y se filtró para eliminar el paladio metálico que lo impurificaba ; al concentrar por evaporación precipitó un compuesto amarillo limón que resultó ser el complejo $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClPPh}_3]$, complejo VI_b , figura 3.21 .

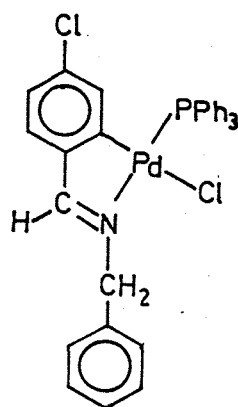


Figura 3.21

El complejo II_d , $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Cl}]_2$, se trató con un exceso de PPh₃ a reflujo de acetona . Después de 30 minutos de reflujo se concentró al rotavapor la solución obtenida . El residuo obtenido se trató con éter y precipitó un sólido blanco que resultó ser el complejo VI_d (figura 3.22) $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClPPh}_3]$.

Los complejos III_a , III_b , III_c y III_e al reaccionar con PPh₃ se tratan con LiBr para obtener los correspondientes complejos con puente halógeno que como es sabido estabilizan mejor los complejos ciclotalados monómeros formados al coordinarse la fosfina al metal que los correspondientes con el grupo acetato .

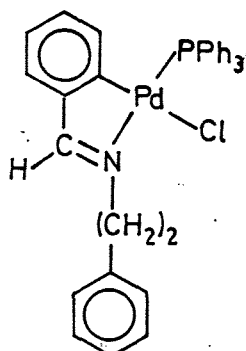


Figura 3.22

Los ensayos realizados para obtener productos que contengan dos trifenilfosfinas por átomo de paladio no han dado resultados positivos. Sin embargo J. Granell (26) y D. Sainz (40) indican que la acción de la PPh_3 sobre los productos de ciclometalación de azinas y bencilidenanilinas conduce a la síntesis de complejos metalados que incorporan dos moléculas de fosfina por átomo de paladio.

El diferente comportamiento de las bencilidenbencilaminas y benciliden- β -feniletilaminas ciclopaladiadas frente a las azinas y bencilidenanilinas ciclopaladiadas al reaccionar con la PPh_3 se atribuye al mayor carácter σ -dador de las bencilidenbencilaminas y benciliden- β -feniletilaminas frente a azinas y bencilidenanilinas.

Por otra parte los complejos con PEt_3 contienen dos fosfinas por átomo de paladio; mientras que los complejos con PPh_3 contienen una fosfina por átomo de paladio. Este diferente comportamiento se justifica por la mayor basicidad de la PEt_3 respecto a la PPh_3 ; lo que permite a la PEt_3 romper el enlace Pd-N.

4. CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS PRODUCTOS PREPARADOS :

Los productos ciclotmetalados de fórmula general $[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5})\text{X}]_2$ son sólidos de color amarillo ; excepto el complejo III_c , $[\text{Pd}(\overline{\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$ que es de color granate .

La solubilidad de estos productos es muy variable - dependiendo de R , n y X . Se ha observado el siguiente comportamiento :

1º) La solubilidad según R sigue el siguiente orden $\text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$; así mientras el complejo III_a es soluble en benceno , el complejo III_b , $[\text{Pd}(\overline{\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$, se disuelve parcialmente en este disolvente .

2º) La solubilidad según n sigue el orden $2 > 1$. Así se ha observado que el complejo II_d de fórmula $[\text{Pd}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{Cl}]_2$ es el más soluble en cloroformo - de los complejos con puente halógeno .

3º) La solubilidad según X sigue el orden $\text{AcO} \gg \text{Cl} > \text{Br}$; así mientras el complejo III_a de fórmula $[\text{Pd}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$ es soluble en acetona , el complejo análogo con puente bromo es insoluble en este disolvente .

Los productos con trietilfosfina de fórmula general $[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ son sólidos blancos excepto el complejo IV_c , $[\text{Pd}(\overline{\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$, que es amarillo .

Los productos con trietilfosfina son muy solubles en la mayoría de disolventes orgánicos ; excepto en etanol -

donde son parcialmente solubles .

Los productos con trifenilfosfina de fórmula general $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{XPPH}_3]$ son sólidos amarillos ; excepto el VI_d , $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClPPH}_3]$ que es blanco.

Los productos con trifenilfosfina son insolubles en la mayoría de disolventes orgánicos , sólo se disuelven parcialmente en cloroformo .

Todos los complejos descritos son estables al aire en estado sólido y en solución .

Las medidas de conductividad eléctrica , realizadas en solución de acetona 10^{-4} M a 20°C , confirman el carácter no electrólito de los complejos preparados .

Las susceptibilidades magnéticas determinadas por el método de Gouy (43) indican un comportamiento diamagnético - lo que permite asignar un entorno plano cuadrado al ión d^8 - paladio (II) .

Los análisis elementales de C , H y N están de acuerdo con las fórmulas propuestas $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}]_2$, $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{XPPH}_3]$.

Los puntos de fusión o descomposición de los productos de ciclometalación de las iminas y de los productos con trifenilfosfina son del orden de los 200°C ; observándose - que cuando $n=1$ descomponen y cuando $n=2$ funden .

Los productos con trietilfosfina ; en cambio , independientemente de n , funden a temperaturas próximas a 100°C .

Los puntos de fusión o descomposición y los análisis elementales de C , H y N se relacionan en la tabla 4.1 .

4.1 ESTUDIO DE LOS ESPECTROS IR .

Los espectros IR se han estudiado en la zona comprendida entre 4.000 y 250 cm^{-1} ó entre 4.000 y 600 cm^{-1} según el espectrofotómetro utilizado .

Los espectros IR de los productos de ciclometalación de las iminas estudiadas muestran la presencia de las bandas debidas a las iminas y , si contienen el grupo acetato puente , las bandas debidas a este grupo .

Los espectros de los compuestos con fosfinas muestran la existencia de las bandas debidas a las iminas y a las fosfinas coordinadas .

La asignación de las bandas debidas a las iminas y a las fosfinas coordinadas se ha realizado por comparación con las correspondientes de las iminas libres y de los complejos $[\text{MX}_2(\text{PR}_3)_2]$.

4.1.a BANDAS DEBIDAS A LAS IMINAS :

Es conocido que las vibraciones de tensión del doble enlace C=N en los compuestos azometínicos aparecen en el intervalo de 1.670 a 1.550 cm^{-1} .

Las bencilidenanilinas presentan dos bandas en el intervalo de 1.650 a 1.600 cm^{-1} que se asignan a las tensiones asimétrica y simétrica del enlace C=N (44) .

En los espectros infrarrojos de las iminas estudiadas en esta Memoria aparecen en el intervalo de 1.650 a 1.600

cm^{-1} dos bandas características a 1.650 cm^{-1} y a 1.610 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C=N .

La coordinación de las iminas al paladio produce un desplazamiento a números de onda inferiores y un cambio en las intensidades relativas de las bandas debidas al enlace C=N , siendo las variaciones debidas a la $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$ las más fácilmente observables .

En los productos de ciclometalación de las iminas con puente halógeno y en los productos con trifenilfosfina se observa un desplazamiento hacia frecuencias inferiores de la $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$.

Onoue (20) ha descrito un desplazamiento análogo en el complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ y justifica este resultado por la pérdida de densidad electrónica del enlace C=N al producirse la coordinación del nitrógeno al paladio .

En los productos metalados con trietilfosfina se observa un desplazamiento de la $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$ a frecuencias inferiores de 10 ó 20 cm^{-1} .

Este mismo resultado lo ha observado J. Granell en el producto $[(\text{PEt}_3)_2\text{ClPd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH=N})]_2$ y propone la existencia de una interacción entre el nitrógeno y el paladio en estado sólido , extremo que se ha confirmado al determinar la estructura cristalina por difracción de Rayos X del mencionado compuesto .

En la tabla 4.2 se indican los números de onda en cm^{-1} de la tensión C=N asimétrica para las iminas libres , productos ciclometalados con puente halógeno , productos con

trifenilfosfina y productos con trietilfosfina .

Bennet (45) ha estudiado la ortometalación mediante la espectroscopía infrarroja y ha observado que en la zona de 800 a 600 cm^{-1} , en la que aparecen las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos , los productos ortometalados presentan una banda característica a 730 cm^{-1} .

Se ha estudiado la zona de 800 a 600 cm^{-1} de los espectros IR de los complejos II_a y II_d , $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ y $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Cl})_2]_2$, y en ambos casos aparece una banda nueva a 720 cm^{-1} de fuerte intensidad que no presentan las iminas libres . Esta banda se ha asignado a la vibración fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos y puede relacionarse según indica Bennet con la ortopaladiación .

Debido a la gran complejidad del espectro en la zona de 800 a 600 cm^{-1} en especial cuando el complejo contiene el grupo acetato puente, fosfinas o una imina sustituida no siempre es posible asignar las bandas debidas a las vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos .

4.1.b BANDAS DEBIDAS A LA TRIETILFOSFINA :

Los productos con PEt_3 presentan las bandas características de esta fosfina coordina ; tal como se observa al compararlas con las bandas de los espectros IR de los complejos $[\text{MX}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (46) .

En la zona de 2.960 a 2.870 cm^{-1} presentan las vibra

ciones de tensión de los enlaces C-H , a 1.030 cm^{-1} de intensidad fuerte la banda debida a la vibración (C-C) , a 760 cm^{-1} de intensidad fuerte y a 730 cm^{-1} de intensidad fuerte las bandas debidas a la deformación del CH_2 y a 710 cm^{-1} de intensidad fuerte la banda debida a la D_{as} (C-P) .

4.1.c BANDAS DEBIDAS A LA TRIFENILFOSFINA .

Los productos con trifenilfosfina presentan las bandas debidas a esta fosfina coordinada , tal como se observa al compararlas con las bandas de los espectros IR de los complejos $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (47) .

Así aparecen las bandas a 1.480 y 1.430 cm^{-1} de intensidad muy fuerte debidas a la tensión C-C del anillo aromático , la banda a $750-740 \text{ cm}^{-1}$ de la tensión de los enlaces C-H aromáticos y las bandas X-sensibles a 1.090 cm^{-1} , $705-690 \text{ cm}^{-1}$, $520-510 \text{ cm}^{-1}$ y 490 cm^{-1} de intensidad muy fuerte y que indican la coordinación de la fosfina al metal .

Las bandas X-sensibles que aparecen en el intervalo de 550 a 450 cm^{-1} permiten diferenciar los productos que incorporan una o dos trifenilfosfinas por átomo de paladio .

Se ha observado (48) que los compuestos

$[\text{PdCl}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH=N})\text{PPh}_3]_2$ presentan dos bandas en esta zona a 540 y 520 cm^{-1} ; mientras que los compuestos

$[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH=N})]_2$ presentan dichas bandas a 520 y 510 cm^{-1} .

En esta Memoria se ha observado que los productos obtenidos por acción de la PPh_3 sobre los dímeros ciclometá

lados presentan en esta zona dos bandas a 540 y 520 cm^{-1} lo que indica que sólo contienen una molécula de fosfina por átomo de paladio .

4.1.d BANDAS DEBIDAS AL ACETATO :

La asignación de las vibraciones del ión acetato libre fue realizada por K. Ito y H.J. Berstein (49) basándose en el grupo puntual de simetría C_{2v} .

A causa de la baja simetría del ión libre no son de esperar diferencias importantes en el espectro cuando actúa como ligando monodentado , bidentado o puente .

No obstante la separación de las bandas causadas por las elongaciones simétricas (ν_3) y asimétricas (ν_8) del grupo COO^- permite obtener información de tipo estructural .

En el espectro del NaOAc estas vibraciones salen a 1.414 cm^{-1} y 1.578 cm^{-1} , en complejos monodentados la separación entre estas bandas aumenta y en complejos bidentados disminuye . En complejos en los que el acetato actúa como ligando puente las frecuencias debidas a las bandas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$ son próximas a las del ión libre .

Los complejos III_a , III_b , III_c y III_e presentan dos bandas intensas y anchas centradas a 1.575 cm^{-1} y 1.420 cm^{-1} que se asignan a las tensiones asimétrica y simétrica del grupo COO^- .

4.2 ESTUDIO DE LOS ESPECTROS RMN DE ^1H :

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón permite obtener importante información estructural sobre los nuevos productos preparados ; en especial para comprobar si se ha producido la metalación .

Se han realizado los espectros RMN de ^1H de las iminas libres , de los productos ciclometalados más solubles (III_a , III_b y III_e) y de los productos metalados con trietilfosfina .

Estos espectros se han realizado en soluciones de -deuterocloroformo y se ha utilizado como patrón interno el -TMS .

4.2.a ESPECTROS RMN DE ^1H DE LAS IMINAS LIBRES :

Los desplazamientos químicos observados para las iminas libres y sus asignaciones se relacionan en la tabla 4.3 .

Las iminas estudiadas presentan entre 8,3 ppm y 8,0 ppm una señal singulete que se asigna al protón metínico .

La imina I_c , p-nitrobencilidenbencilamina , presenta el protón metínico a 8,3 ppm ; mientras que las iminas I_a y I_b , bencilidenbencilamina y p-clorobencilidenbencilamina , presentan el protón metínico a 8,2 ppm . Este desplazamiento a campos bajos se debe al carácter electroatrayente del grupo nitro .

Las iminas I_d y I_e , benciliden- β -feniletilamina y

p-clorobenciliden- β -feniletilamina , presentan el protón metínico a 8,0 ppm . El desplazamiento a campos altos respecto a las iminas I_a y I_b puede relacionarse con la mayor basicidad del nitrógeno cuando n es igual a 2 .

Las iminas I_a y I_d presentan en la zona de protones aromáticos dos señales multipletes centradas a 7,6 ppm y 7,2 ppm . Estas señales se asignan respectivamente a los hidrógenos aromáticos de los núcleos bencénicos unidos a los carbonos metínico y metilénico .

Las bencilidenbencilaminas y benciliden- β -feniletilaminas para sustituidas presentan en la zona de protones aromáticos dos señales dobletes con una constante de acoplamiento de 8 Hz. y una señal multiplete centrada a 7,2 ppm .

Las dos señales dobletes son típicas de un sistema aromático 1,4-disustituido y se asignan a los hidrógenos en posiciones 2 y 3 del anillo para sustituido .

La señal multiplete centrada a 7,2 ppm se asigna a los protones del anillo aromático no sustituido .

Las iminas I_b y I_e , p-clorobencilidenbencilamina y p-clorobenciliden- β -feniletilamina , presentan el doblete debido a los hidrógenos en posición 2 a 7,6 ppm y el doblete debido a los hidrógenos en posición 3 a 7,2 ppm .

La imina I_c , p-nitrobencilidenbencilamina , presenta a 8,1 ppm el doblete debido a los hidrógenos en posición 3 y a 7,8 ppm el doblete debido a los hidrógenos en posición 2 .

El desplazamiento a campos bajos de los hidrógenos 2 y 3 en la imina I_c respecto a las iminas I_b y I_e se debe al

efecto desapantallante del grupo nitro .

Las bencilidenbencilaminas presentan a 4,7 ppm una señal singulete que se asigna a los protones metilénicos y las benciliden- β -feniletilaminas , presentan a 3,8 ppm y 2,9 ppm dos señales triplete con una constante de acoplamiento de 8 Hz debidas a la agrupación $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. La señal triplete a 3,8 ppm se asigna al CH_2 unido al nitrógeno y la señal a 2,9 ppm se asigna al CH_2 unido al anillo aromático .

4.2.b ESTUDIO DE LOS ESPECTROS RMN DE ^1H DE LOS PRODUCTOS CICLOMETALADOS :

Dada la baja solubilidad de los productos ciclotmetalados sólo ha sido posible realizar los espectros RMN de ^1H de los complejos $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$, $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$ y $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$; III_a , III_b y III_e respectivamente .

Los desplazamientos químicos observados para estos productos y sus asignaciones se relacionan en la tabla 4.4 .

Thompson y Heck (21) proponen que la metalación de la bencilidenbencilamina , imina I_a , con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ sucede en el anillo aromático unido al carbono metilénico . Figura 4.1 .

Sin embargo el estudio de los espectros RMN de ^1H de los productos metalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ ha permitido establecer ; tal como se discute en el apartado 4.2.c de esta Memoria , que la metalación de las iminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ con $n=1$ y $\text{R}=\text{H},\text{Cl}$ o NO_2 y con $n=2$ y $\text{R}=\text{H},\text{Cl}$ se produce en el anillo aromático unido al car-

bono metínico . Figura 4.2 . Este resultado se observa aún cuando R es igual a NO_2 , sustituyente que desactiva el núcleo bencénico respecto a la sustitución electrófila . En el apartado 3.2 de esta Memoria se justifican estos resultados por la estabilización que introduce el cierto carácter aromático del ciclo formado cuando la metalación sucede en el anillo aromático unido al carbono metínico por conjugación de los sistemas π -aromático y π -metínico y un orbital d de simetría apropiada del paladio .

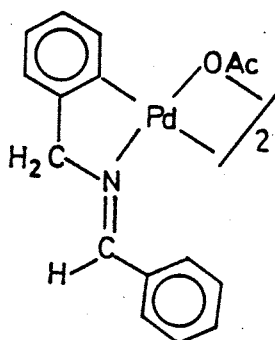


Figura 4.1

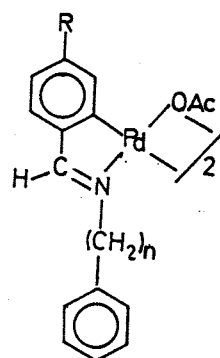


Figura 4.2

La zona de 7,5 ppm a 6,5 ppm de los espectros RMN de ^1H de los productos ciclometalados III_a , III_b y III_e presenta una gran complejidad y no aporta suficiente información para establecer en que anillo se ha producido la metalación .

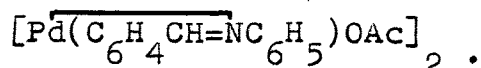
El complejo III_a en su espectro RMN de ^1H a 200 MHz . presenta en la zona de 7,5 ppm a 6,5 ppm cuatro señales multipletes centradas a 6,80 , 7,04 , 7,16 y 7,26 ppm debidas a los protones aromáticos y de difícil asignación .

En los productos ciclometalados estudiados por RMN de ^1H se ha observado un desplazamiento del protón metínico de

0,8 ppm hacia campos más altos respecto a la imina libre .

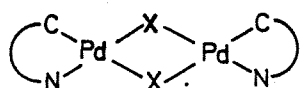
El complejo III_a en su espectro RMN de ¹H a 200 MHz. presenta a 7,37 ppm una señal singulete que se asigna al protón metínico que aparece desplazada 0,8 ppm hacia campos más altos respecto a la imina libre .

Onoue y Moritani (20) observan un desplazamiento de 0,8 ppm hacia campos altos del protón metínico respecto a la imina libre en el complejo ciclometalado



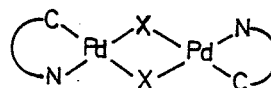
Estos autores indican que este resultado es una prueba de la coordinación de la imina al paladio .

Los productos ciclometalados de las iminas estudiadas son dímeros . Estos productos pueden presentarse según la disposición relativa de las iminas en forma cis (figura 4.3) o en forma trans (figura 4.4) .



Isómero cis

Figura 4.3



Isómero trans

Figura 4.4

La espectroscopía de RMN de ¹H permite diferenciar los isómeros trans y cis si el grupo puente es el acetato. Los metilos del acetato puente en el isómero trans son equivalentes por lo tanto en el espectro RMN de ¹H aparecerán en una única señal singulete que integrará seis protones . En el isómero cis , los dos acetatos no son equivalentes , por lo tanto aparecerán en el RMN de ¹H dos señales singuletes de la misma intensidad y que integran tres protones cada una

y que se asignan a los metilos de los acetatos puente .

Una mezcla de isómeros cis y trans puede detectarse por RMN de ^1H . En este caso aparecerán tres señales singuletes debidas a los acetatos puente . Una de ellas debida al isómero trans y las dos restantes al isómero cis . La intensidad relativa de estas señales permitirá establecer la abundancia relativa de cada isómero .

Thompson y Heck (21) en el complejo ciclotmetalado $[\text{Pd}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$ observan tres señales debidas a los metilos de los acetatos puente . La señal singulete a 2,04 ppm la asignan al isómero trans y las señales singuletes a 2,23 y 1,18 al isómero cis .

D. Sainz (40) en los complejos

$[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$ con $\text{R} = \text{H}$, Cl , NO_2 o NMe_2 encuentra que el isómero trans es el mayoritario .

Los espectros RMN de ^1H de los productos ciclotmetalados estudiados en esta Memoria presentan a 2,1 ppm una señal singulete que se asigna a los seis hidrógenos de los metilos de los acetatos puente . Puesto que los dos acetatos son equivalentes se deduce que los productos ciclotmetalados estudiados se presentan en la forma trans .

Los complejos III_a y III_b de fórmula

$[\text{Pd}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$ y $[\text{Pd}(\overline{\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5})\text{OAc}]_2$ presentan a 4,0 ppm y 4,6 ppm dos señales doblete con una constante de acoplamiento de 16 Hz. . Estas señales se asignan a los hidrógenos metilénicos . Para justificar esta disposición de los protones metilénicos se propone que el libre giro a través del enlace nitrógeno - carbono metilénico está impedi

do . En esta situación los dos hidrógenos metilénicos no son equivalentes aparecen a campos diferentes y acoplados entre sí . Figura 4.5 .

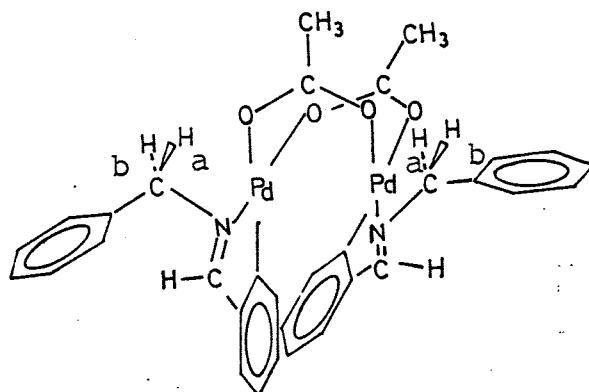


Figura 4.5

Es conocido que los hidrógenos próximos a núcleos aromáticos sufren desplazamientos a campos altos debido a la anisotropía magnética del anillo aromático .

La señal doblete a 4,0 ppm se asigna al protón metilénico H_a , dirigido hacia el interior del complejo III_a (figura 4.5) , y la señal doblete a 4,6 ppm al protón metilénico H_b dirigido hacia el exterior del complejo III_a .

En el espectro RMN de 1H del complejo III_a a 200 MHz. se observa que el cuarteto AB debido a los protones metilénicos se desdobla con una constante de acoplamiento de 1 Hz debido probablemente al acoplamiento de cuatro enlaces del protón metínico con los protones metilénicos .

En el complejo III_e , $[Pd(\overline{pClC_6H_3CH=N(CH_2)_2C_6H_5})OAc]_2$, se observan a 2,9 y 3,4 ppm dos señales multipletes debidas a la agrupación $-CH_2-CH_2-$. La complicación de las señales debidas a la agrupación $-CH_2-CH_2-$ se justifica también -

en este caso por el impedimento de libre giro a través de los enlaces sencillos $N-CH_2-$ y CH_2-CH_2 .

4.2.c ESTUDIO DE LOS ESPECTROS RMN DE 1H DE LOS PRODUCTOS METALADOS $[Pd(PrC_6H_3CH=N(CH_2)_nC_6H_5)X(PEt_3)_2]$.

Los desplazamientos químicos y las asignaciones de las señales de los espectros RMN de 1H de los productos metalados de fórmula $[Pd(PrC_6H_3CH=N(CH_2)_nC_6H_5)X(PEt_3)_2]$ se relacionan en la tabla 4.5 .

El estudio de los espectros RMN de 1H de estos productos ha permitido establecer en cuál de los dos anillos aromáticos de las iminas estudiadas se produce la ortopaladiación . Para ello la información obtenida de los desplazamientos químicos debidos al protón metínico y a los protones aromáticos ha resultado decisiva .

En primer lugar destaca el desplazamiento de 0,8 ppm hacia campos más bajos del protón metínico respecto a la imina libre .

Es conocido en la bibliografía que los hidrógenos que ocupan posiciones próximas a las axiales de un complejo plano cuadrado sufren desplazamientos hacia campos inferiores debido a la anisotropía magnética del metal .

En complejos organometálicos con el ligando vinilfenilo (50) se observa que el protón H_a (figura 4.6) cuando la agrupación $PdBr(PEt_3)_2$ se encuentra en posición orto respecto al grupo vinilo aparece a 7,56 ppm ; mientras que si la agrupación $PdBr(PEt_3)_2$ se encuentra en posición para res-

pecto al grupo vinilo aparece a 6,68 ppm . Este desplazamiento de 0,80 ppm hacia campos inferiores se justifica por la anisotropía magnética del metal .

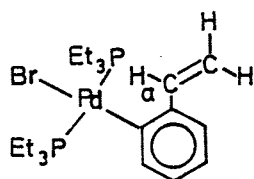


Figura 4.6

Este desplazamiento de 0,8 ppm hacia campos bajos - también lo observan J. Granell (26) y D. Sainz (40) en el - protón metínico de los productos

$[(\text{PEt}_3)_2\text{ClPd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N})]_2$ y $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ al compararlo con el protón metínico del ligando libre .

El desplazamiento del protón metínico 0,8 ppm hacia campos inferiores respecto a las iminas libres en los complejos metalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$; V_a , IV_b , IV_c , IV_d y V_e , indica que la metalación de las iminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$; I_a , I_b , I_c , I_d y I_e tiene lugar en el anillo aromático unido al carbono metínico .

Si la metalación ocurriera en el anillo aromático unido al carbono metilénico el protón metínico, alejado del centro metálico , no estaría sometido a sus efectos magnéticos .

Ya que en estado sólido se ha propuesto en el apartado 4.1.a de esta Memoria que los complejos metalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ pueden presentar una cierta interacción del nitrógeno con el paladio y ya que en esta situación por la conformación que adquiere el complejo

el protón metínico queda alejado del átomo de paladio (figura 4.7) ; en solución , hay que esperar que exista libre giro a través de los enlaces sencillos Pd-C y C_{fenil}-C_{metínico} . A fin de que el libre giro de estos enlaces permita al hidrógeno metínico acceder a las proximidades del centro metálico (figura 4.8) .

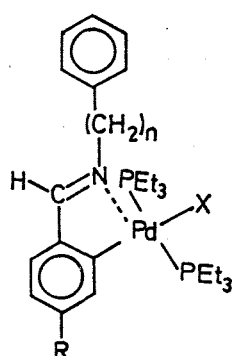


Figura 4.7

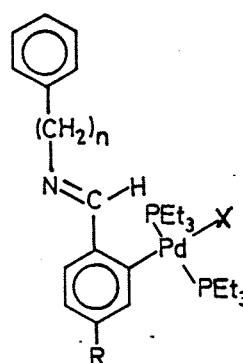


Figura 4.8

El estudio de las señales debidas a los protones aromáticos ha confirmado que la metalación de las iminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ sucede en el anillo aromático - unido al carbono metínico .

En la zona de los protones aromáticos los complejos V_a y IVd de fórmula $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2)]$ presentan tres multipletes centrados a 7,0 ppm , 7,2 ppm y 7,7 ppm .

Los complejos IV_b y V_e de fórmula $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ presentan en la zona de protones aromáticos dos señales dobletes a 6,9 ppm y 7,8 ppm con una constante de acoplamiento de 8 Hz. , una señal singu-

lete a 7,3 ppm y una señal multiplete a 7,2 ppm .

El complejo IV_c , $[Pd(pNO_2C_6H_3CH=NCH_2C_6H_5)Cl(PEt_3)_2]$, presenta en la zona de protones aromáticos las siguientes - señales : dos dobletes a 7,9 ppm y 7,6 ppm con una constante de acoplamiento de 8 Hz. , un singulete a 8,1 ppm y un multiplete a 7,2 ppm .

Las dos señales dobletes y la señal singulete que aparece en los productos metalados de las iminas parasustituidas es el espectro esperado para un sistema 1,2,4-trisustituido ; lo cual indica que la metalación de las iminas de fórmula $pRC_6H_4CH=N(CH_2)_n C_6H_5$ se ha producido en el anillo aromático unido al carbono metínico .

De esta forma (figura 4.9) la asignación de señales en la zona de protones aromáticos es completa .

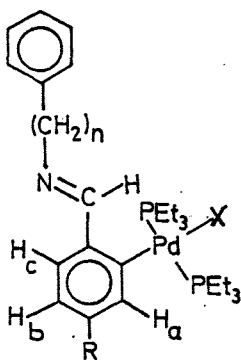


Figura 4.9

Las señales correspondientes al anillo metalado en iminas sustituidas son los dos dobletes debidos a los hidrógenos H_c y H_b y el singulete debido al protón H_a .

La señal singulete debida al protón H_a cuando R es igual a nitro , complejo IV_c , aparece a 8,1 ppm y si R es igual a Cl , complejos IV_b y V_e , aparece a 7,3 ppm .

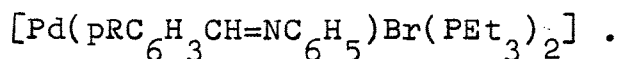
Los dos dobletes que aparecen a 6,9 ppm y 7,8 ppm - cuando $R=Cl$ y 7,9 ppm y 7,6 ppm cuando $R=NO_2$ se asignan respectivamente a los protones H_b y H_c .

Los desplazamientos observados de los hidrógenos H_a y H_b a campos bajos cuando $R=NO_2$ respecto a cuando $R=Cl$ se deben al efecto desapantallante del grupo nitro.

La señal multiplete centrada a 7,2-7,1 ppm se asigna al anillo no metalado.

Para los productos con $R=H$, V_a y IV_d , la señal multiplete a 7,2 ppm se asigna a los cinco hidrógenos del anillo no metalado. Las señales correspondientes al anillo metalado se asignan a los multipletes centrados a 7,7 y 7,0 ppm.

Otra consideración que refuerza la hipótesis de que la metalación de las iminas $pRC_6H_4CH=N(CH_2)_n C_6H_5$ sucede en el anillo aromático unido al carbono metínico es la relación biunívoca que puede establecerse en cuanto a los desplazamientos químicos, naturaleza y número de las señales debidas a los protones aromáticos entre los productos preparados en esta Memoria, $[Pd(pRC_6H_3CH=N(CH_2)_n C_6H_5)X(PEt_3)_2]$, y los productos preparados por D. Sainz (40) de fórmula



En resumen las bencilidenbencilaminas han experimentado la metalación en el anillo aromático unido al carbono metínico incluso cuando este anillo contiene el sustituyente nitro que desactiva el ataque electrófilo. Estos resultados se oponen a la propuesta realizada por Thompson y Heck (21) en el sentido de que la metalación de la bencilidenbencilamina sucede en el anillo aromático unido al carbono metilénico.

nico .

Las benciliden- β -feniletilaminas tal como se preveía en el capítulo 3.2 de esta Memoria se han metalado en el anillo proveniente del aldehído confirmándose la tendencia de los ligandos N-dadores a formar ciclos de cinco eslabones al metalarse .

Los espectros RMN de ^1H de los productos metalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ presentan a 4,7 ppm si $n=1$ una señal singulete y si $n=2$ a 3,0 y 3,8 ppm dos señales tripletes con una constante de acoplamiento de 8 Hz. que se asignan a los protones metilénicos . La clara definición de estas señales indica que en estos productos se ha restablecido el libre giro de los enlaces sencillos $\text{N}-\text{CH}_2$ y CH_2-CH_2 que está impedido en los productos ciclometalados de fórmula $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}]_2$ tal como se discutió en la sección 4.2.b de esta Memoria .

Las señales multipletes centradas a 1,0 ppm y 1,6 ppm se deben respectivamente a los grupos metílicos y metilénicos de la trietilfosfina .

En los complejos plano cuadrados $[\text{MX}_2(\text{PEt}_3)_2]$ las señales debidas a la trietilfosfina permiten diferenciar los isómeros cis y trans .

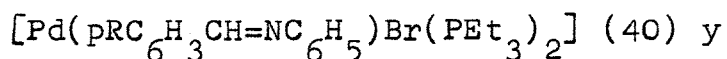
En el isómero cis los protones del metilo aparecen como dos tripletes resultado del acoplamiento del CH_2 con el CH_3 y del desdoblamiento de este triplete al acoplarse con el fósforo .

En el isómero trans este triplete desdoblado se acopla con el fósforo de la fosfina en trans resultando por los

valores de la J_{P-H} y de la J_{H-H} una señal quintuplete .

Este quintuplete no aparece bien definido en los productos $[Pd(pRC_6H_3CH=N(CH_2)_n C_6H_5)X(PEt_3)_2]$ preparados en esta Memoria .

Sin embargo en los productos similares



$[(PEt_3)_2ClPd(pRC_6H_3CH=N\cdot)]_2 \quad (26)$ el quintuplete debido a las fosfinas en trans aparece bien definido .

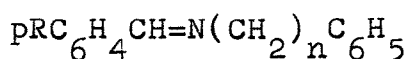
G. Muller (46) ha estudiado los complejos organometálicos $[MXR(PEt_3)_2]$ por RMN de 1H y RMN de ^{31}P y ha establecido que la definición del quintuplete debido a las fosfinas - en trans depende del anión y del grupo orgánico utilizado .

TABLA 4.1 : ANALISIS ELEMENTALES Y PUNTOS DE FUSION

Nº	FORMULA	Cexp(teo)	Hexp(teo)	Nexp(teo)	P.f.(°C)
III _a	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$	53,5(53,42)	4,2(4,17)	3,8(3,89)	(190-204) ^d
III _b	$[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$	48,9(48,74)	3,5(3,55)	3,5(3,55)	(202-204) ^d
III _c	$[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$	47,7(47,50)	3,4(3,46)	6,8(6,92)	172 ^d
II _c	$[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	44,6(44,11)	2,9(2,89)	7,3(7,35)	(260-264) ^d
II _d	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	52,2(51,44)	4,0(4,00)	4,0(4,00)	(201-203)
III _e	$[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$	50,1(50,01)	4,0(3,92)	3,4(3,43)	(164-166)
V _a	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$	51,4(50,62)	7,0(6,81)	2,1(2,27)	88
IV _a	$[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$	50,6(51,45)	6,6(6,72)	2,2(2,31)	(100-105)
IV _c	$[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$	50,8(50,57)	6,5(6,65)	4,3(4,54)	(72-82)
IV _d	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$	55,1(55,30)	7,5(7,51)	2,3(2,39)	(98-100)
V _e	$[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$	48,8(48,73)	6,6(6,47)	2,1(2,11)	(108-110)
VII _a	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrPPh}_3]$	60,0(59,78)	4,3(4,20)	2,2(2,18)	(214-216) ^d
VI _b	$[\text{Pd}(\text{pC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClPPh}_3]$	60,9(60,72)	4,1(4,11)	2,5(2,21)	220 ^d
VII _b	$[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrPPh}_3]$	56,8(56,74)	3,9(3,84)	2,1(2,07)	(242-244) ^d
VII _c	$[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrPPh}_3]$	54,5(55,87)	3,7(3,78)	3,8(4,07)	(244-246) ^d
VI _d	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClPPh}_3]$	65,0(64,72)	4,8(4,72)	2,3(2,29)	175
VII _e	$[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrPPh}_3]$	57,3(57,32)	4,2(4,05)	2,2(2,03)	195

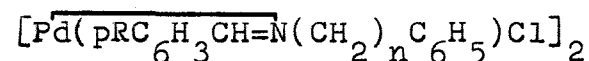
TABLA 4.2 : $\nu_{as}(\text{C=N})$ en cm^{-1}

Iminas libres



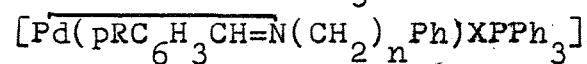
<u>Nº</u>	<u>n</u>	<u>R</u>	<u>$\nu_{as}(\text{C=N})$</u>
I _a	1	H	1.650f
I _b	1	Cl	1.650f
I _c	1	NO ₂	1.645m
I _d	2	H	1.650f
I _e	2	Cl	1.645f

Productos ciclometalados



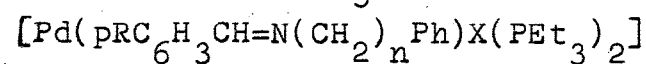
<u>Nº</u>	<u>n</u>	<u>R</u>	<u>$\nu_{as}(\text{C=N})$</u>
II _a	1	H	1.630f
II _b	1	Cl	1.625f
II _c	1	NO ₂	1.620f
II _d	2	H	1.625f

Productos con PPh₃



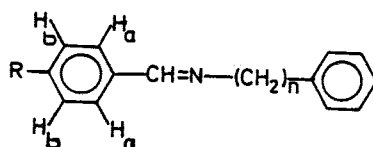
<u>Nº</u>	<u>n</u>	<u>R</u>	<u>X</u>	<u>$\nu_{as}(\text{C=N})$</u>
VII _a	1	H	Br	1.630f
VII _b	1	Cl	Br	1.630f
VI _b	1	Cl	Cl	1.640f
VII _c	1	NO ₂	Br	1.625m
VI _d	2	H	Cl	1.635f
VII _e	2	Cl	Br	1.630f

Productos con PEt₃



<u>Nº</u>	<u>n</u>	<u>R</u>	<u>X</u>	<u>$\nu_{as}(\text{C=N})$</u>
V _a	1	H	Br	1.635f
IV _b	1	Cl	Cl	1.640f
IV _c	1	NO ₂	Cl	1.630f
IV _d	2	H	Cl	1.630f
V _e	2	Cl	Br	1.635f

TABLA 4.3 : Desplazamientos químicos de las iminas libres respecto al TMS en ppm .



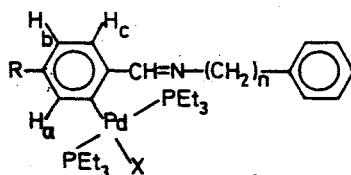
<u>Nº</u>	<u>n</u>	<u>R</u>	<u>HC=N</u>	<u>H aromáticos</u>	<u>H. metilénicos</u>
I _a	1	H	8,2 s	7,6 m C ₆ H ₅ -CH=N-	4,7 s
				7,2 m C ₆ H ₅ -CH ₂ -	
I _b	1	Cl	8,2 s	7,6 d (J=8Hz.) H _a	4,7 s
				7,2 m C ₆ H ₅ -CH ₂ -	
				7,2 d (J=8Hz.) H _b	
I _c	1	NO ₂	8,3 s	8,1 d (J=8Hz.) H _b	4,7 s
				7,8 d (J=8Hz.) H _a	
				7,2 m C ₆ H ₅ -CH ₂ -	
I _d	2	H	8,0 s	7,6 m C ₆ H ₅ -CH=N-	3,8 t(J=8Hz.)CH ₂ N
				7,1 m C ₆ H ₅ -CH ₂ -	2,9 t(J=8Hz.)CH ₂ Ph
				7,5 d (J=8Hz) H _a	3,8 t(J=8Hz) CH ₂ N
I _e	2	Cl	8,0 s	7,2 d (J=8Hz) H _b	2,9 t(J=8Hz)CH ₂ Ph
				7,1 m C ₆ H ₅ -CH ₂ -	

TABLA 4.4 : Desplazamientos químicos de los productos ciclometalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{OAc}]_2$ referidos al TMS y expresados en ppm .

Nº	n	R	Imina		Acetato
			HC=N y H aromáticos	$(\text{CH}_2)_n$	CH_3
			6,8 , 7,26 , 7,0 y 7,16 m	4,9 d(J=16Hz)	
III _a	1	H	(18 H aromáticos)		2,0 s
			7,37 s (2H HC=N)	4,6 d(J=16Hz)	
			De 7,5 a 6,5 m (2H HC=N	3,8 d(J=16Hz)	
III _b	1	Cl	y 16 H aromáticos)		2,1 s
				4,6 d(J=16Hz)	
III _e	2	Cl	De 7,0 a 6,5 m (2H HC=N	2,9 m	
			y 16 H aromáticos)		2,1 s
				3,4 m	

200 MHz
Amplio δ: 134

TABLA 4.5 : Desplazamientos químicos de los productos metalados $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ referidos al TMS y expresados en ppm .



Nº	n	R	X	HC=N	H aromáticos	$\text{N}(\text{CH}_2)_n$	$\text{CH}_2\text{-PEt}_2$	$\text{CH}_3\text{-C-P}$
V _a	1	H	Br	9,1s	7,0 y 7,8 m (anillo metalado)	4,7s	1,6 m	1,0 q
					7,2m C ₆ H ₅ CH ₂ -			
IV _b	1	Cl	Cl	9,0s	7,8d(J=8Hz) H _c 6,8d(J=8Hz) H _b 7,3s H _a	4,7s	1,6 m	1,0 q
					7,2m C ₆ H ₅ CH ₂ -			
IV _c	1	NO ₂	Cl	9,0s	7,6d(J=8Hz) H _c 7,9d(J=8Hz) H _b 8,1s H _a	4,7s	1,6 m	1,0 q
					6,9 y 7,7 m (anillo metalado)	3,0t(J=8Hz)		
IV _d	2	H	Cl	8,8s	7,1m C ₆ H ₅ CH ₂ -	3,8t(J=8Hz)	1,5 m	1,0 q
					7,1m C ₆ H ₅ CH ₂ -	3,0t(J=8Hz)		
V _e	2	Cl	Br	8,7s	6,9d(J=8Hz) H _b 7,7d(J=8Hz) H _c 7,3s H _a	3,8t(J=8Hz)	1,5 m	1,0 q

5. APENDICE : ESPECTROS IR Y RMN DE ¹H .

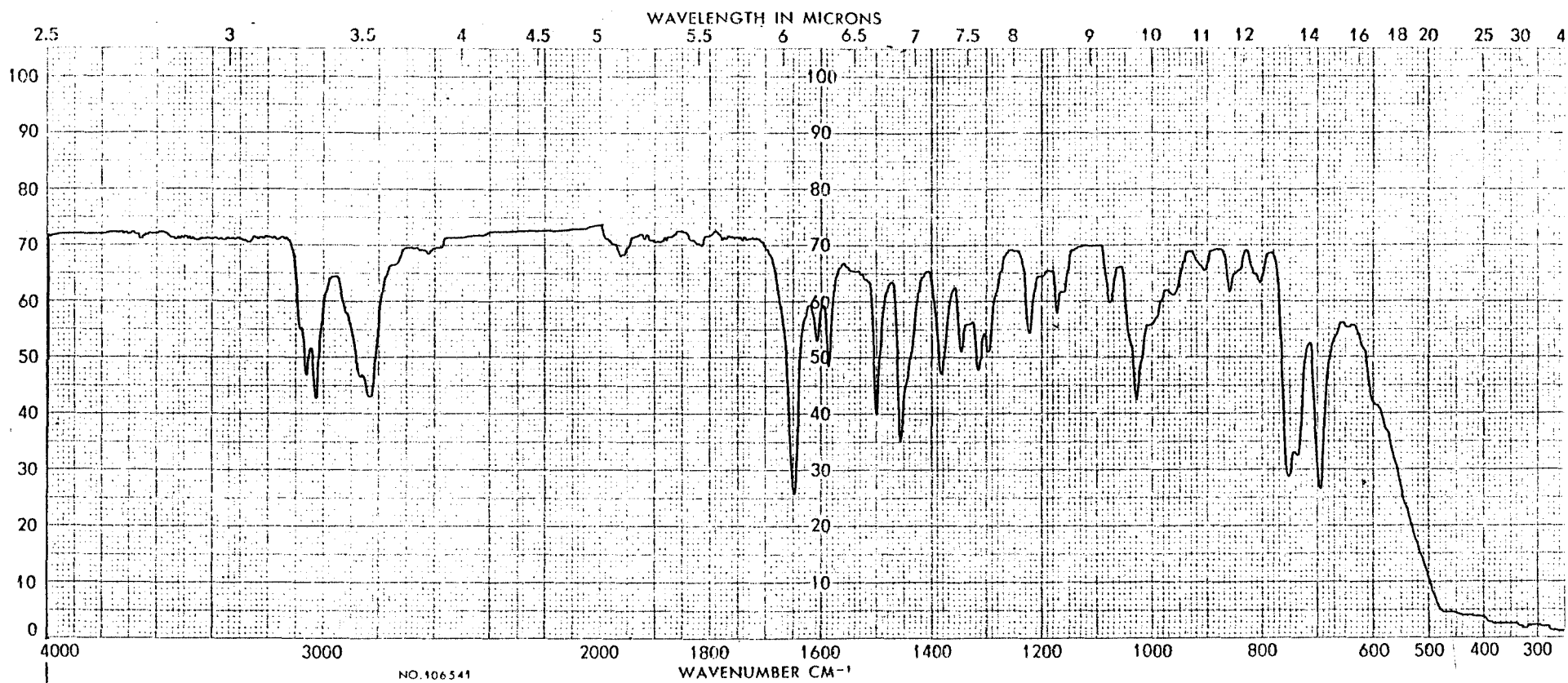
Figura 5.1 : Espectro IR de $\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{Ph}$ (I_a)

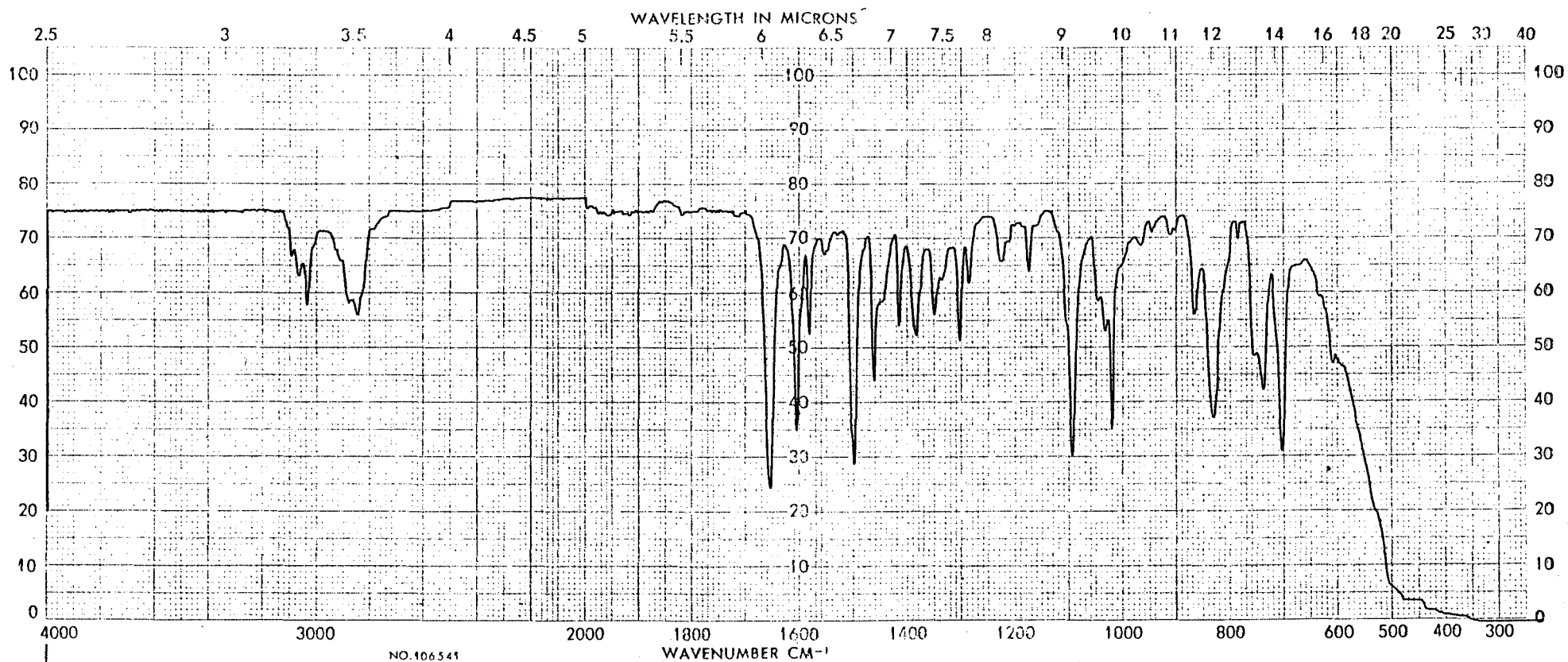
Figura 5.2 : Espectro IR de $pClC_6H_4CH=NCH_2Ph$ (I_b)

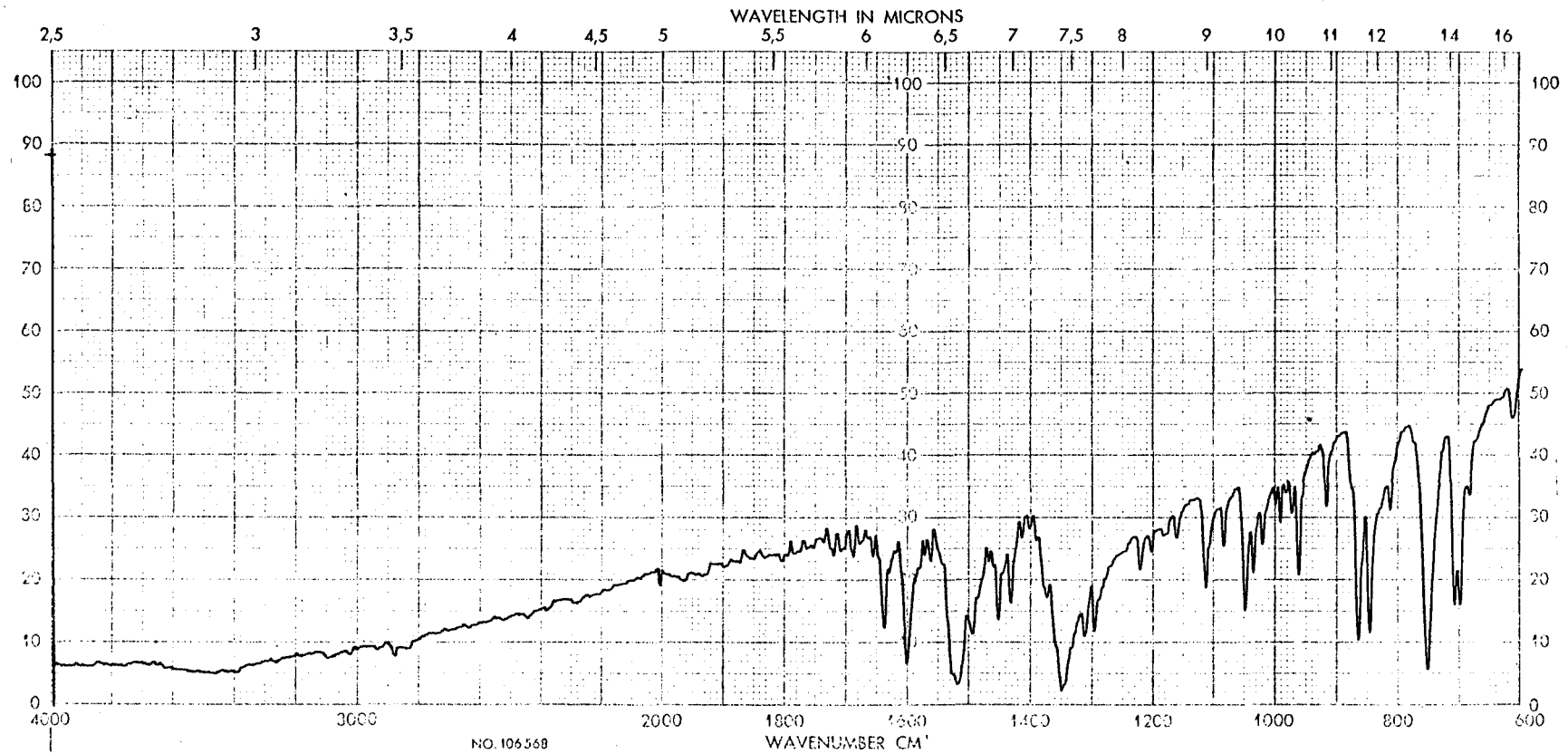
Figura 5.3 : Espectro IR de $\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph}$ (I_c)

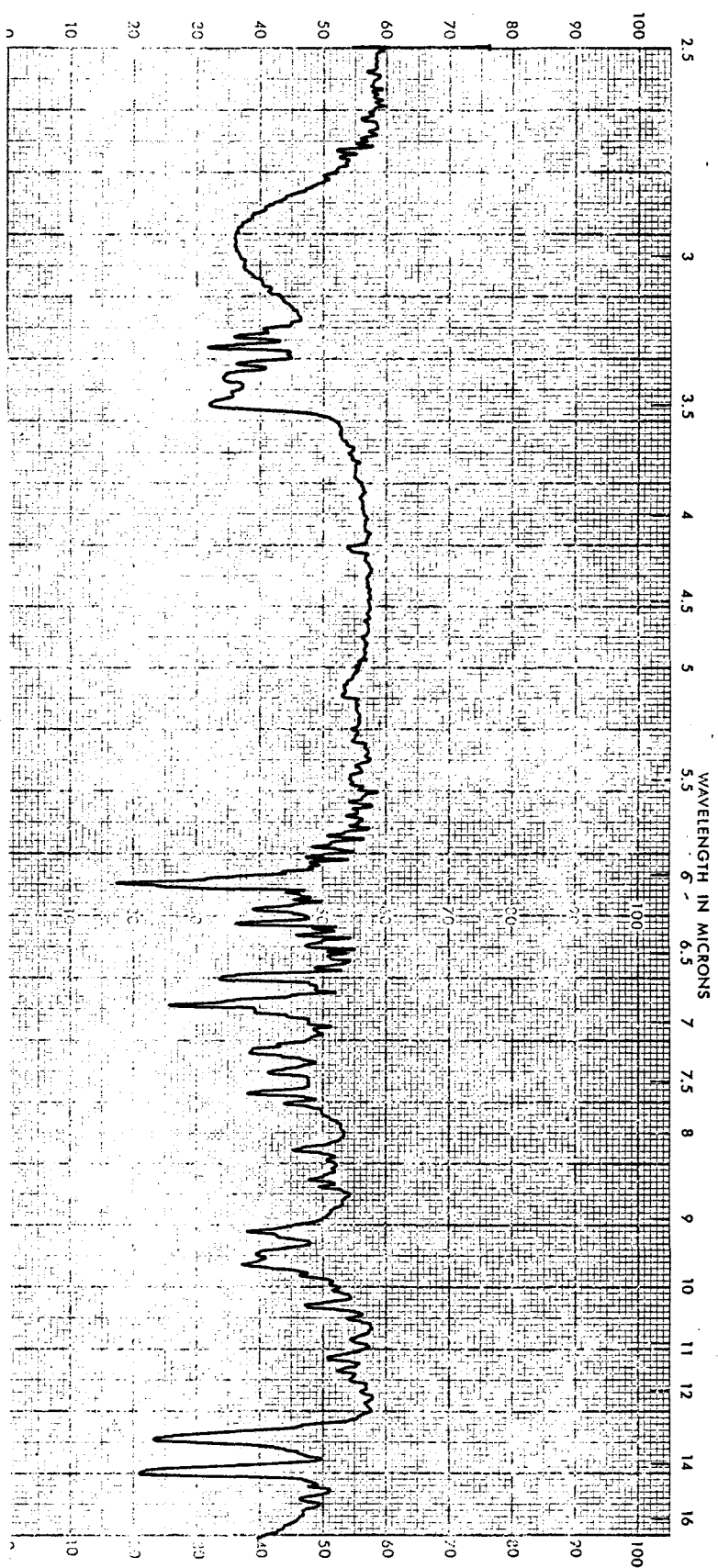
Figura 5.4 : Espectro IR de $\text{PhCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$ (I_d)

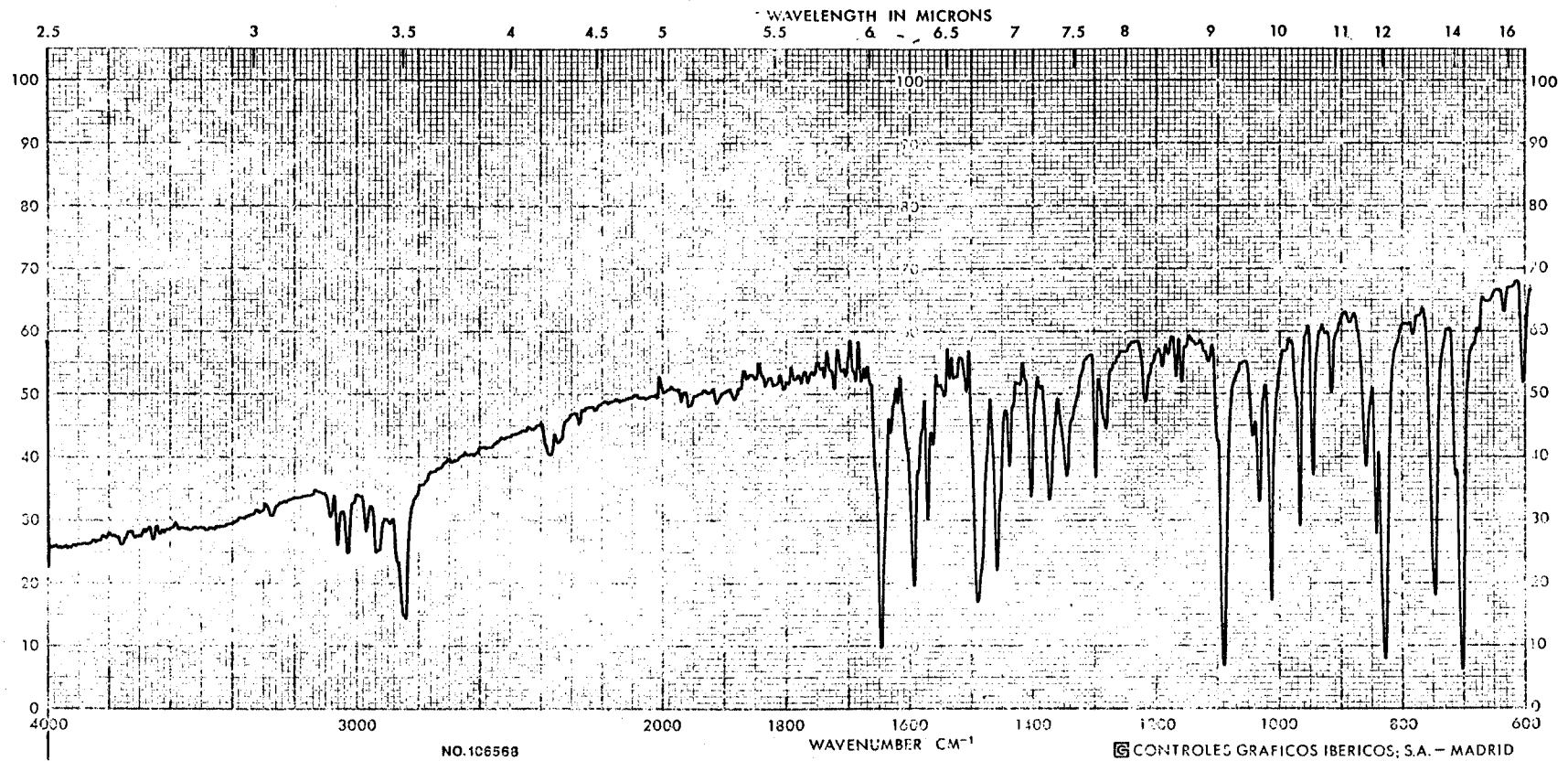
Figura 5.5 : Espectro IR de $pC_6H_4CH=N(CH_2)_2Ph(I_e)$ 

Figura 5.6 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (II_a)

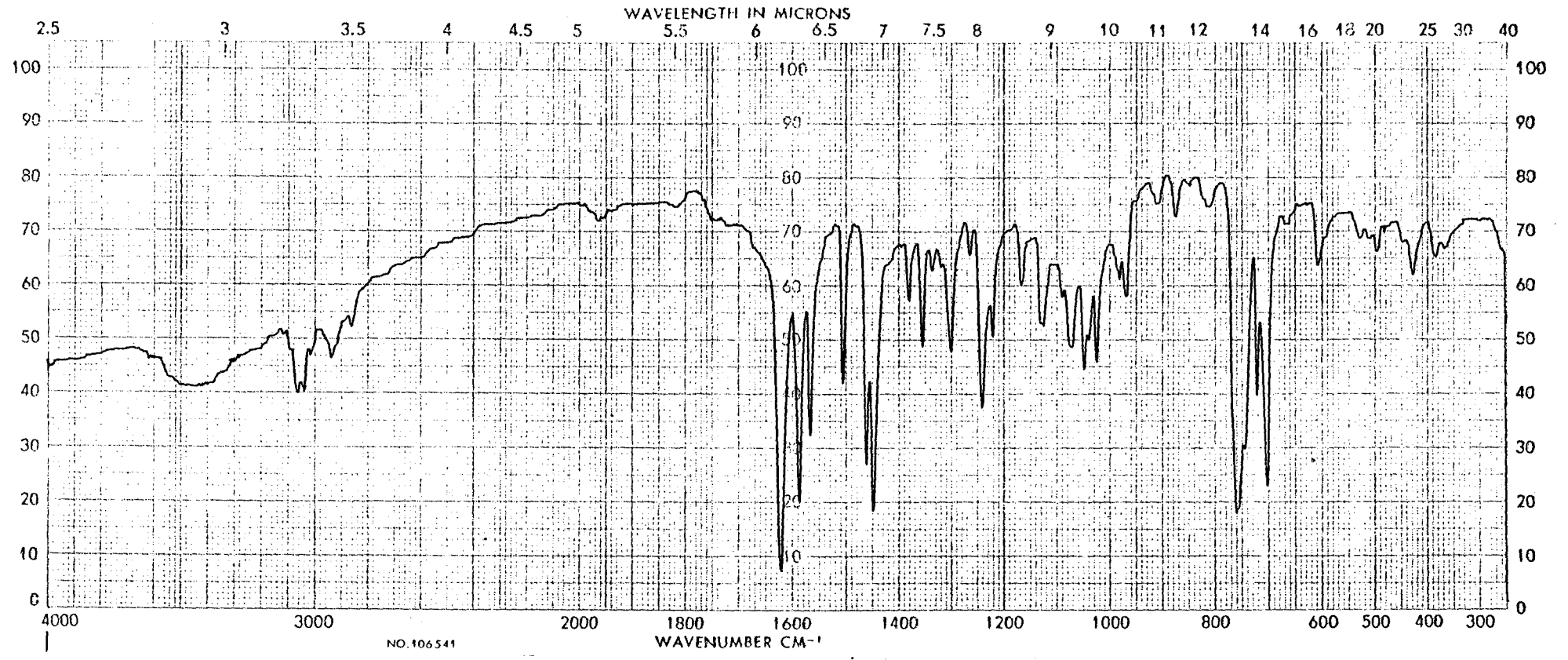


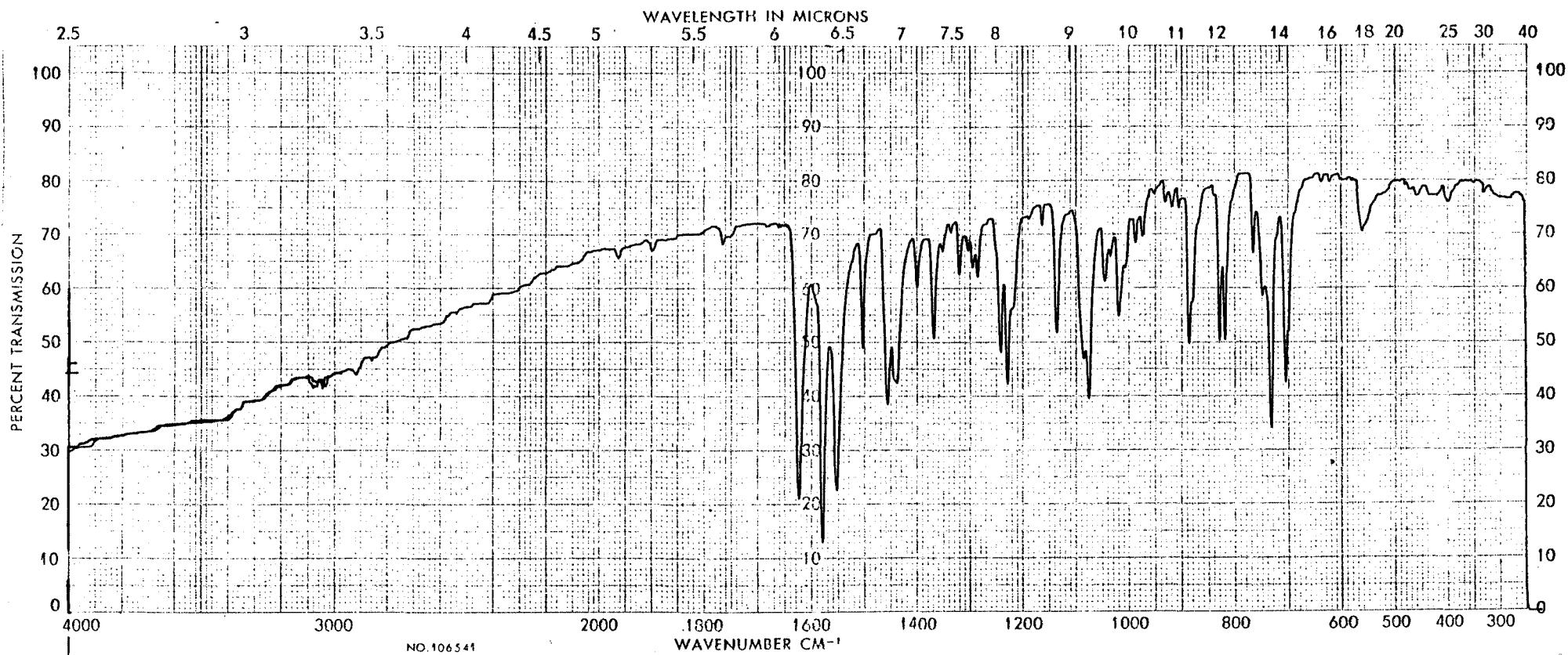
Figura 5.7 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (II_b)

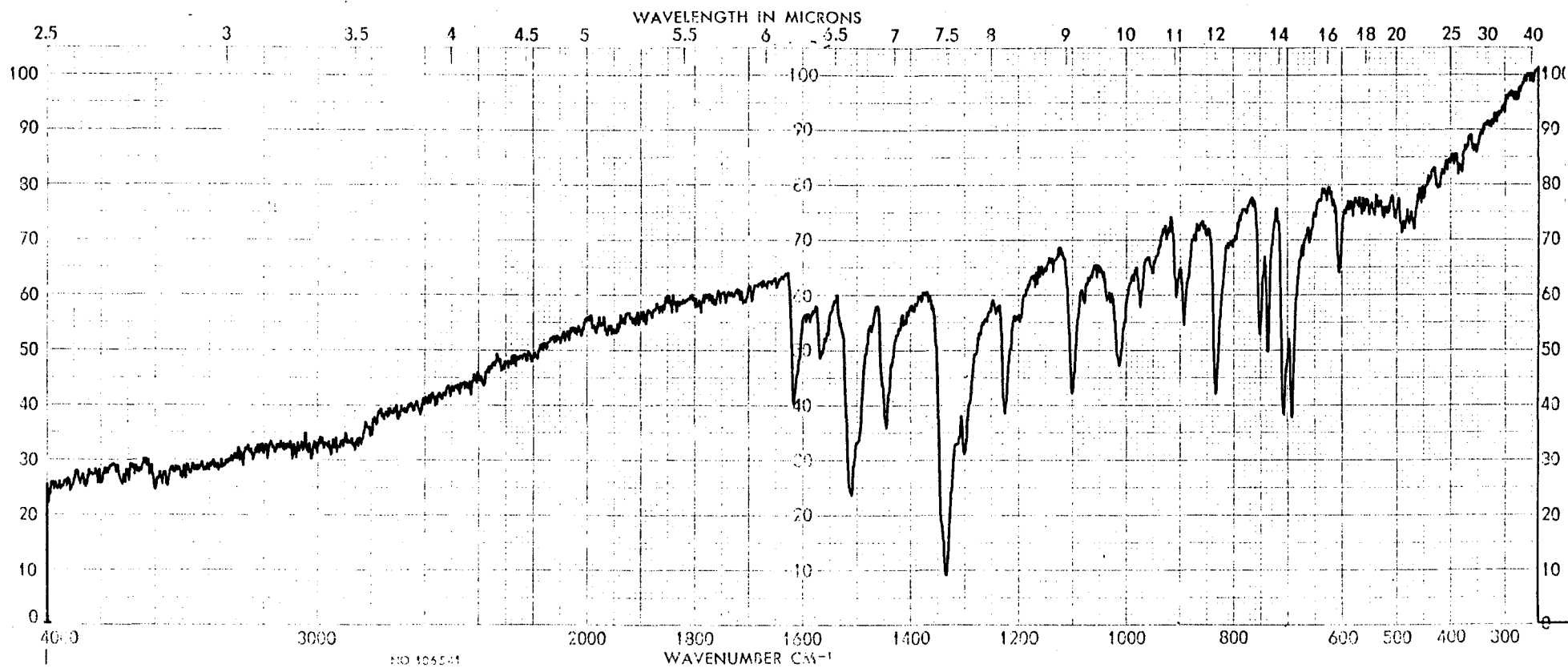
Figura 5.8 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (II_c)

Figura 5.9 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (IId)

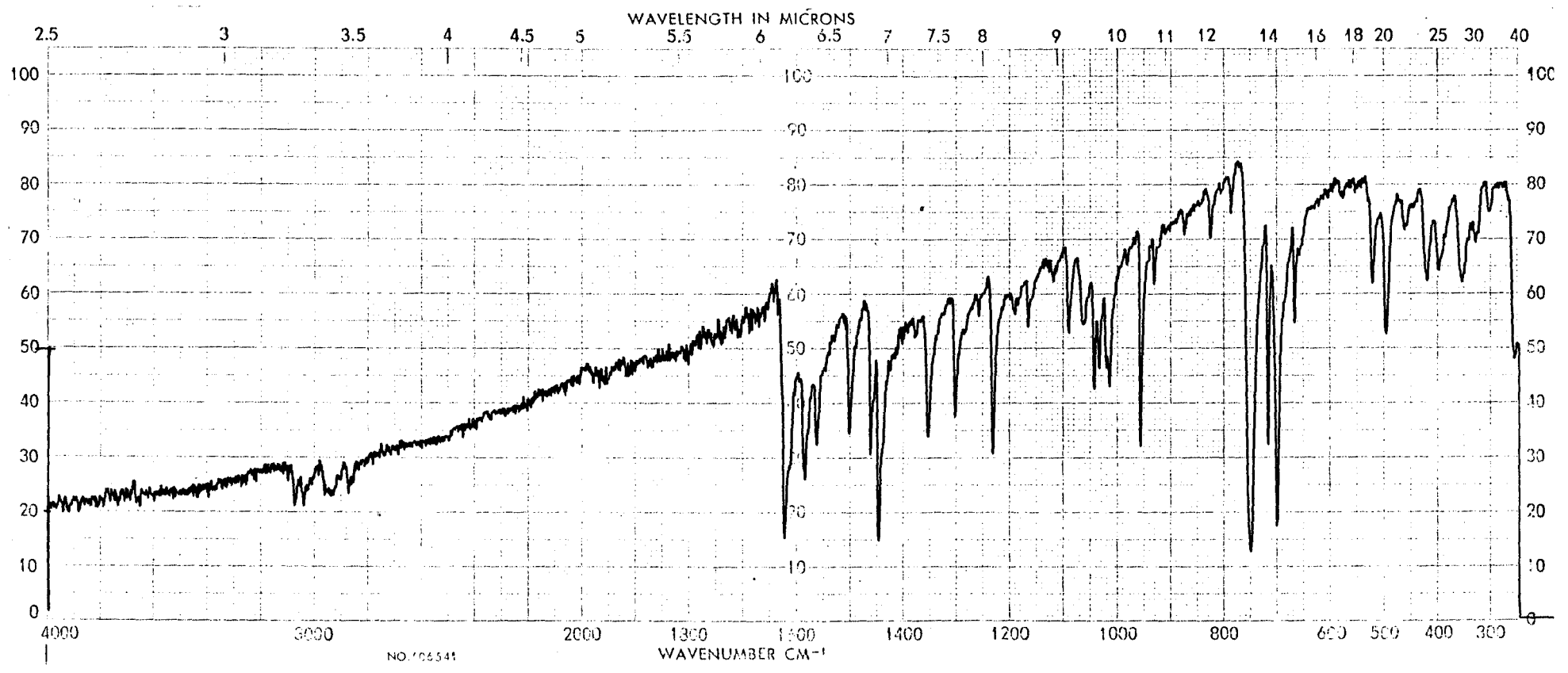


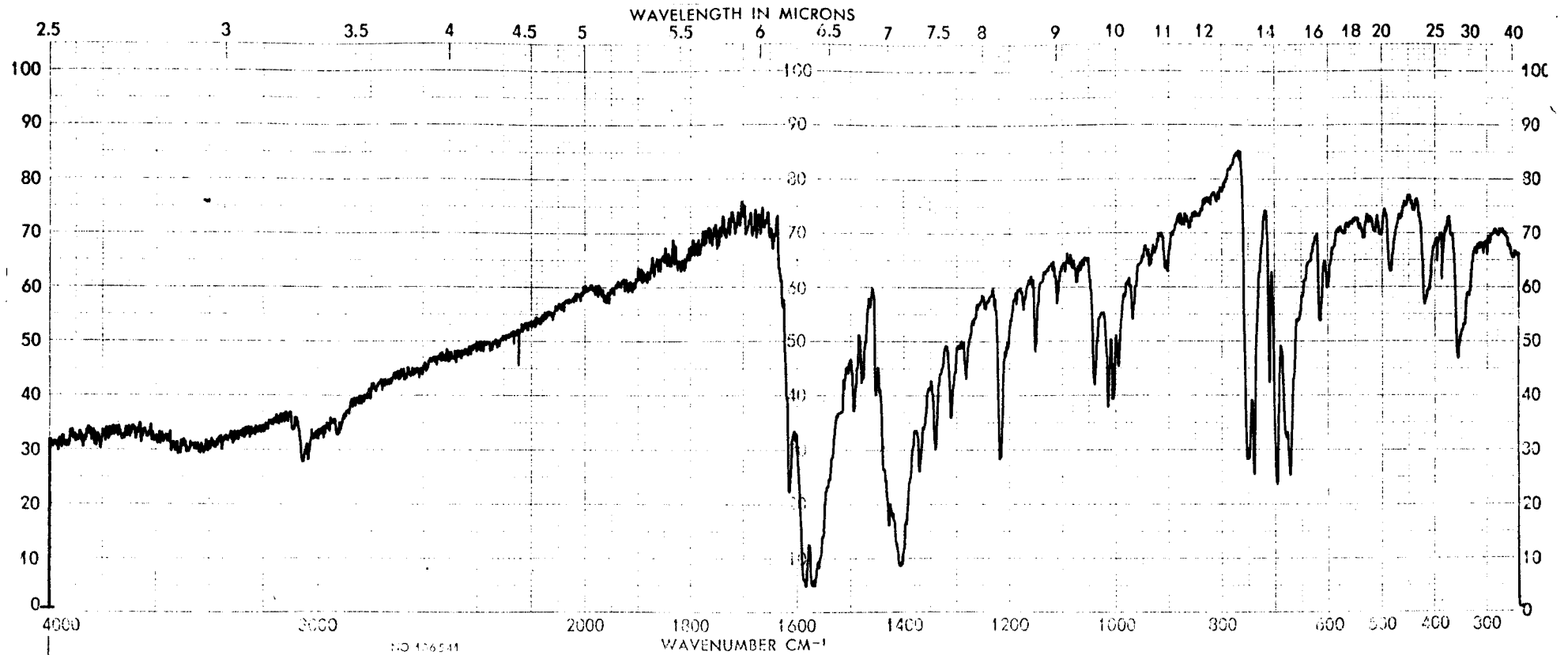
Figura 5.10 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_a)

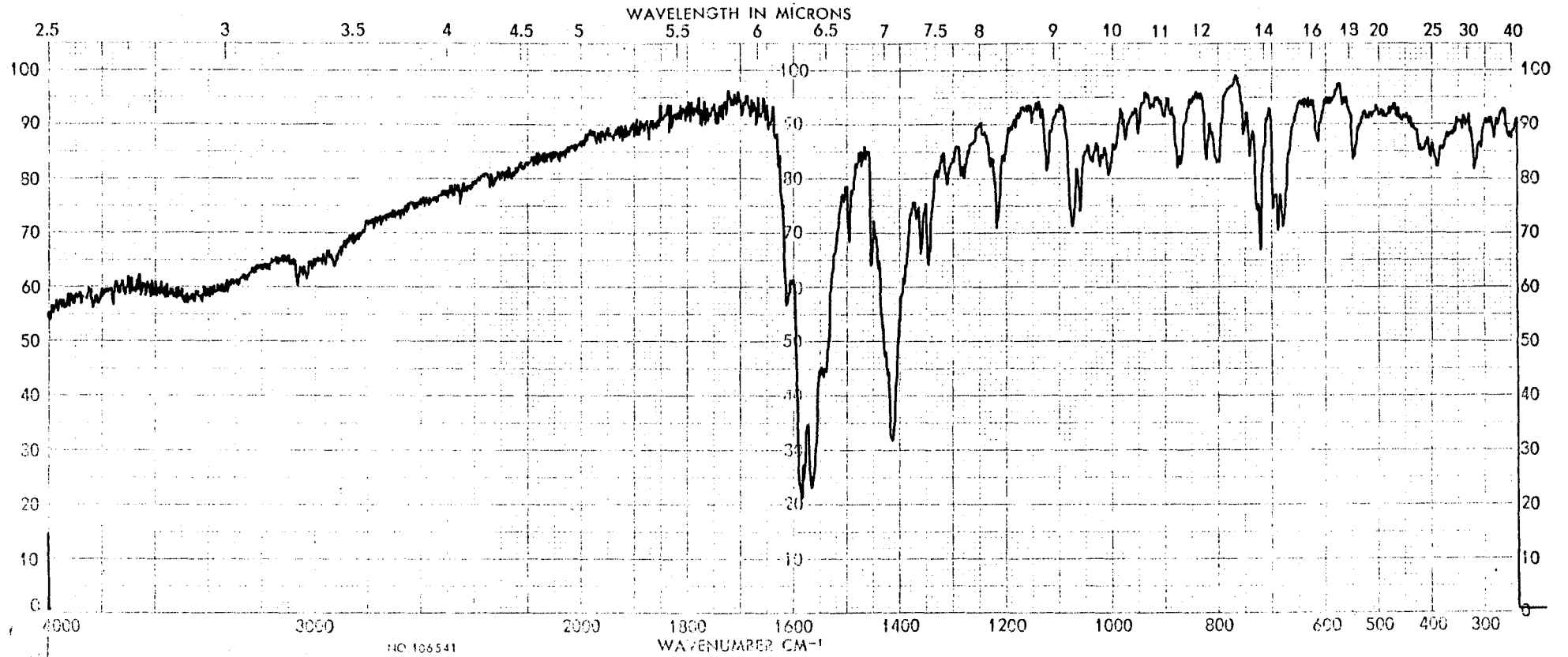
Figura 5.11 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_b)

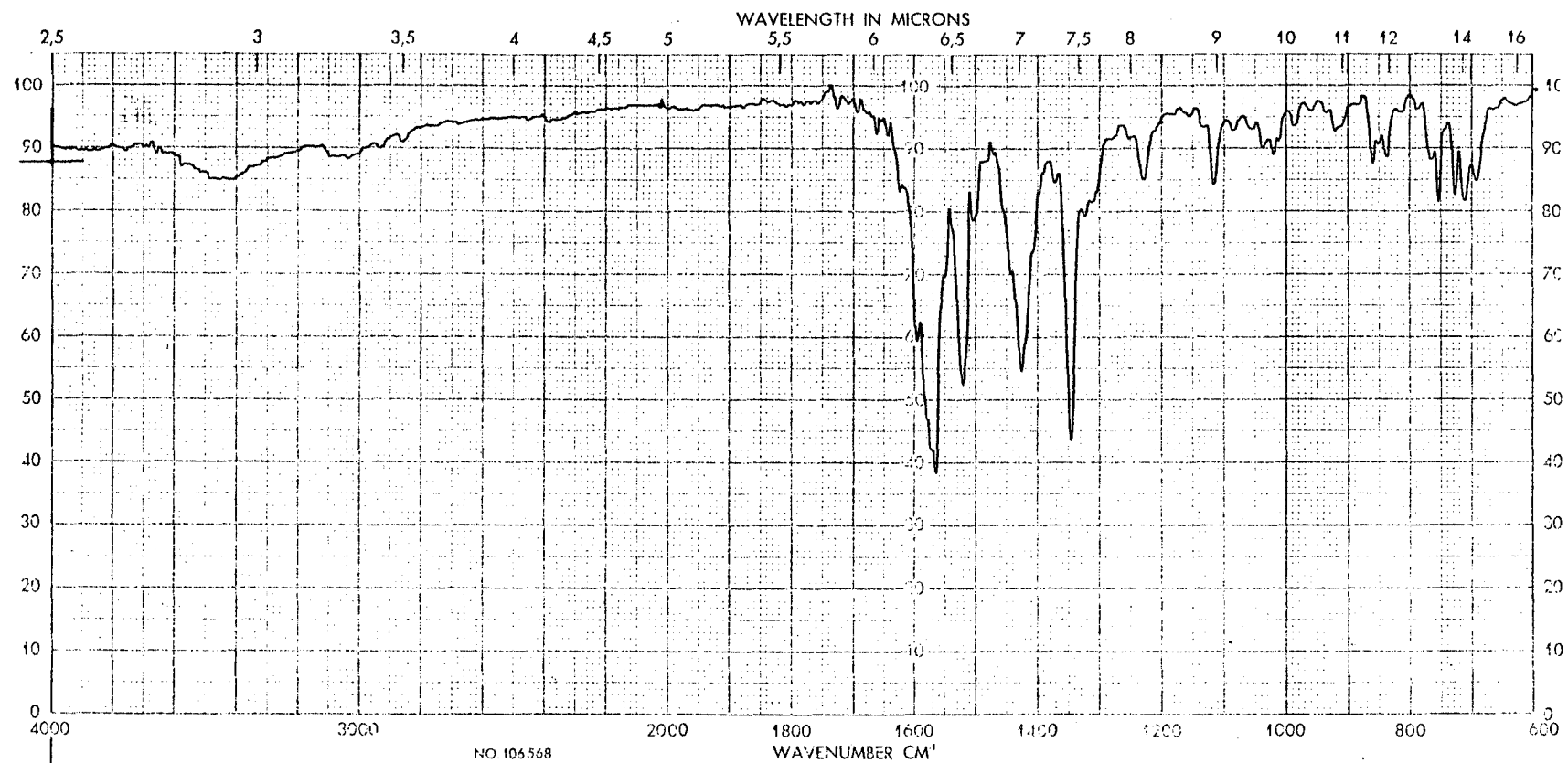
Figura 5.12 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_c)

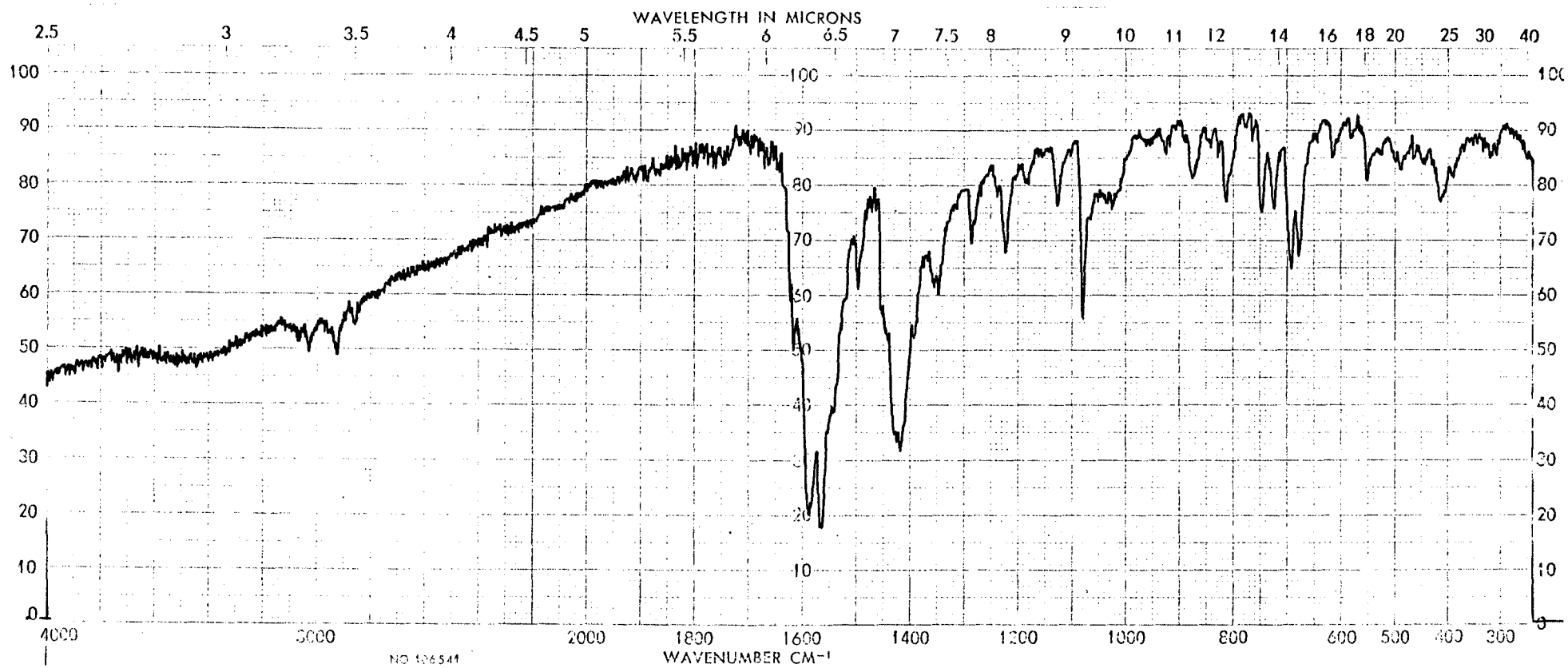
Figura 5.13 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\overline{\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}})\text{OAc}]_2$ (III_e)

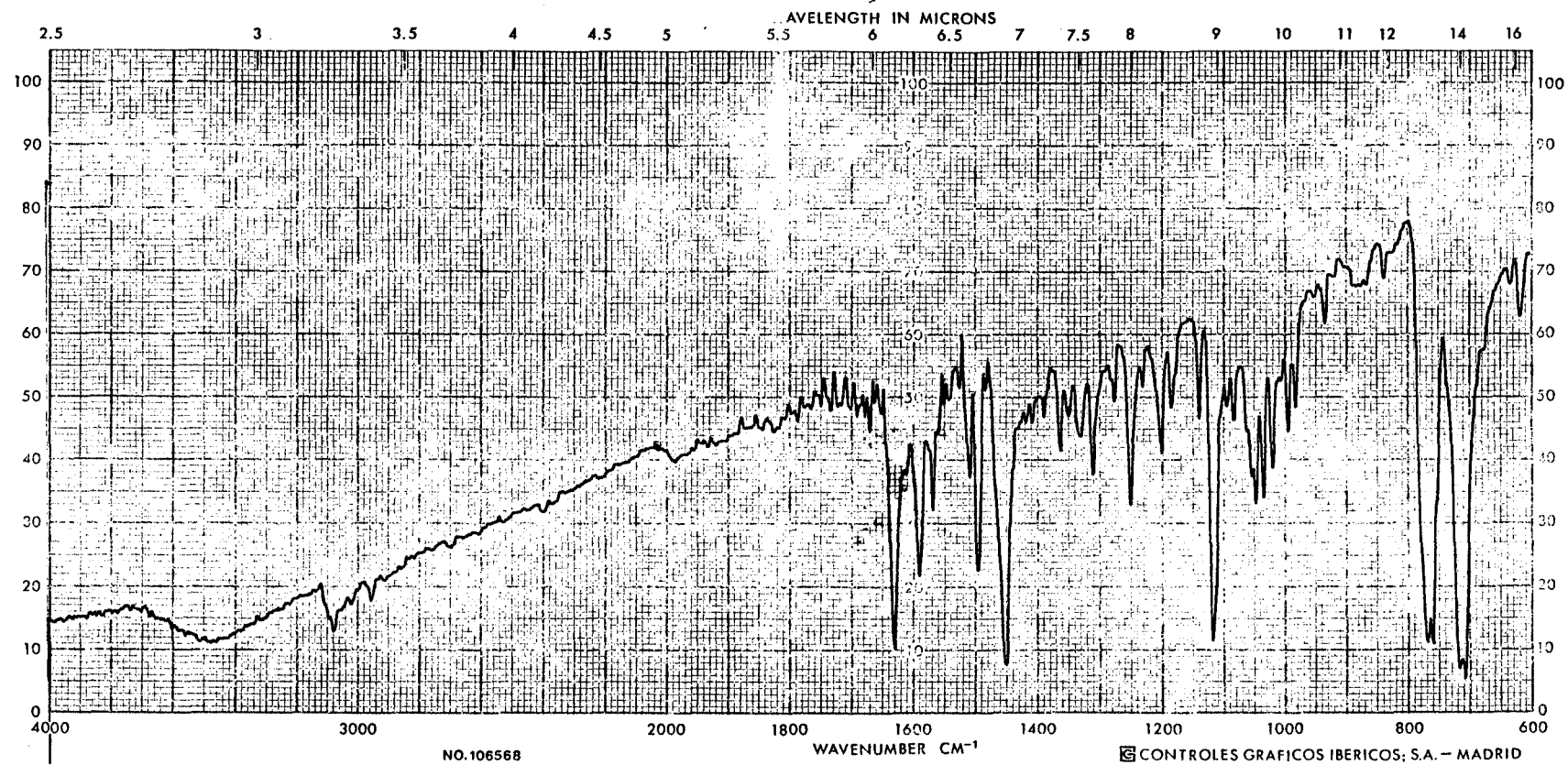
Figura 5.14 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{BrPPh}_3]$ (VII_a)

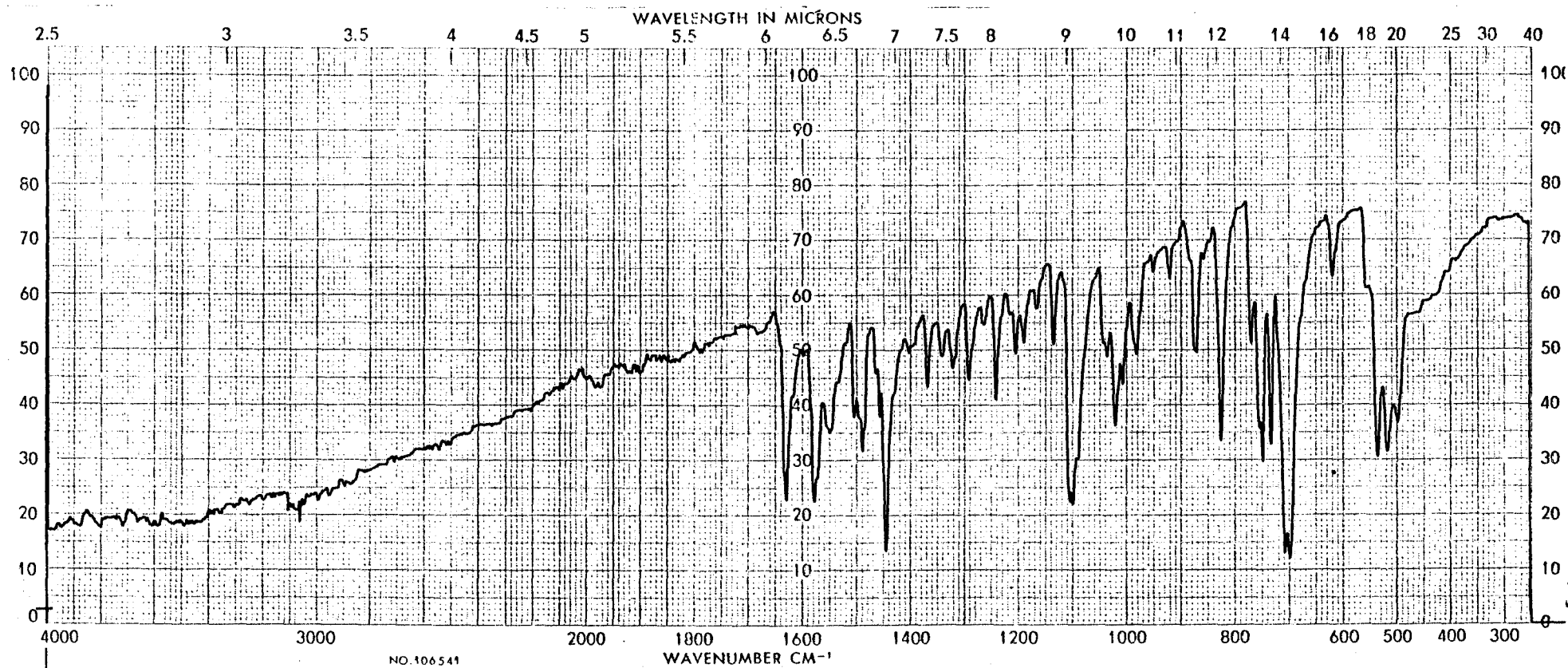
Figura 5.15 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{BrPPh}_3]$ (VII_b)

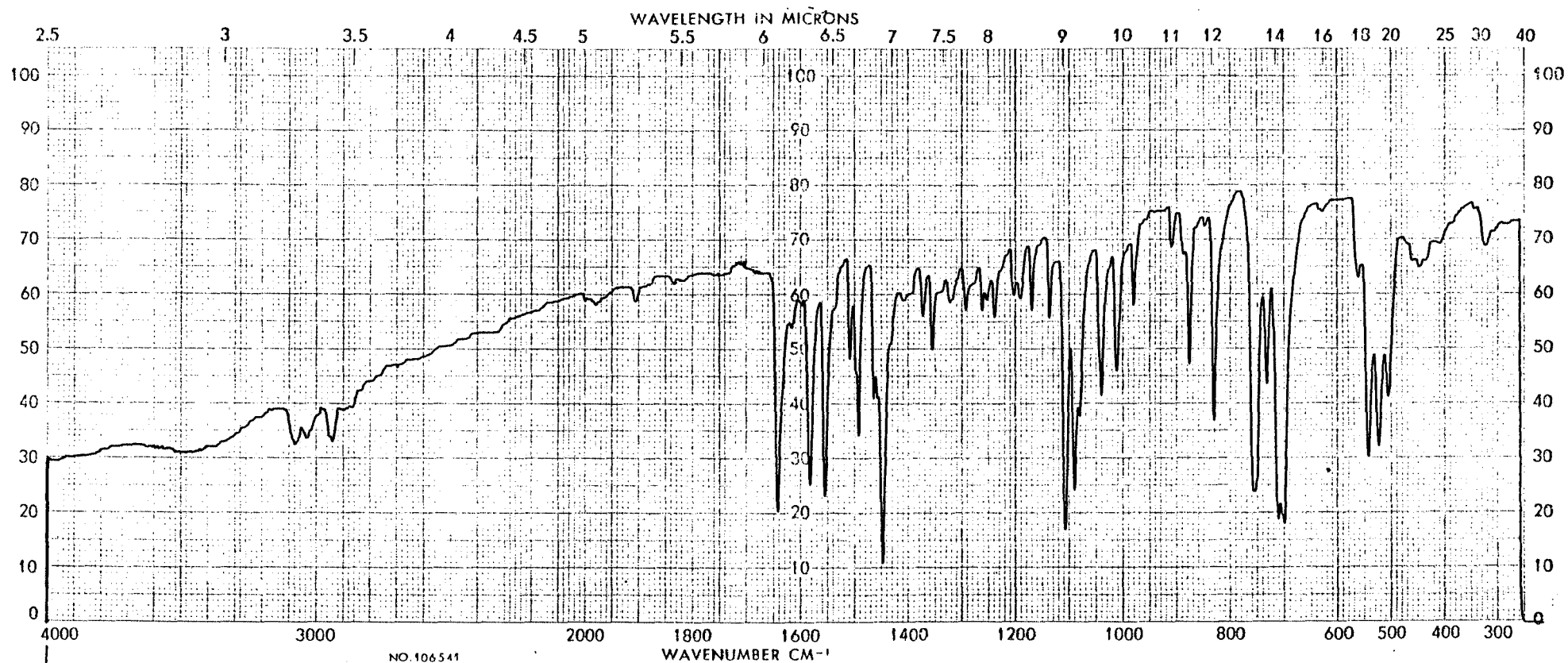
Figura 5.16 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (VI_b)

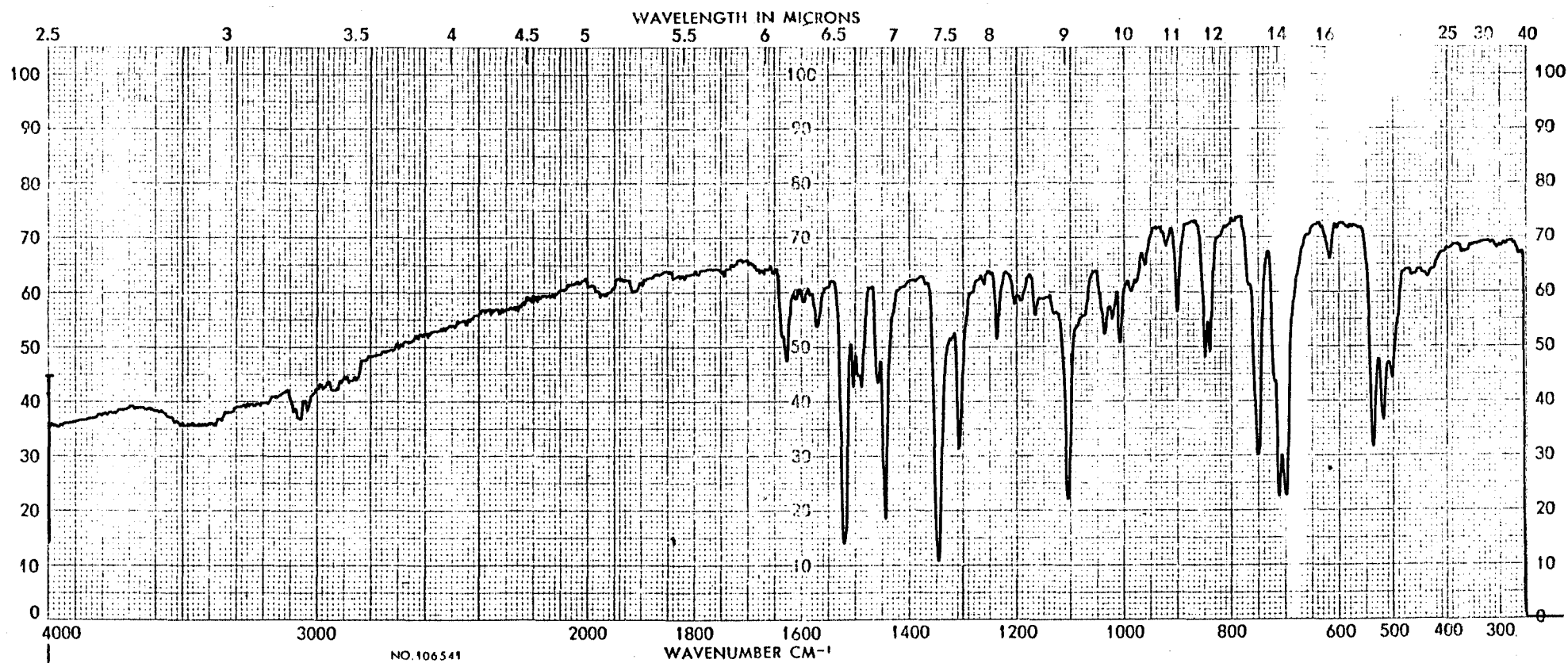
Figura 5.17 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{BrPPh}_3]$ (VII_c)

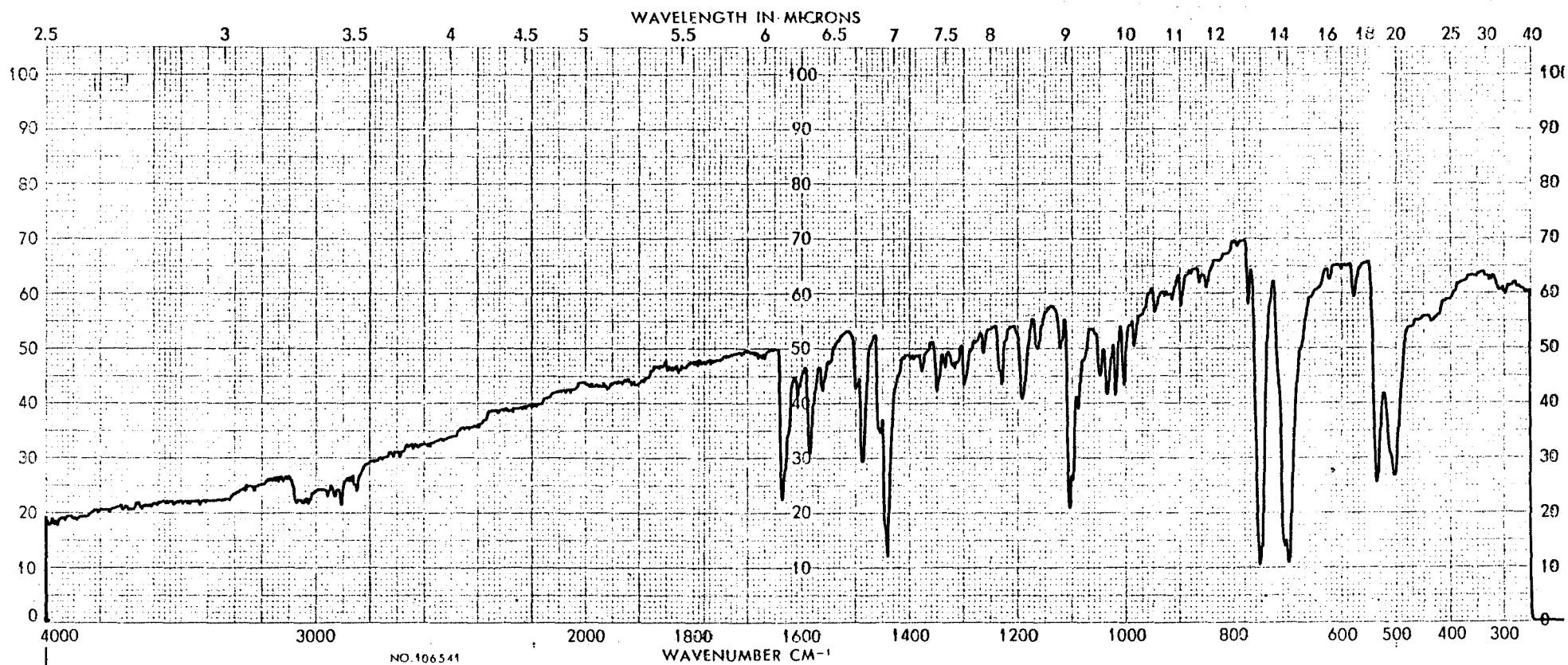
Figura 5.18 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{ClPPh}_3]$ (VI_d)

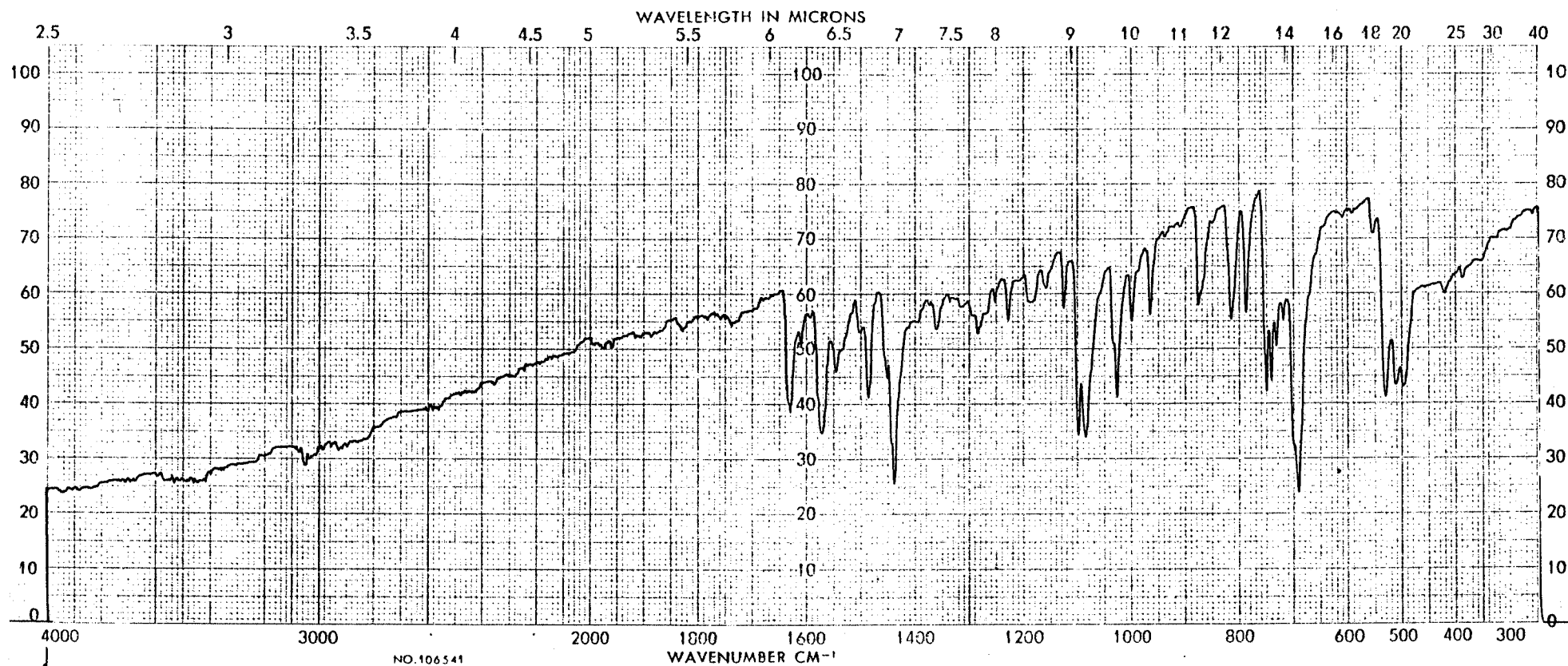
Figura 5.19 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{BrPPh}_3]$ (VII_e)

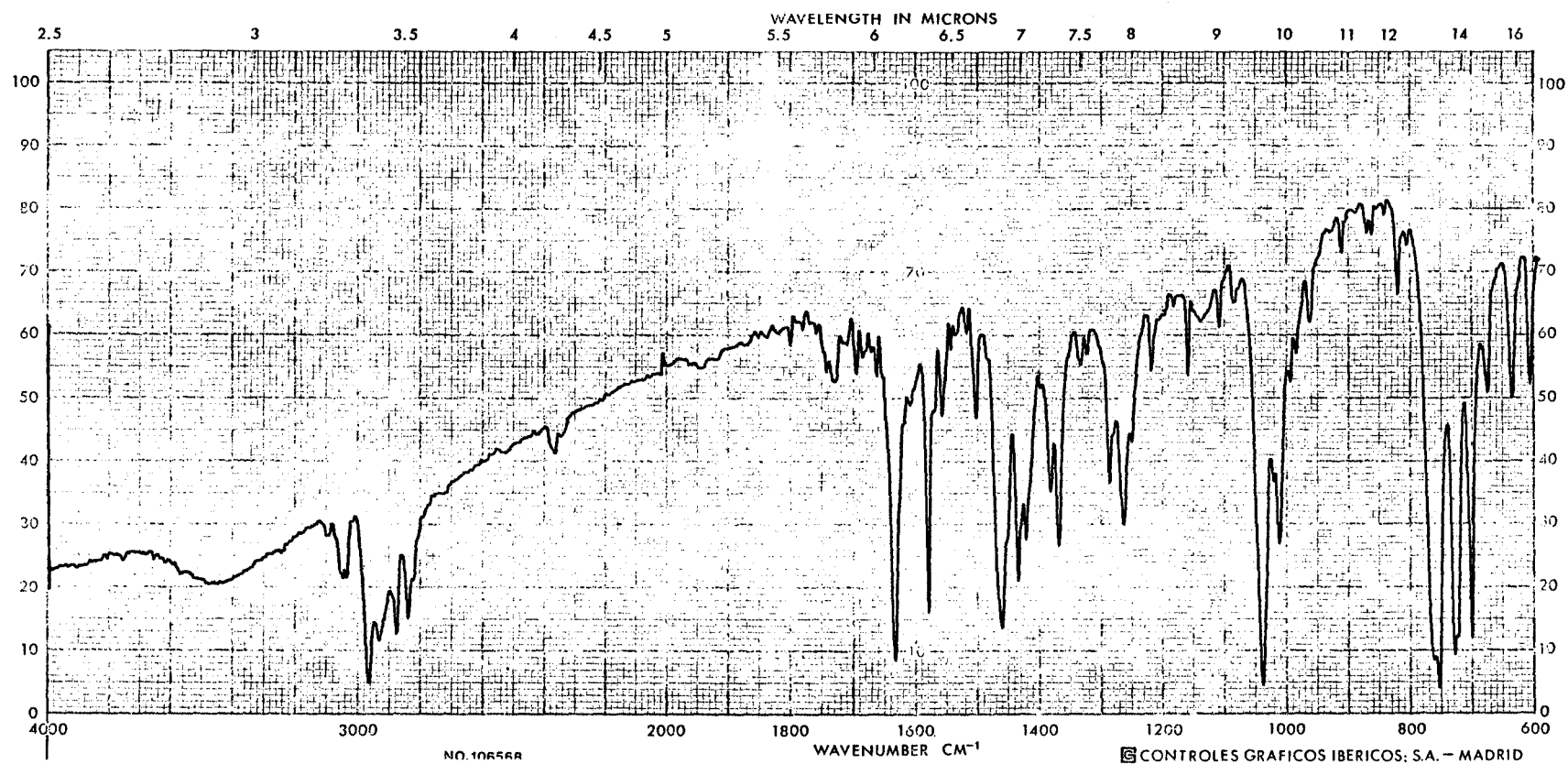
Figura 5.20 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (ν_a)

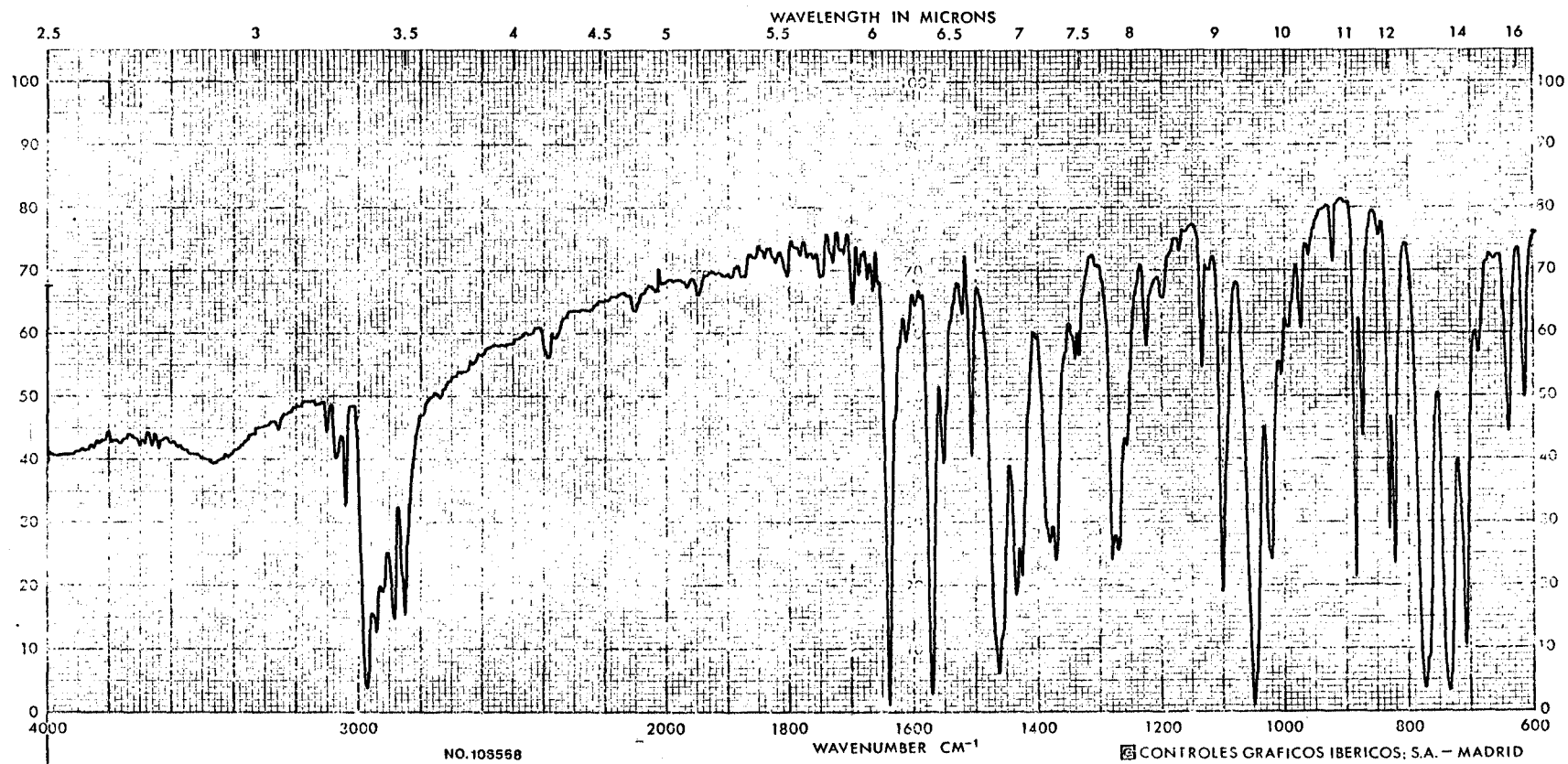
Figura 5.21 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_b)

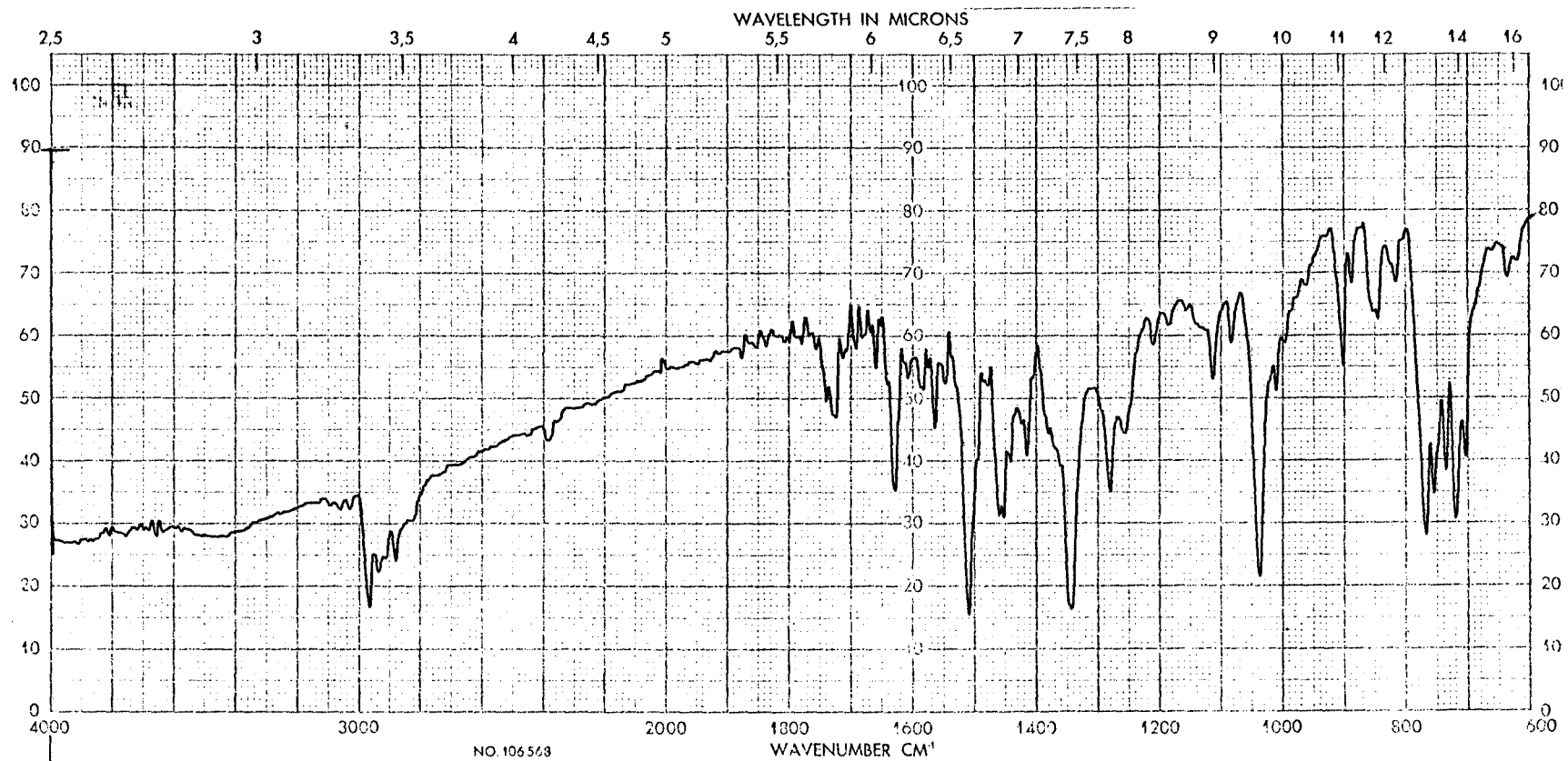
Figura 5.22 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_c)

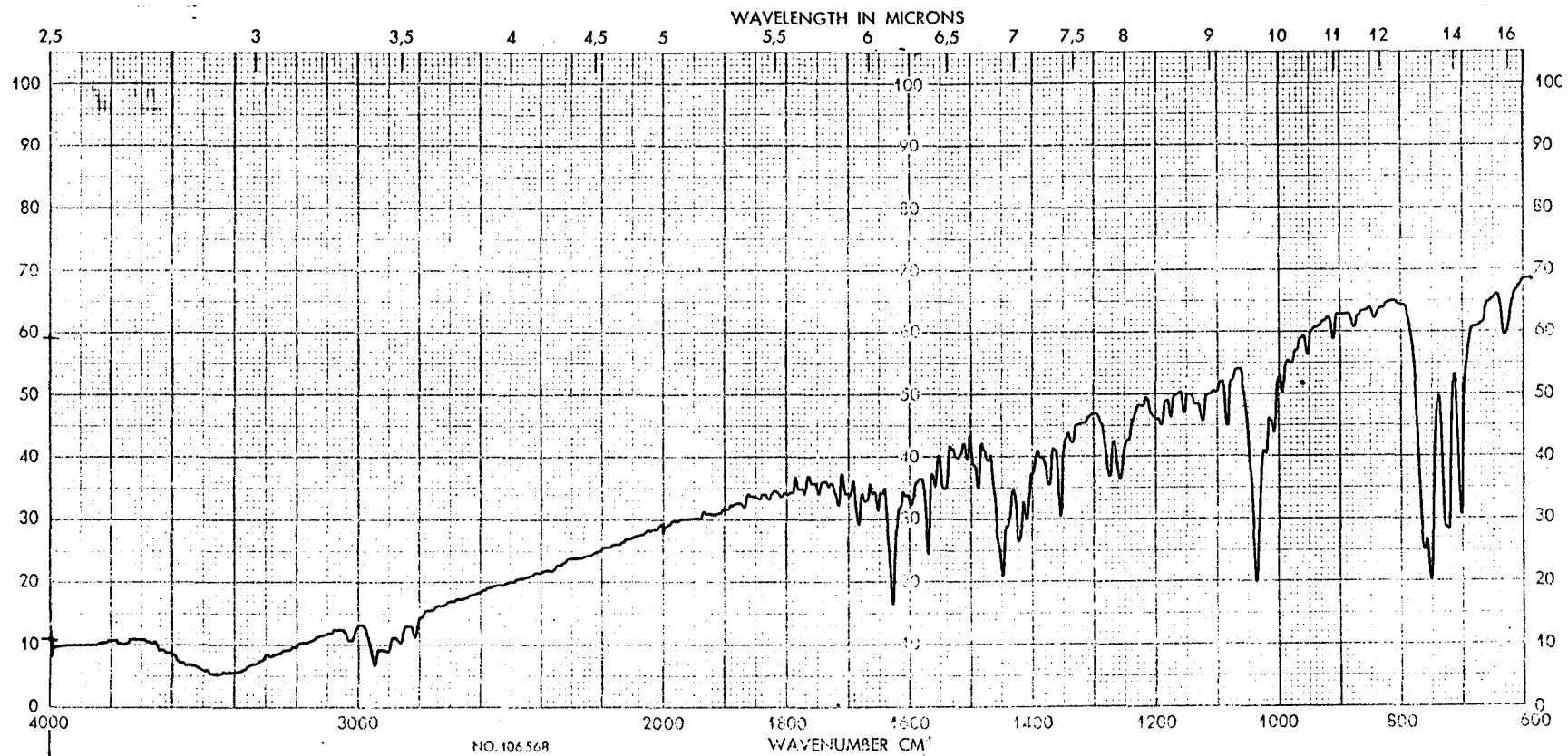
Figura 5.23 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_d)

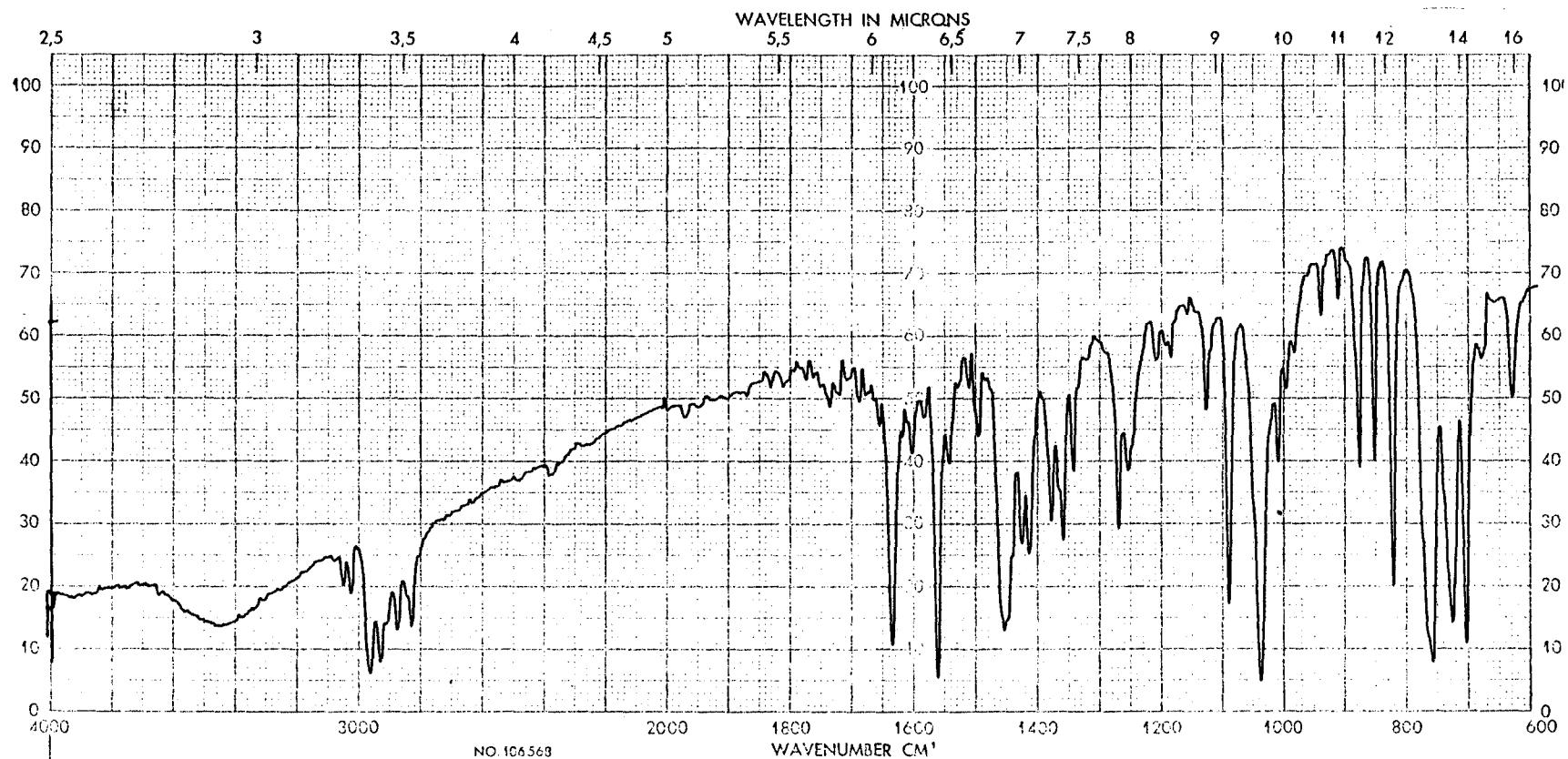
Figura 5.24 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (ν_e)

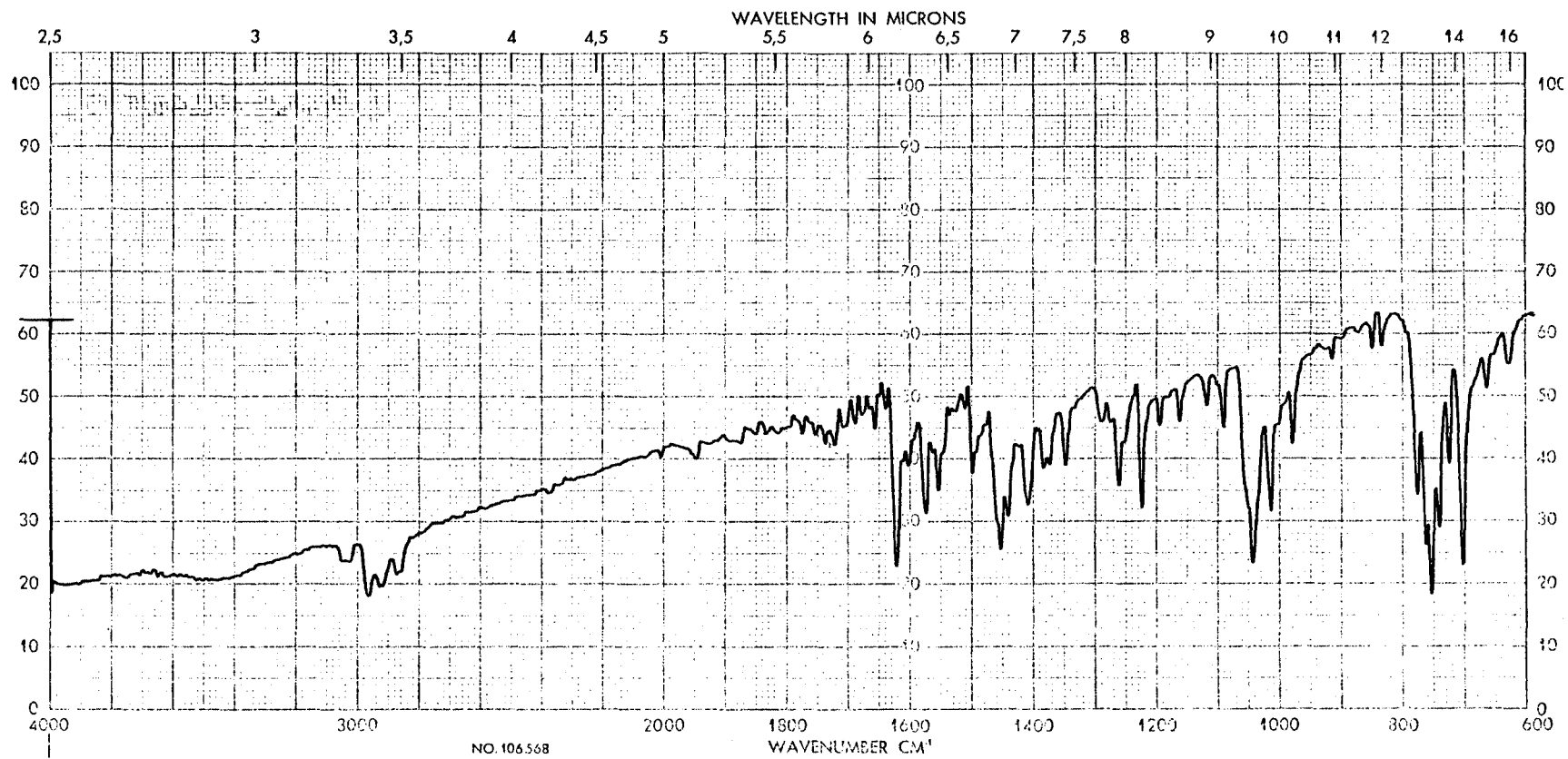
Figura 5.25 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PET})_3]$ 

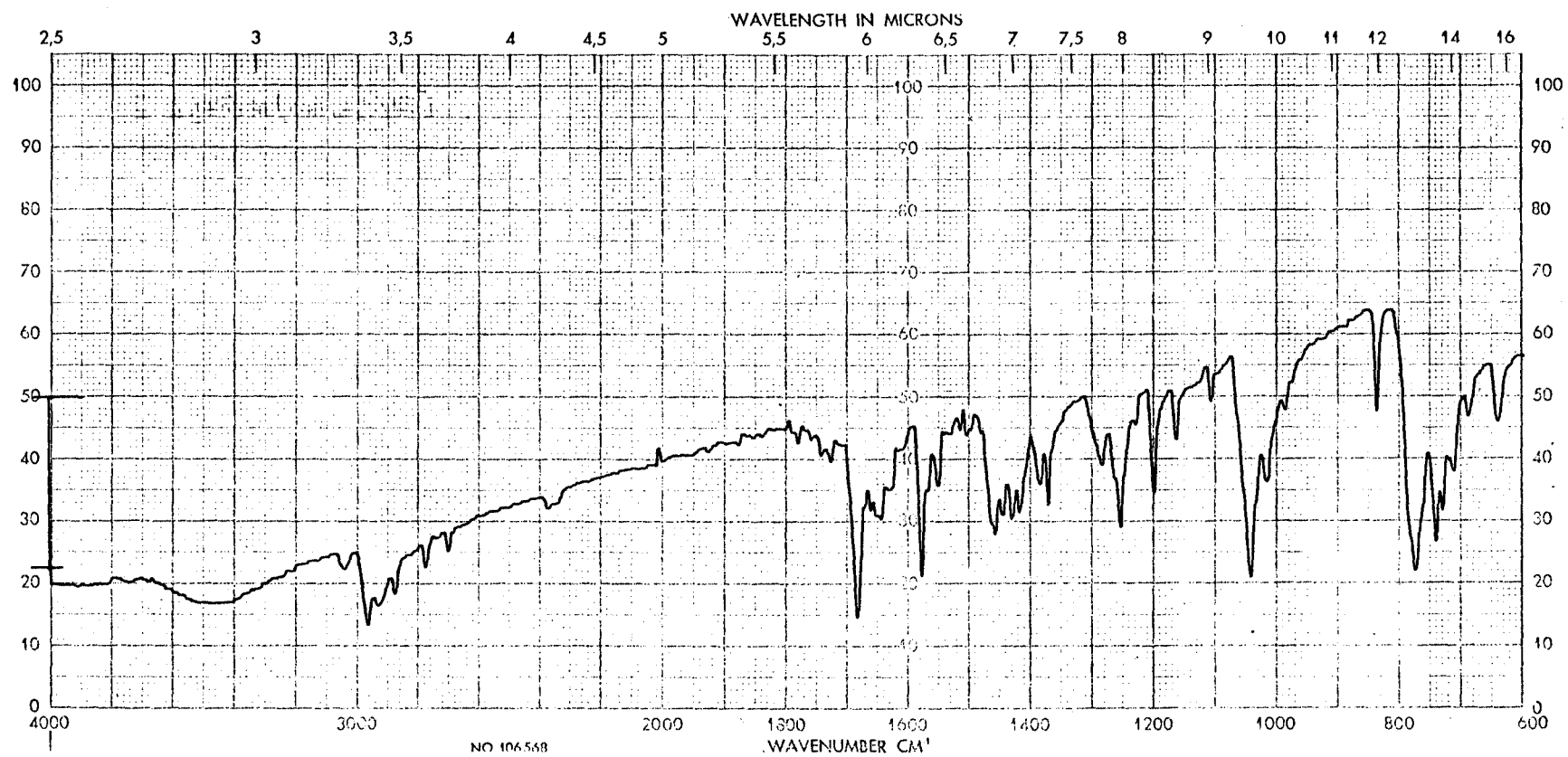
Figura 5.26 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ 

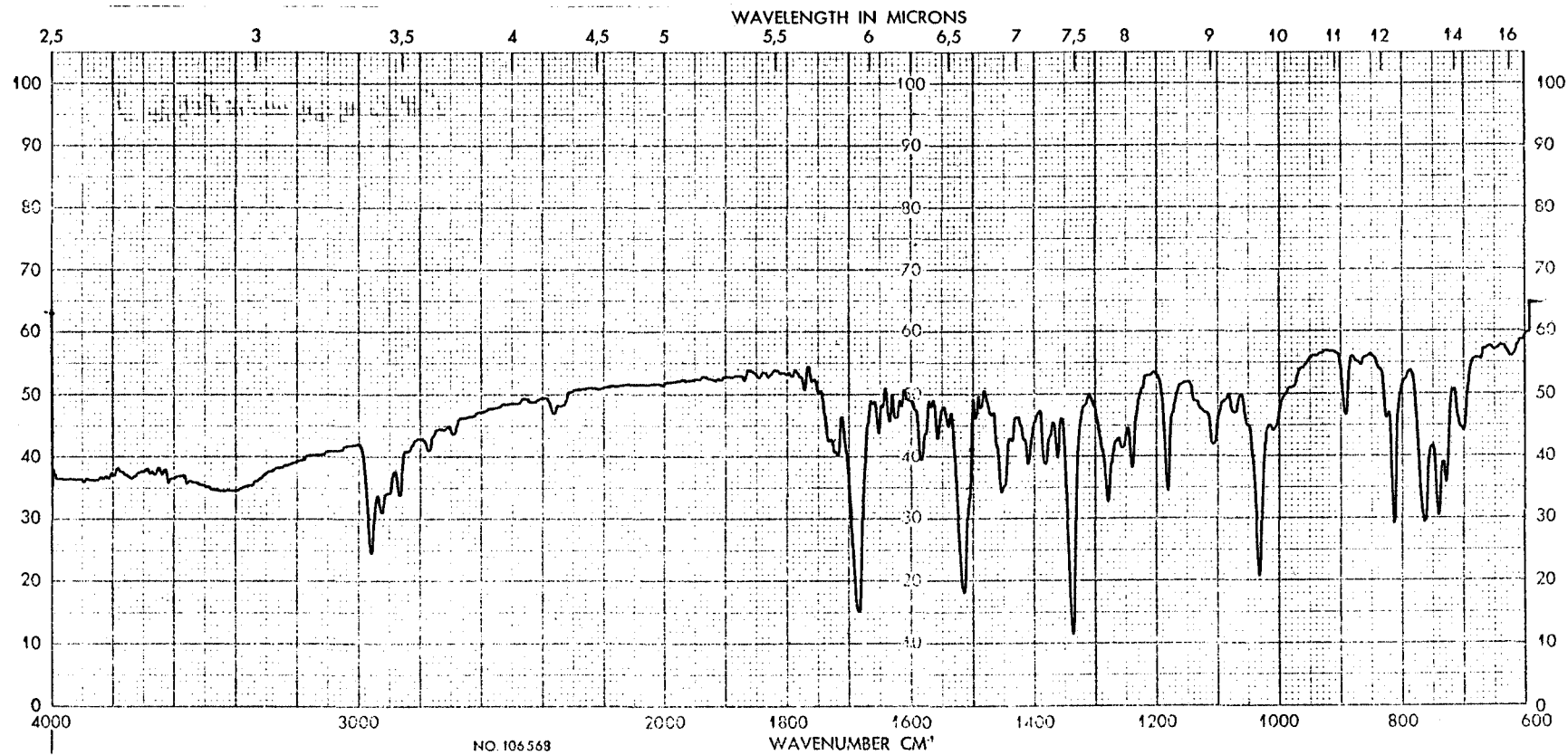
Figura 5.27 : Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ 

Figura 5.28 : Espectro RMN de ^1H de $\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{Ph}$ (I_a)

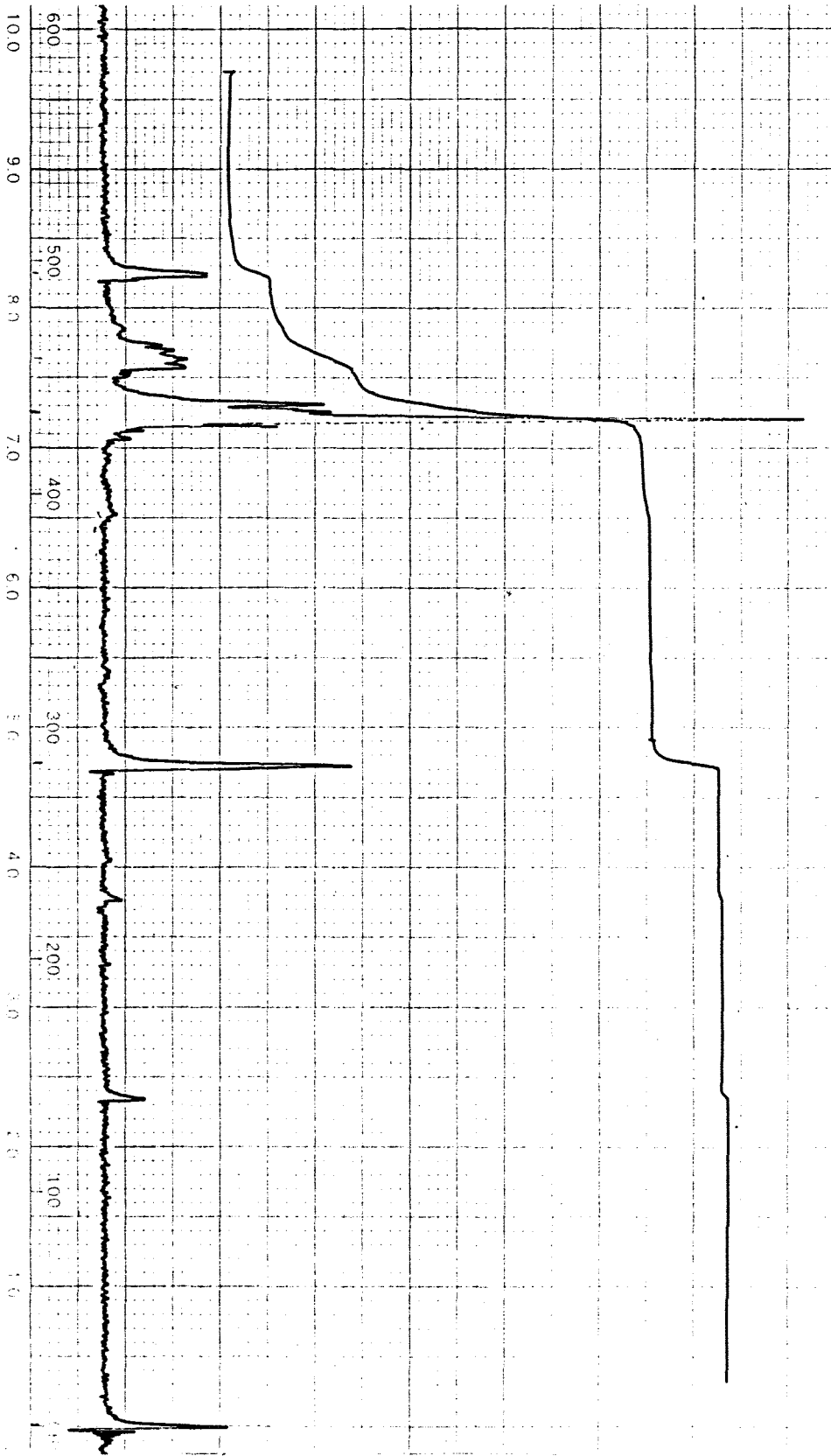


Figura 5.29 : Espectro RMN de ^1H de $\text{pC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph}$ (I_b)

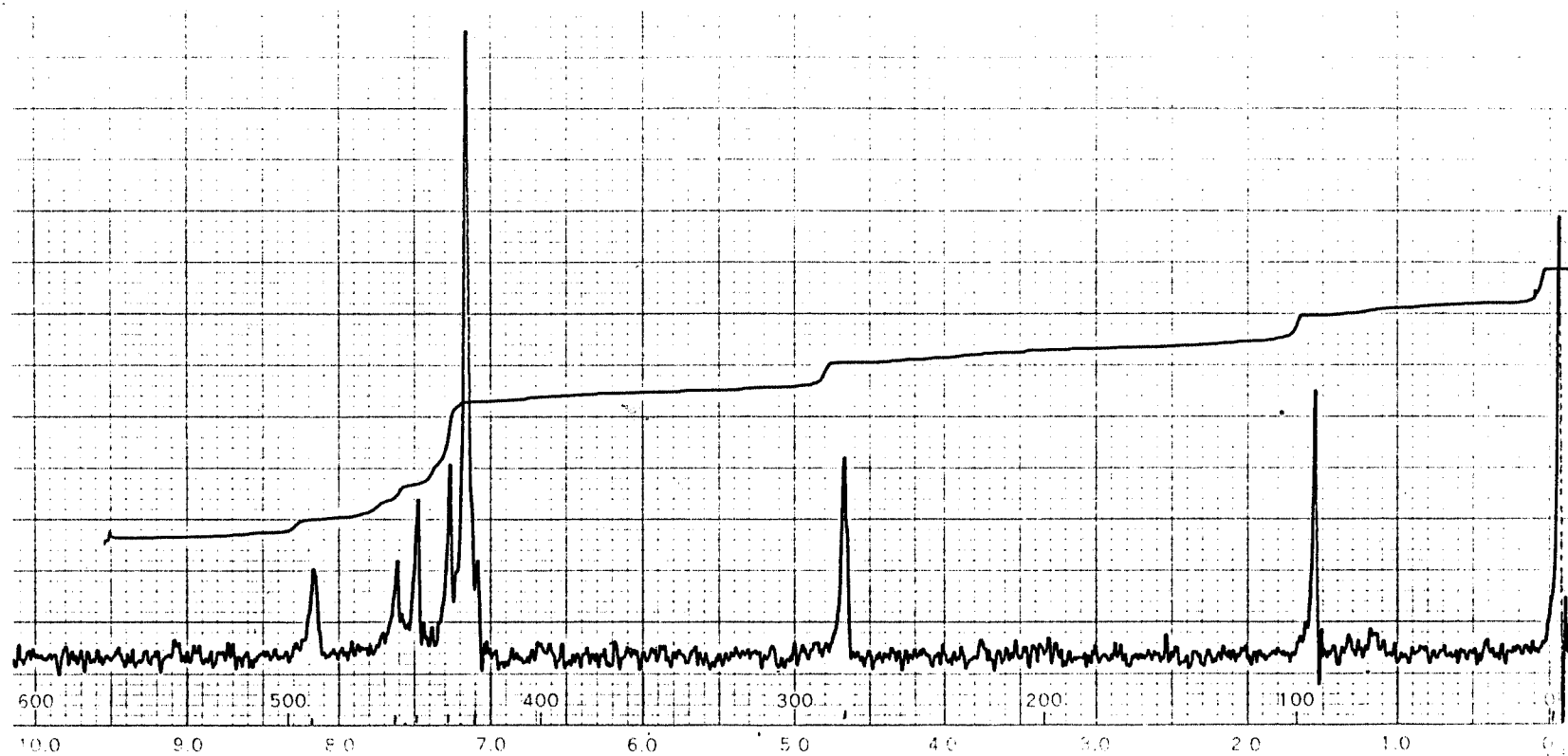


Figura 5.30 : Espectro RMN de ^1H de $\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph}$ (I_c)

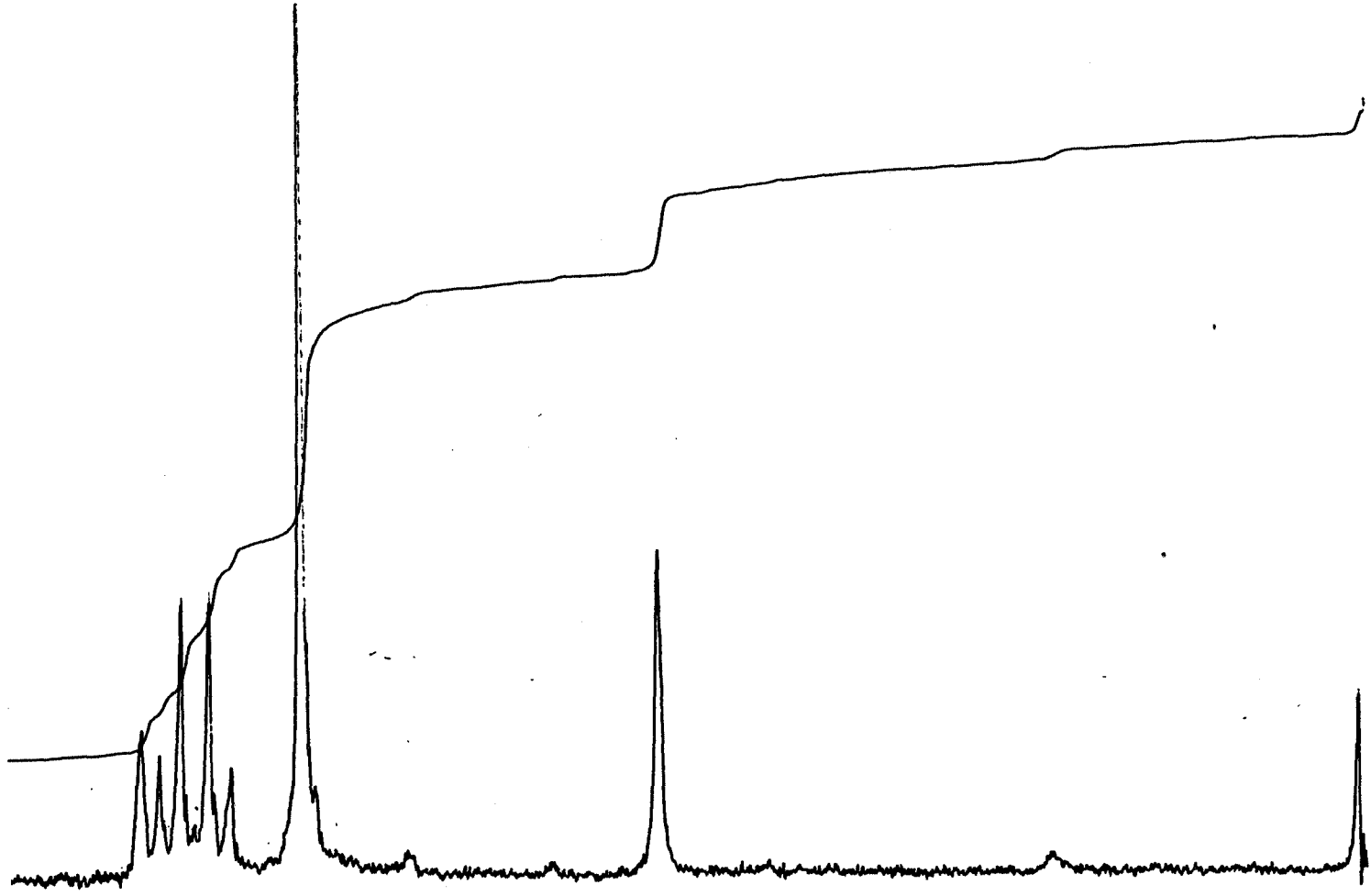


Figura 5.31 : Espectro RMN de ^1H de $\text{PhCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$ (I_d)

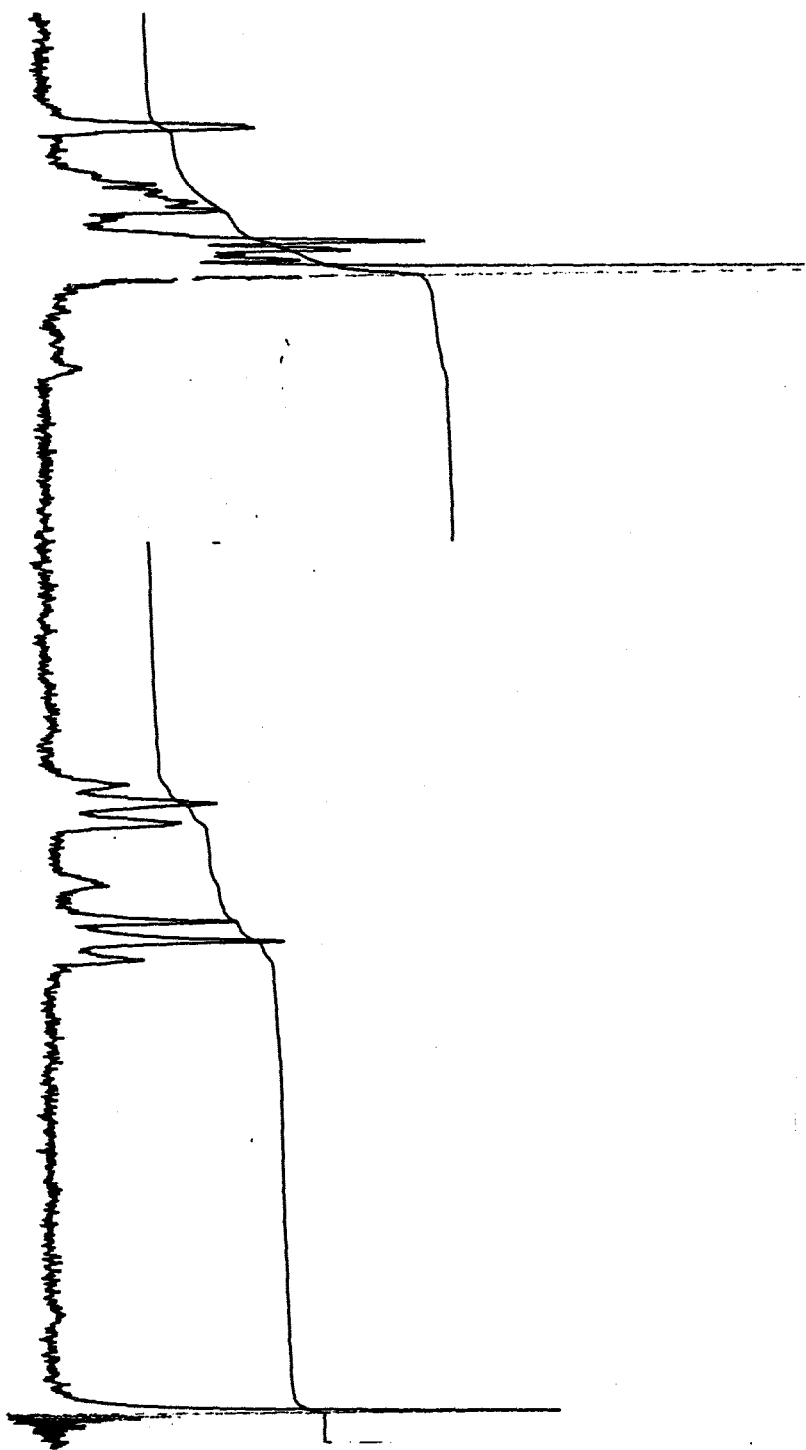


Figura 5.32 : Espectro RMN de ^1H de $\text{pClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$ (I_e)

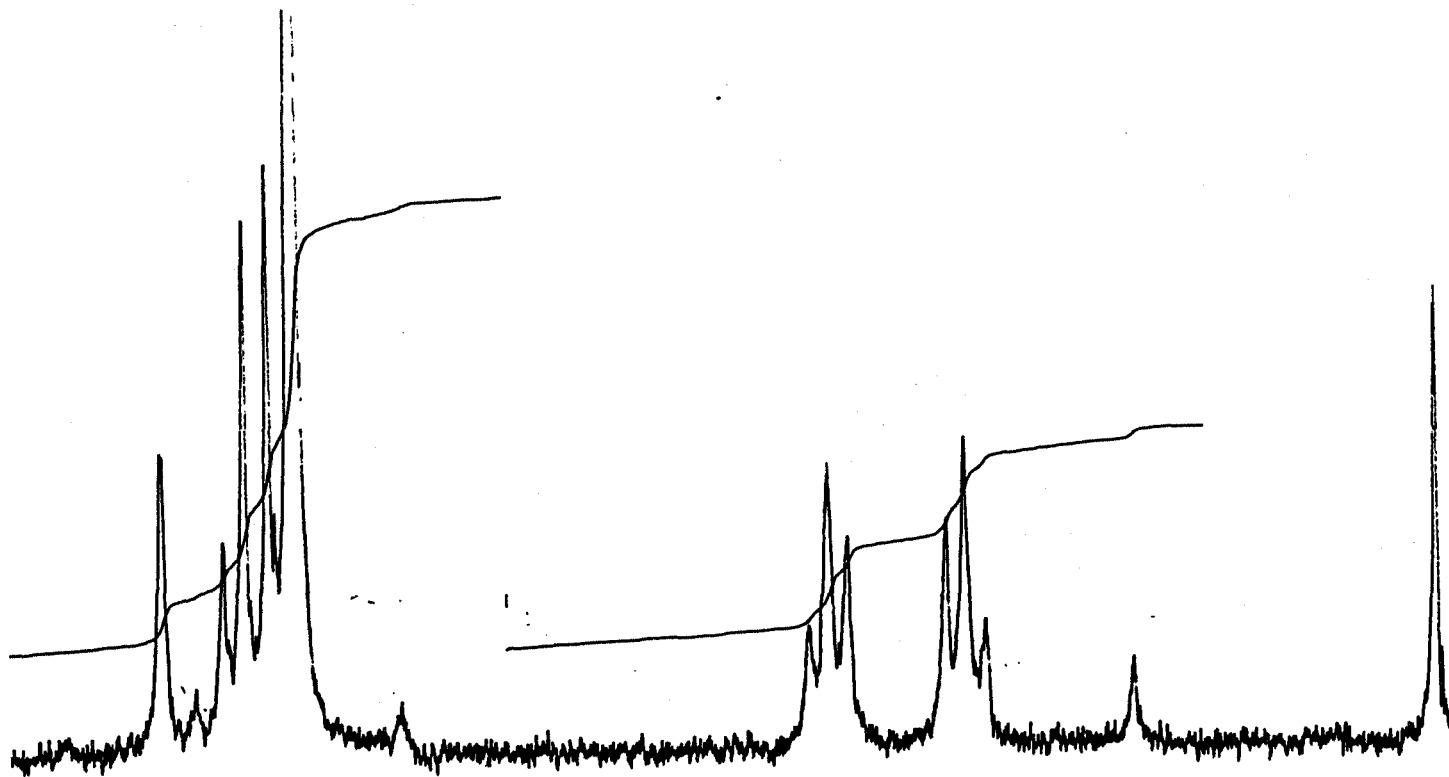


Figura 5.33 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_a)

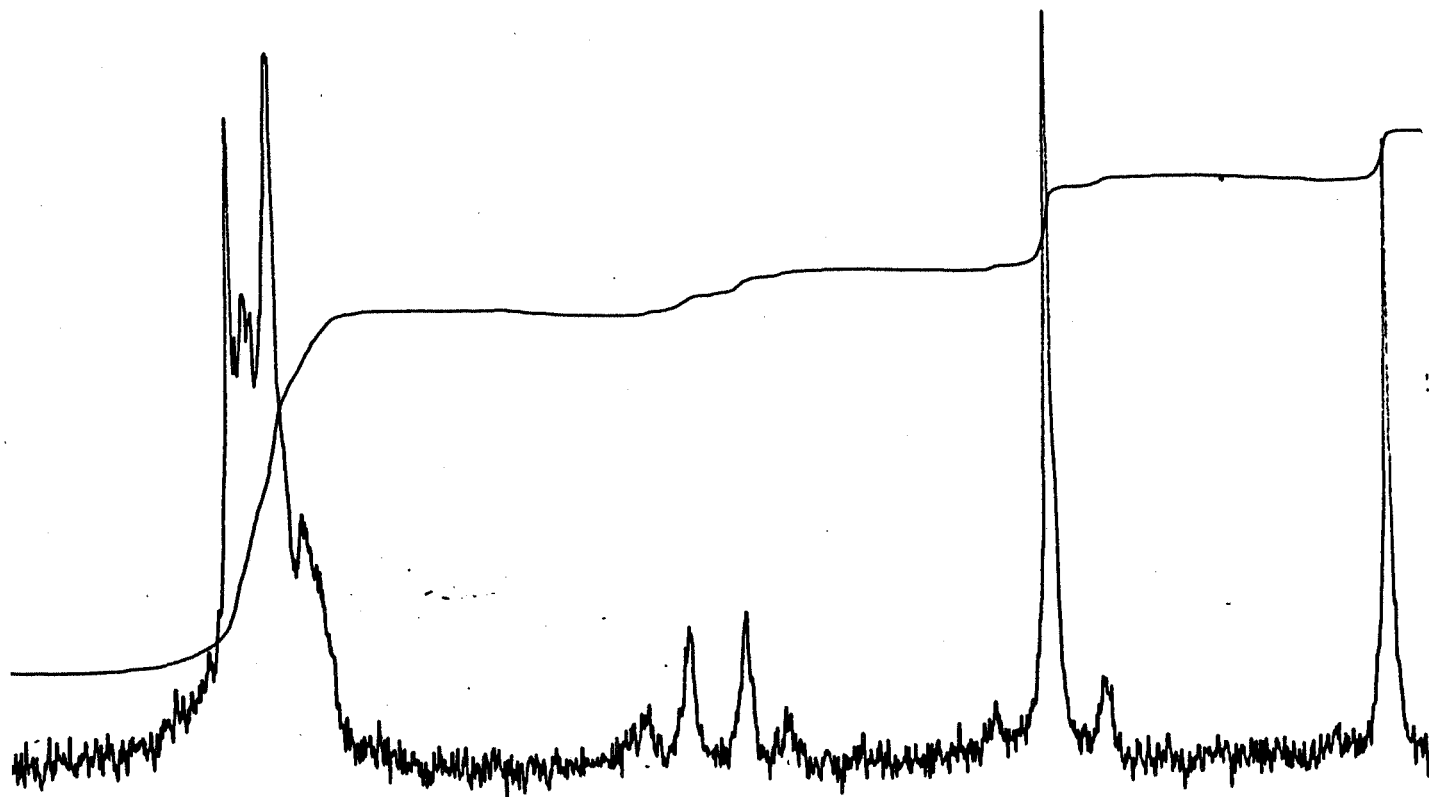


Figura 5.34 : Espectro RMN de ^1H a 200 MHz de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_a)

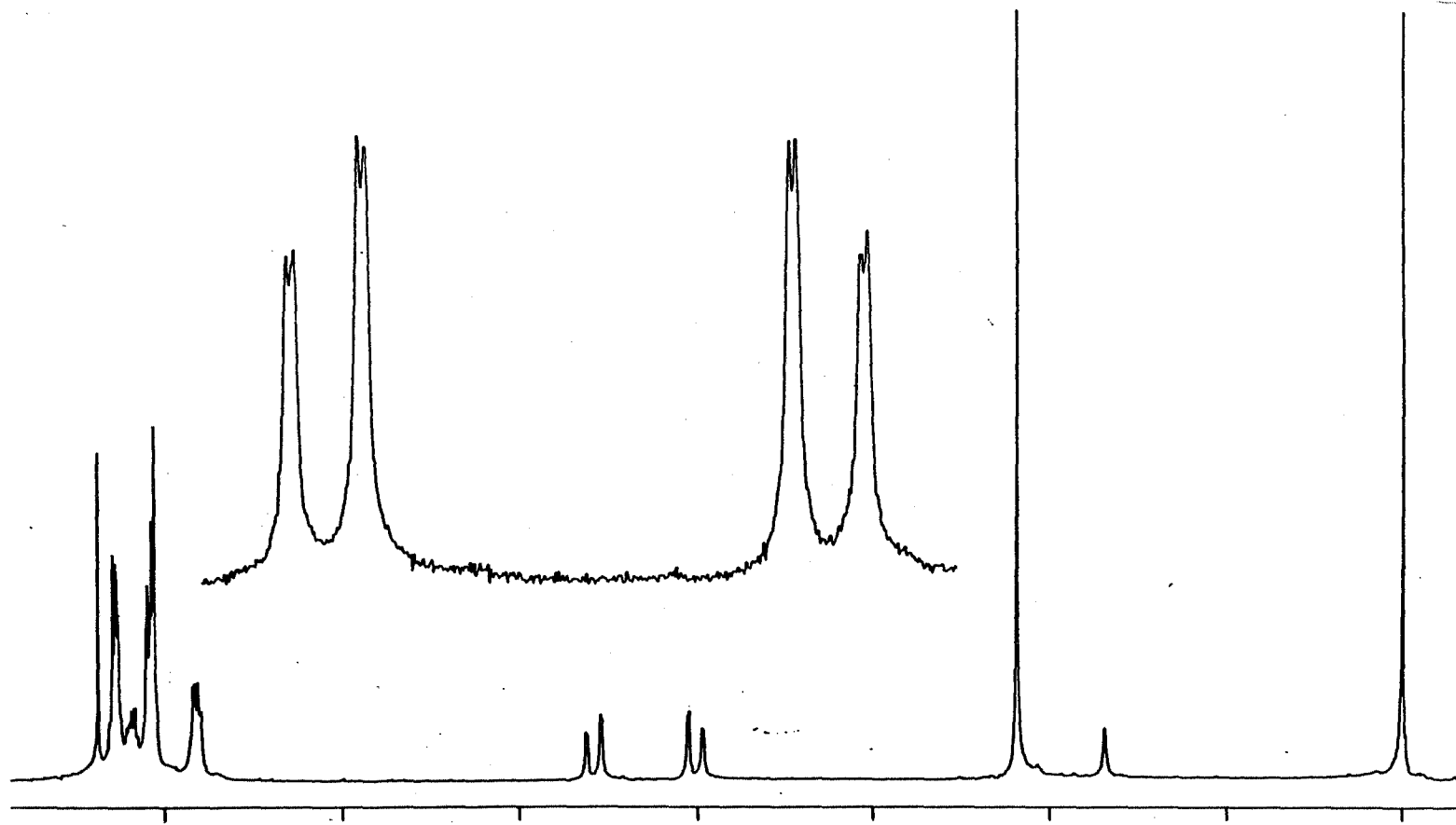


Figura 5.35 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_b)

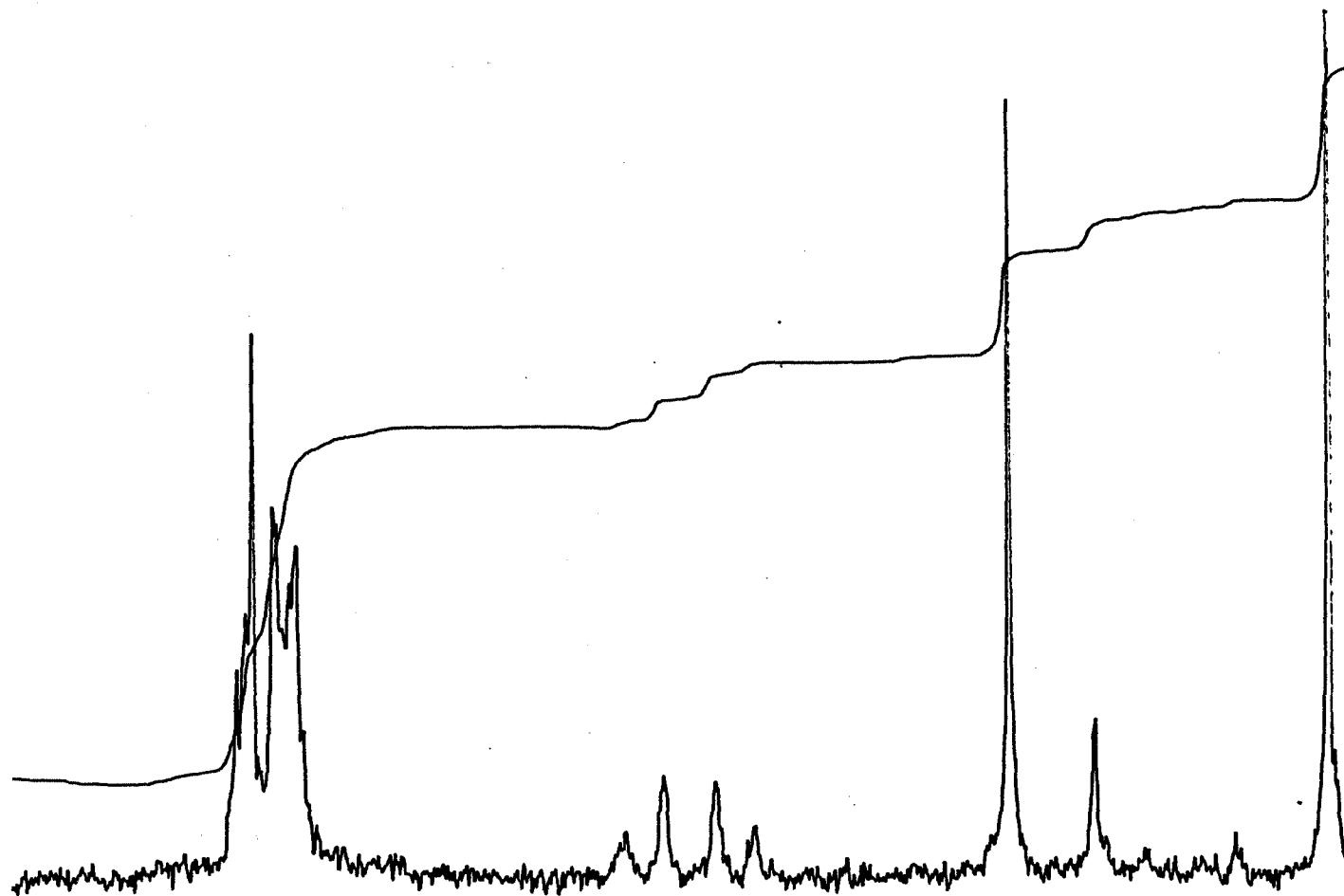


Figura 5.36 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{OAc}]_2$ (III_e)

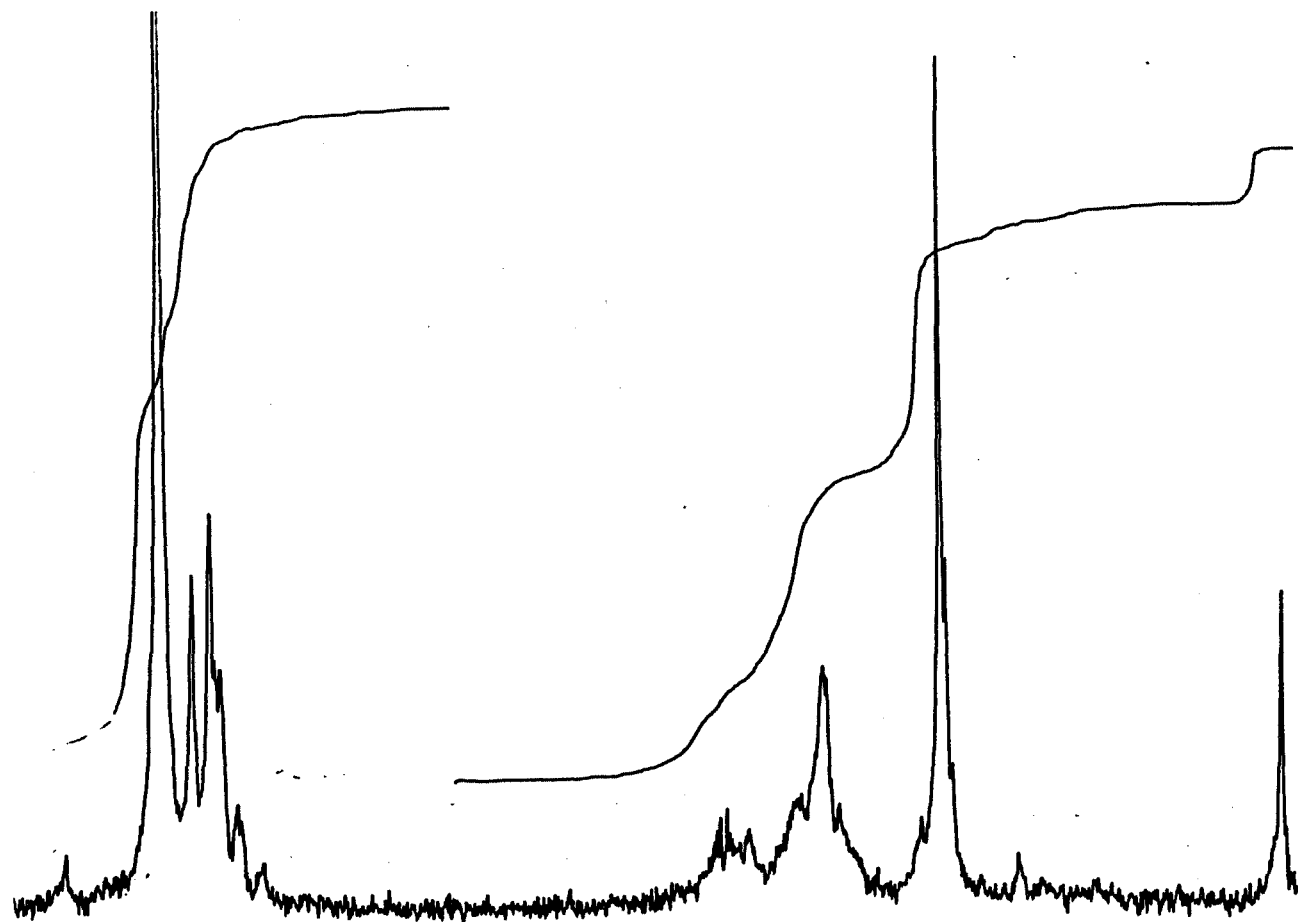


Figura 5.37 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (V_a)



Figura 5.38 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_b)

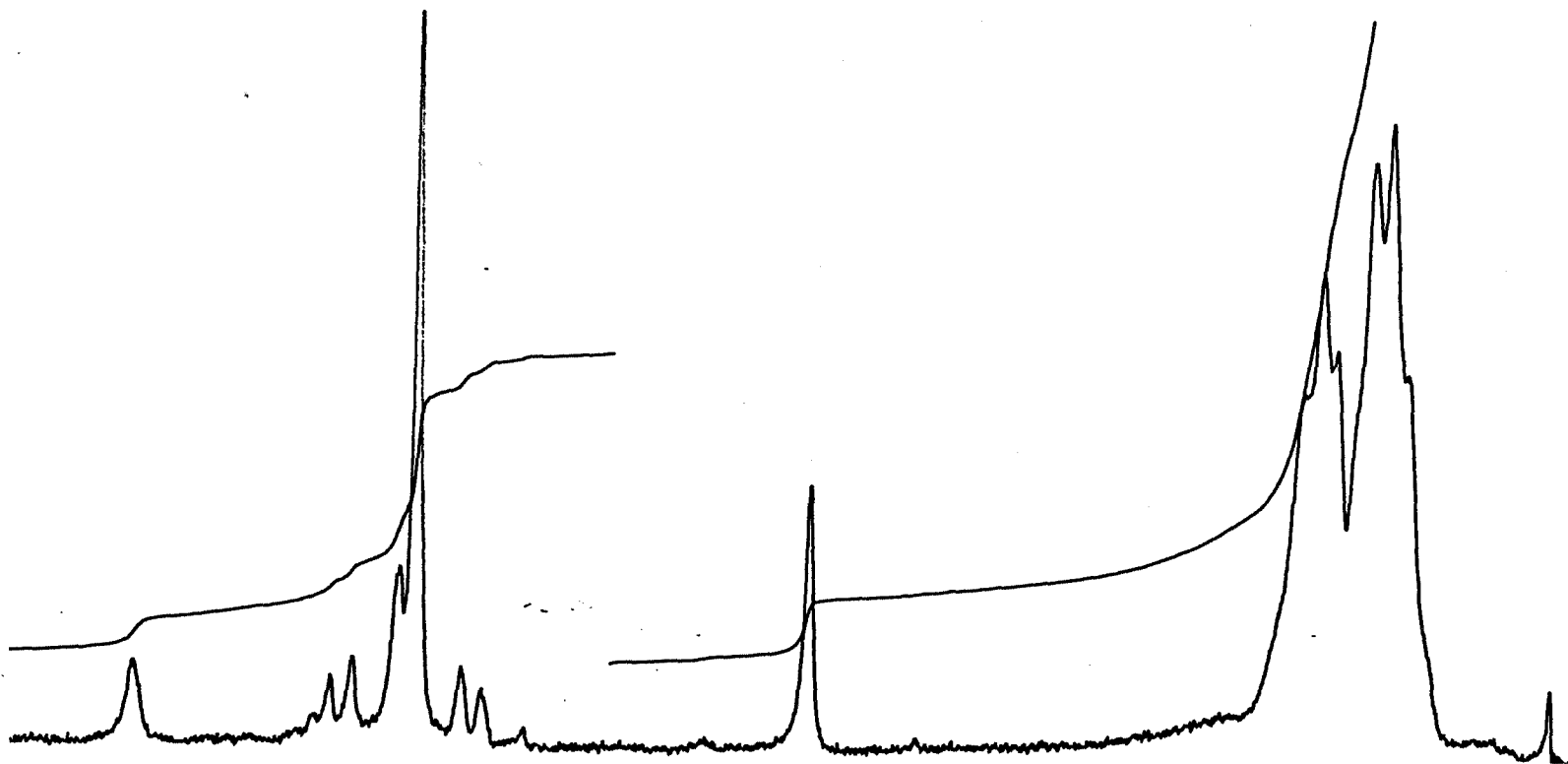


Figura 5.39 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_c)

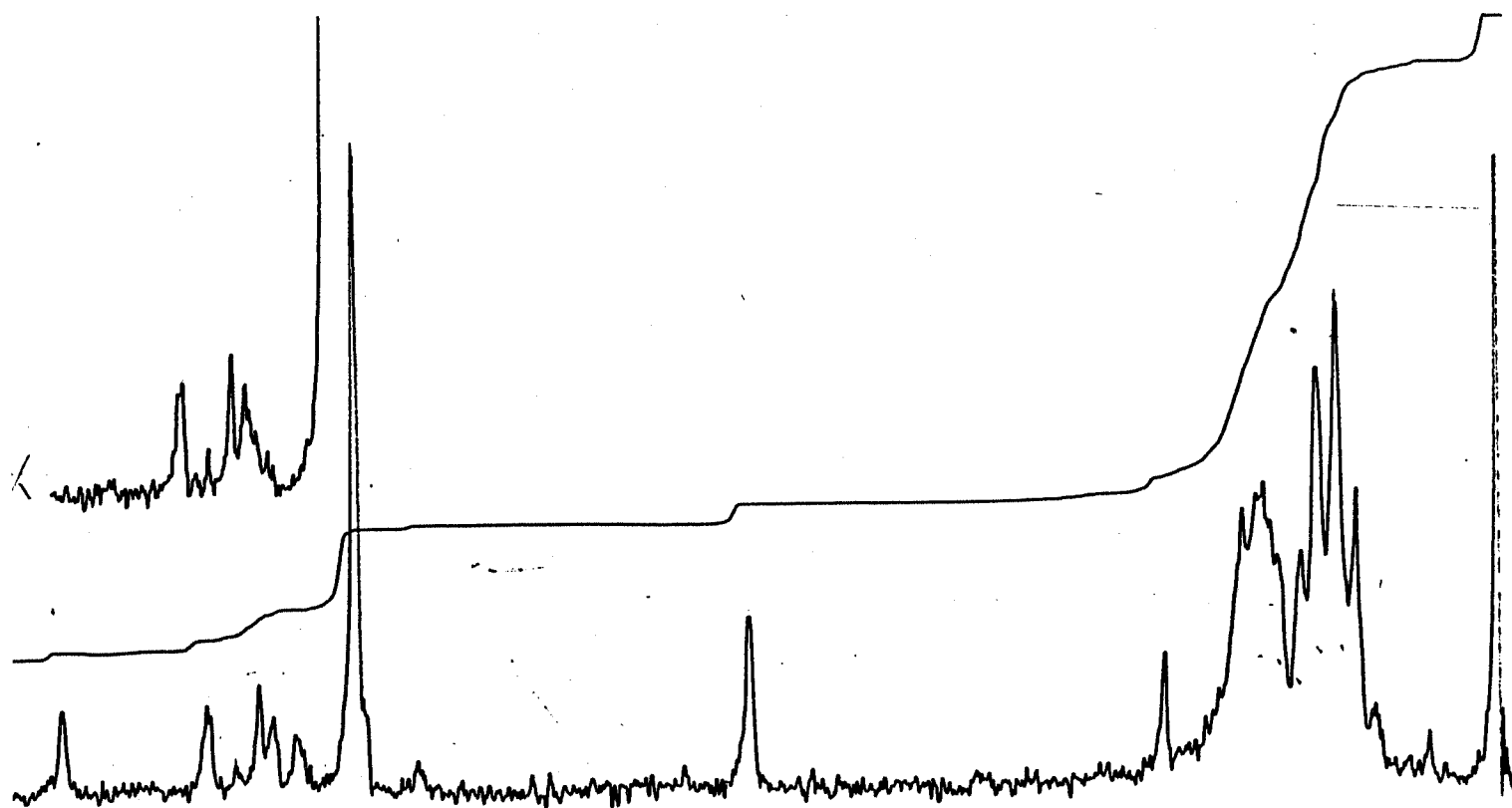


Figura 5.40 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_d)

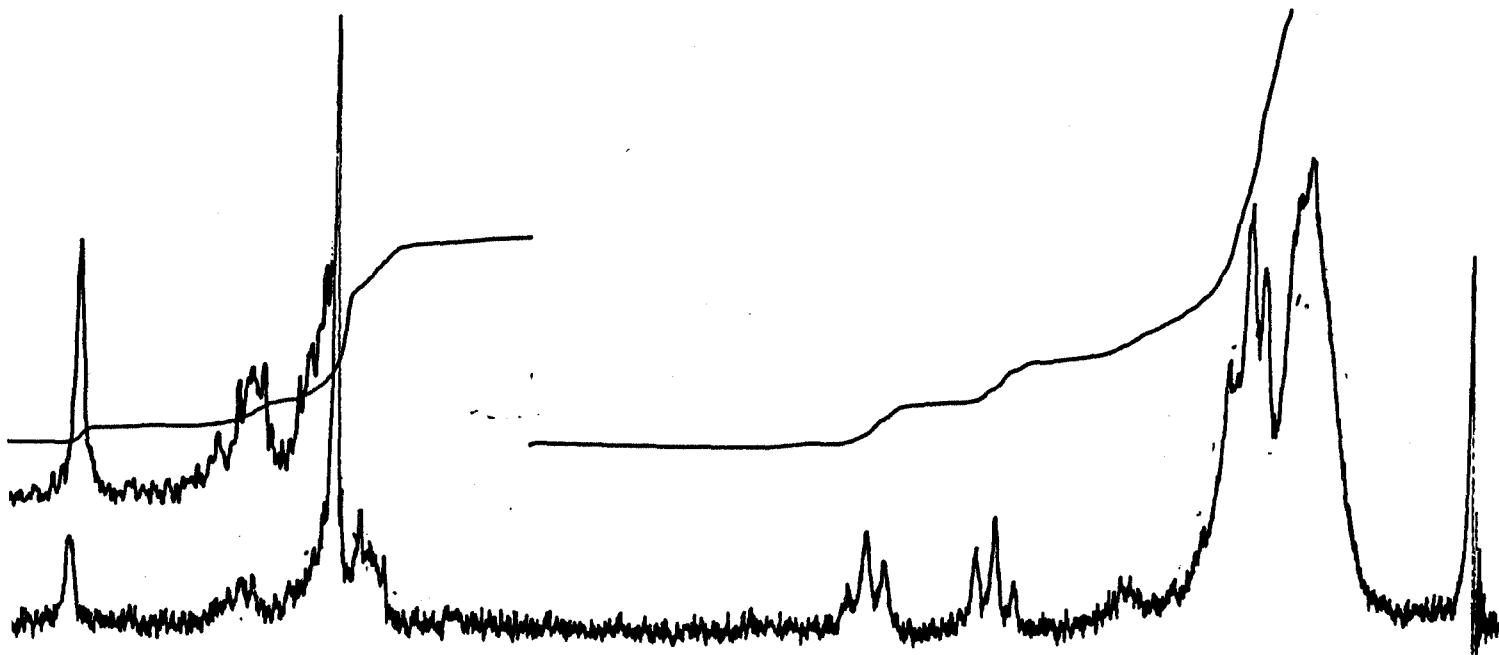


Figura 5.41 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (V_e)

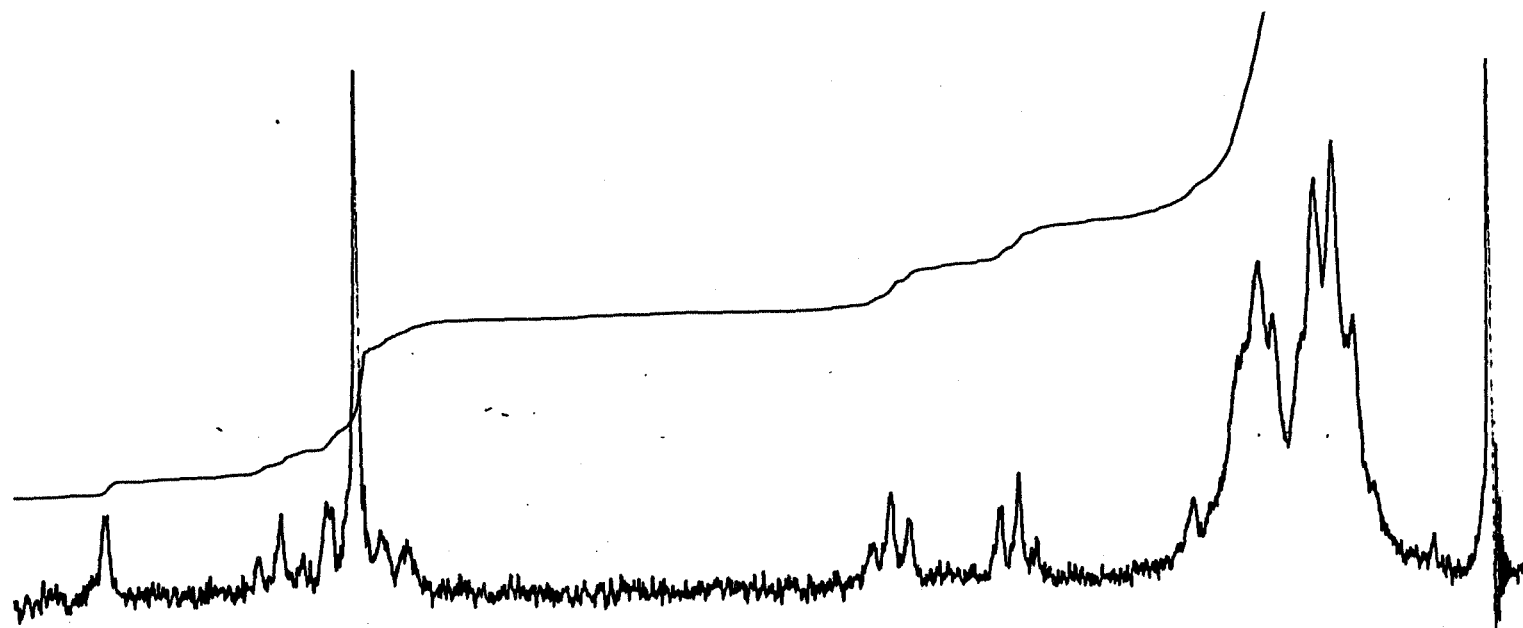


Figura 5.42 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)\text{Ph})\text{ClPEt}_3]$

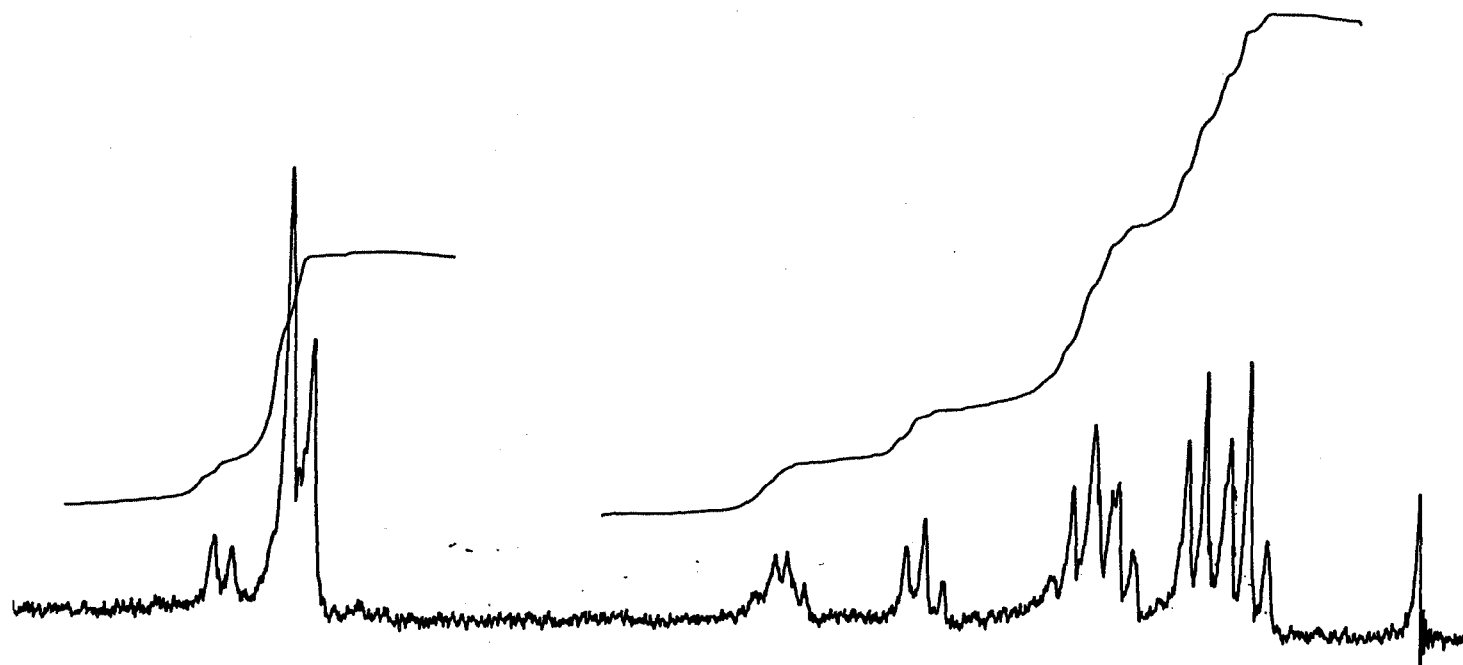


Figura 5.43 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$

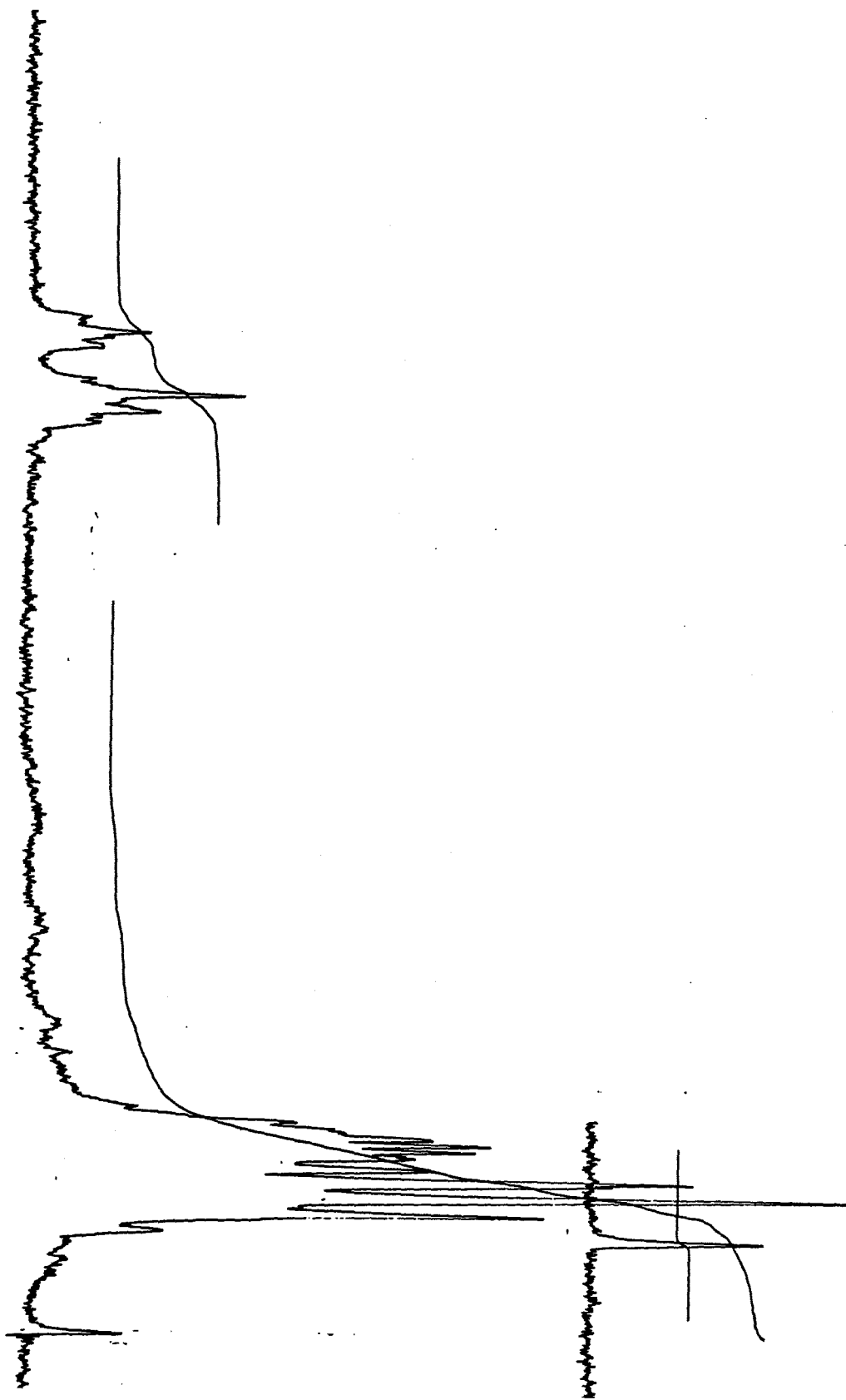
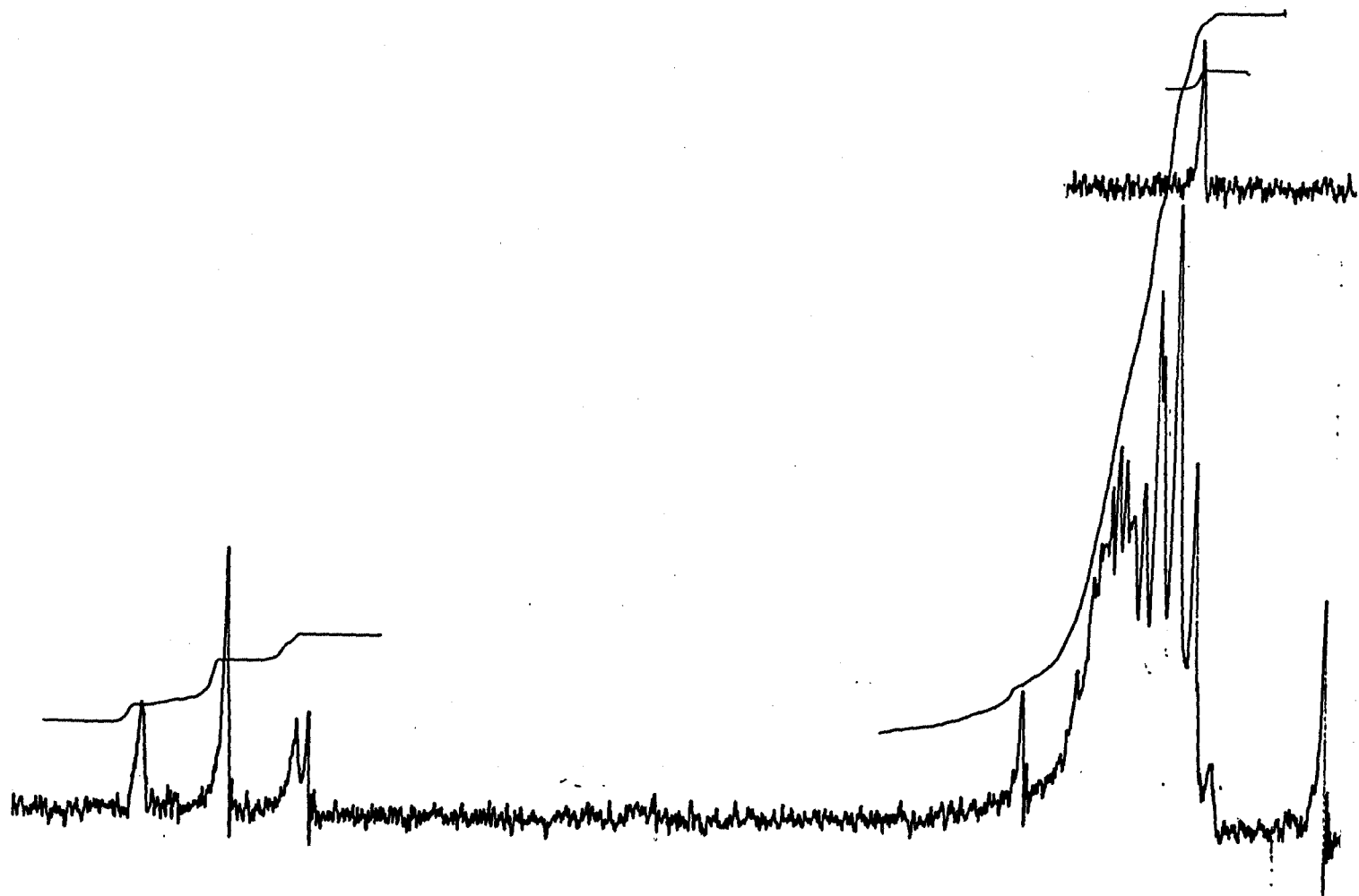


Figura 5.44 : Espectro RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$



6. PARTE EXPERIMENTAL :

Los disolventes utilizados se han destilado y secado según las técnicas habituales . El ácido acético se ha destilado lentamente en presencia de un 10% de anhídrido acético.

Se han empleado cloruro de paladio , bencilamina , β -feniletilamina , aldehidos y trifenilfosfina comerciales .

Preparación del acetato de paladio :

El acetato de paladio (52) se ha preparado a partir del paladio metálico obtenido por reducción de una solución de K_2PdCl_4 con hidrazina del 50% .

10 gr. de $PdCl_2$ (0,0564 moles) se tratan con 8,41 gr. de KCl (0,113 moles) en 100 ml de agua con agitación y calor .

La solución obtenida se filtra , se deja enfriar a temperatura ambiente y se añade hidrazina del 50% , gota a gota , hasta la total decoloración de la solución .

El paladio metálico en polvo obtenido se filtra , se lava con agua e inmediatamente se ataca con 2,8 ml de HNO_3 reactivo del 62,7% disuelto en 75 ml de $HAcO$ con agitación y calor .

Finalizada la producción de vapores nitrosos , la solución obtenida se filtra y se concentra a presión reducida .

El $Pd(AcO)_2$ que precipita se filtra y se seca en -

en un desecador de KOH . El rendimiento es del 90% .

Preparación de la trietilfosfina :

La trietilfosfina se ha preparado según indica la bibliografía (53) por reacción entre tricloruro de fósforo y bromuro de etilmagnesio .

A 0°C y en atmósfera de nitrógeno , se añaden gota a gota y con agitación 54,5 gr. de bromuro de etilo (0,5 moles) sobre 12,2 gr. de virutas de magnesio (0,5 moles) en 50ml de éter seco .

Después de 30 minutos de haber finalizado el goteo - se añaden de forma análoga 22,9 gr. de PCl_3 (0,16 moles) en 75 ml de éter seco . Esta reacción se realiza a 5°C cuidando de que no hayan pérdidas de disolvente y reponiéndolo en caso necesario .

Completada la adición se mantiene la temperatura y la agitación durante dos horas y a continuación se hidroliza con 120 ml de NH_4Cl del 15% a temperatura ambiente .

La solución etérea se separa por decantación , se seca con Na_2SO_4 anhidro y se deja reposar en frío y en atmósfera de nitrógeno hasta que desaparezca la turbidez .

La solución etérea clara se separa por decantación y se le adicionan 50 ml de EtOH ; se destila el éter en atmósfera de nitrógeno y la solución de PEt_3 en EtOH se guarda bajo atmósfera de nitrógeno y en frío .

La solución de PEt_3 en EtOH se utilizará recién preparada y bajo atmósfera de nitrógeno .

Preparación de las iminas $pRC_6H_4CH=N(CH_2)_nC_6H_5$ con $n=1$ y $R=H, Cl$ o NO_2 y $n=2$ y $R=H$ o Cl ; iminas I_a, I_b, I_c, I_d y I_e respectivamente .

Las iminas $pRC_6H_4CH=N(CH_2)_nC_6H_5$ con $n=1$ $R=H, Cl$ o NO_2 y $n=2$ $R=H$ o Cl se han preparado siguiendo el procedimiento general dado en la bibliografía (41) .

50 milimoles de la amina y del aldehído correspondientes se disuelven en 30 ml de EtOH y se mantienen a reflujo durante 4 horas ; al término de las cuales se destila el disolvente a presión reducida y precipitan las iminas excepto la I_a que es líquida .

Las iminas I_b, I_c, I_d y I_e se recrystalizan en EtOH en frío .

La imina I_a se ha purificado por destilación a presión reducida .

Los rendimientos de las iminas I_a, I_b, I_c, I_d y I_e son respectivamente del 90 , 80 , 70 , 75 y 65 % .

Acción del $PdCl_2$ sobre las iminas I_a y I_b .

3 milimoles de las iminas I_a y I_b (0,585 y 0,688 gr) se tratan con 1,5 milimoles de $PdCl_2$ (0,27 gr) a reflujo de ácido acético . Después de 20 minutos de reflujo para la imina I_a y de 1 hora de reflujo para la imina I_b se filtran los sólidos formados y se lavan con agua y éter .

Estos sólidos , altamente insolubles e impurificados

con paladio metálico , contienen los complejos II_a y II_b ,
 $[Pd(\overline{C_6H_4CH=NCH_2C_6H_5})Cl]_2$ y $[Pd(\overline{pClC_6H_3CH=NCH_2C_6H_5})Cl]_2$.

Preparación de los complejos $[Pd(\overline{C_6H_4CH=NCH_2C_6H_5})OAc]_2$ (III_a) , $[Pd(\overline{pClC_6H_3CH=NCH_2C_6H_5})OAc]_2$ (III_b) y $[Pd(\overline{pClC_6H_3CH=N(CH_2)_2C_6H_5})OAc]_2$ (III_e) .

8,8 milimoles de las iminas I_a , I_b y I_e ; 1,716 gr , 2,020 gr y 2,143 gr respectivamente se tratan con 4,4 milimoles de $Pd(AcO)_2$, 1,000 gr , a reflujo de ácido acético durante 30 minutos .

Las soluciones obtenidas se filtran y se concentran a presión reducida . Al tratar los residuos resultantes con EtOH precipitan unos sólidos que se filtran , se lavan con agua y éter y se eluyen por una columna de silica gel con cloroformo . Se obtienen unos compuestos amarillos que son los complejos III_a , III_b y III_e con unos rendimientos del 50 , 60 y 70 % respectivamente .

Preparación de $[Pd(\overline{pNO_2C_6H_3CH=NCH_2C_6H_5})OAc]_2$ (III_c) .

8,8 milimoles de p-nitrobencilidencilamina (2,11 gr) se tratan con 4,4 milimoles de $Pd(AcO)_2$ (1,00 gr) a reflujo de ácido acético durante 45 minutos .

El sólido formado se filtra , se lava con agua y éter y se eluye por una columna de silica gel con cloroformo .

Se obtiene un compuesto granate que es el complejo III_c con un rendimiento del 40 % .

Preparación de $[\text{Pd}(\text{pNO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{NCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (II_c) .

0,7 milimoles del complejo III_c (0,566 gr) se tratan con 1,4 milimoles de KCl (0,110 gr) a reflujo de etanol durante 30 minutos .

El sólido amarillo formado se filtra y se lava con agua . Se obtiene el complejo II_c con un rendimiento del 90%.

Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (II_d) .

8,8 milimoles de benciliden-β-feniletilamina (1,84 gr) se tratan con 4,4 milimoles de Pd(AcO)₂ (1,00 gr) a reflujo de ácido acético durante 30 minutos .

La solución obtenida se filtra y se destila el ácido acético al vacío a presión reducida . El residuo resultante se disuelve en 30 ml de EtOH y se añade agua gota a gota hasta la formación de resina . Esta resina se trata con 8,8 milimoles de KCl (0,66 gr) con agitación y calor .

El sólido formado se filtra , se lava con agua y éter y se eluye por una columna de silica gel con cloroformo . Se obtiene el complejo II_d con un rendimiento del 40% .

Preparación de $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{NCH}_2-\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_b) .

0,200 gr. del sólido obtenido por reacción entre el PdCl₂ y la p-clorobencilidenbencilamina se tratan con exceso de PEt₃ (0,11 milimoles) a reflujo de acetona y en atmósfe-

ra de nitrógeno . La solución obtenida se filtra y el filtrado se concentra a presión reducida . La adición de unas gotas de EtOH al residuo resultante precipita el complejo IV_b que se filtra y se seca en corriente de aire .

Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (V_a) y $[\text{Pd}(\text{pClC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (V_e) .

0,4 milimoles de los complejos III_a y III_e (0,287 y 0,326 gr) se tratan con 0,8 milimoles de LiBr y 1,6 milimoles de PEt₃ a reflujo de acetona y en atmósfera de nitrógeno .

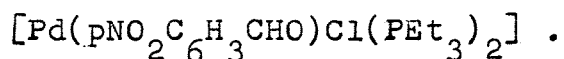
Las soluciones obtenidas se filtran y se concentran a presión reducida . Al tratar los residuos resultantes con unas gotas de EtOH precipitan los complejos V_a y V_e que se filtran y se secan en corriente de aire . Los rendimientos son del 40 y del 50 % respectivamente .

Preparación de $[\text{Pd}(\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_c) .

0,4 milimoles del complejo II_c se tratan con 1,6 milimoles de PEt₃ a reflujo de actona y en atmósfera de N₂ .

La solución obtenida se concentra a presión reducida, el residuo formado se trata con alcanos y se filtra . La solución de alcanos se concentra a presión reducida y al residuo se añaden unas gotas de EtOH ; precipita un sólido amarillo cuyos espectros IR y RMN de ¹H indican que se trata del complejo IV_c ; no obstante sus análisis elementales no resultan aceptables .

Este sólido se eluyó por una columna de sílica gel - obteniéndose 0,200 gr de un sólido amarillo cuyos espectros - IR y RMN de ^1H indican que se trata del complejo



Al tratar 0,100 gr (0,19 milimoles) de este complejo obtenido por cromatografía de columna con 0,022 gr de bencilamina (0,20 milimoles) disueltos en 10 ml de EtOH con agitación durante una hora, concentrar la solución obtenida a presión reducida y añadir unas gotas de EtOH al residuo formado precipita el complejo IV_c que se filtra y se seca en corriente de aire. Se obtiene con un rendimiento del 40% el complejo IV_c .

Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ (IV_d).

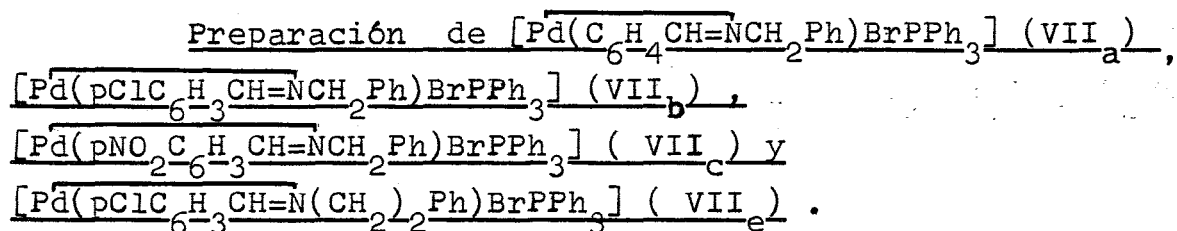
0,4 milimoles del complejo II_d (0,280 gr.) se trataron con PEt_3 en defecto (1,2 milimoles) a reflujo de acetona y en atmósfera de nitrógeno.

La solución formada se filtra, se concentra a presión reducida y se añaden unas gotas de etanol al residuo formado; precipita un sólido blanco.

Este sólido se eluyó por una columna de sílica gel con cloroformo y se aislaron con buenos rendimientos, en las primeras fracciones, el complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{ClPEt}_3]$ y, en las fracciones intermedias, $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$; según indican sus espectros IR y RMN de ^1H .

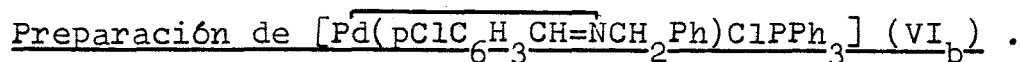
Al tratar 0,090 gr del complejo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{ClPEt}_3]$ (0,2 milimoles) con 0,2 milimoles de PEt_3 a reflujo de acetona y en atmósfera de nitrógeno du-

rante 30 minutos , concentrar a presión reducida la solución formada y añadir unas gotas de EtOH precipita el complejo IV_d que se filtra y se seca en corriente de aire . El rendimiento de este proceso es del 40% .



0,4 milimoles de los complejos III_a , III_b , III_c y III_e (0,288 , 0,315 , 0,323 y 0,326 gr) se tratan con 1,6 milimoles de PPh₃ (0,419 gr) a reflujo de acetona durante 30 minutos .

Los sólidos amarillos formados se filtran , se lavan con agua y éter y se recrystalizan en cloroformo . Se obtienen los complejos VII_a , VII_b , VII_c y VII_e con rendimientos del 60 , 90 , 55 y 75 % respectivamente .



0,400 gr del sólido obtenido por reacción entre la p-clorobencilidenbenciamina y el PdCl₂ se tratan con 2,2 milimoles de PPh₃ (0,566 gr) a reflujo de acetona durante 30 minutos . El sólido formado se filtra , se lava con éter y se recrystaliza en diclorometano . Se obtienen 0,30 gr del complejo VI_b .

Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph})\text{ClPPh}_3](\text{VI}_d)$.

0,4 milimoles del complejo II_d (0,280 gr) se tratan con 1,6 milimoles de PPh_3 (0,419 gr) a reflujo de acetona .

La solución obtenida se concentra a presión reducida y el residuo resultante se trata con éter ; precipita un sólido blanco que se filtra y se lava con éter . El sólido obtenido se recrystaliza en diclorometano y se obtiene el complejo VI_d con un rendimiento del 44% .

Análisis de los productos obtenidos .

El análisis elemental de C , H y N se ha efectuado en el Institut de Química Bio-Orgànica de Barcelona (C.S.I.C.) mediante un microanalizador Perkin-Elmer 240 .

Espectros IR .

Los espectros IR que registran la zona de 4.000 a 250 cm^{-1} se han realizado en un espectrofotómetro Beckman IR-20A y los que registran la zona de 4.000 a 600 cm^{-1} en un espectrofotómetro Beckman Acculab 4 .

Los espectros IR de las sustancias se han obtenido en estado sólido siendo el medio de dispersión empleado el KBr .

Espectros RMN de ^1H .

Los espectros RMN de ^1H a 60 MHz se han realizado en un espectrofotómetro Hitachi Perkin Elmer R-24B y el espectro RMN de ^1H a 200 MHz se ha realizado en un espectrofotómetro Varian XL-200 .

Se ha utilizado como disolvente el deuterocloroformo y como patrón interno el TMS .

Conductividades .

Estas medidas se han realizado en disoluciones 10^{-4}M a la temperatura de 20°C con un puente de conductividades Radiometer CMD-3 y una célula de inmersión CDC-304 .

Susceptibilidad magnética .

Las susceptibilidades magnéticas de los productos preparados se han determinado por el método de Gouy (43) .

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes :
 20°C , 1,5A y 70 V .

7. CONCLUSIONES :

1) Se ha estudiado la acción del PdCl_2 y del $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ sobre iminas de fórmula general $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ con n igual a 1 ó 2 ; manteniendo la sal de paladio y la imina a reflujo de ácido acético . Durante la reacción se observa la deposición de paladio metálico que disminuye al utilizar el $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en lugar del PdCl_2 . La deposición de paladio metálico se minimiza al utilizar una relación molar de ligando y sal metálica de 2 a 1 .

La acción del PdCl_2 sobre las iminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ con $\text{R} = \text{H}$ o Cl (I_a y I_b) permite aislar unos sólidos que junto a cantidades importantes de paladio metálico contienen los complejos ciclometalados II_a y II_b de fórmula $[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph}})\text{Cl}]_2$ con $\text{R} = \text{H}$ y Cl respectivamente .

La acción del $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ sobre las iminas de fórmula $\text{pRC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}$ con $n=1$ $\text{R}=\text{H}$, Cl o NO_2 y $n=2$ $\text{R}=\text{H}$ o Cl ; iminas I_a , I_b , I_c , I_d y I_e , ha permitido aislar los complejos ciclometalados III de fórmula $[\text{Pd}(\overline{\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}})\text{OAc}]_2$. Para la imina I_d no ha sido posible aislar en estado sólido el correspondiente compuesto ciclometalado con puente acetato . No obstante al tratar una solución en $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ del complejo III_d con KCl se aísla el correspondiente complejo ciclometalado con puente halógeno , II_d , $[\text{Pd}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}})\text{Cl}]_2$.

La acción del KCl sobre el complejo III_c de fórmula $[\text{Pd}(\overline{\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph}})\text{OAc}]_2$ ha permitido preparar el complejo II_c , $[\text{Pd}(\overline{\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NCH}_2\text{Ph}})\text{Cl}]_2$.

2) La acción de la PEt_3 , en exceso, sobre los complejos ciclometalados II o de la PEt_3 y del LiBr , ambos reactivos en exceso, sobre los complejos III ha permitido preparar los complejos organometálicos IV y V de fórmula general $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ siendo X cloro o bromo.

3) La acción de la PPh_3 , en exceso, sobre los complejos ciclometalados II o de la PPh_3 y del LiBr , ambos reactivos en exceso, sobre los complejos III ha permitido preparar únicamente los complejos VI y VII de fórmula $[\text{Pd}(\text{pRC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph})\text{XPPh}_3]$ siendo X cloro o bromo.

El diferente comportamiento de la PEt_3 respecto a la PPh_3 se debe a la mayor basicidad de la PEt_3 .

4) Todos los productos aislados han sido caracterizados por análisis elementales. Los valores de conductividad molar en acetona anhidra están de acuerdo con su carácter de no electrolitos y sus propiedades magnéticas permiten asignarles una geometría plano cuadrada.

5) En los espectros IR los compuestos ciclometalados II y los complejos con PPh_3 VI y VII presentan un desplazamiento del orden de 20 a 30 cm^{-1} a frecuencias inferiores de la $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$, respecto a las iminas libres, que confirma la coordinación del nitrógeno al paladio.

En los complejos metalados con PEt_3 se observa un desplazamiento inferior de 10 a 20 cm^{-1} a frecuencias meno-

res de la $D_{as}(C=N)$ lo que sugiere que en estado sólido los complejos $[Pd(pRC_6H_3CH=N(CH_2)_nPh)X(PEt_3)_2]$ presentan una cierta interacción entre el nitrógeno y el paladio .

6) Los espectros RMN de 1H de los complejos ciclometalados III_a , III_b y III_e permiten asignarles una configuración trans ya que los metilos del acetato puente aparecen como una única señal singulete .

Los espectros RMN de 1H a 60 MHz de los complejos III_a y III_b han permitido establecer que el libre giro a través del enlace sencillo nitrógeno - carbono metilénico está impedido ya que la agrupación CH_2 aparece como un cuartete AB con una constante de acoplamiento de 16 Hz . En el espectro RMN de 1H a 60 MHz del complejo III_e la agrupación CH_2-CH_2 aparece como dos multipletes efecto que se relaciona también con la pérdida de libertad de giro de los enlaces sencillos - $N-CH_2$ y CH_2-CH_2 .

En el espectro RMN de 1H a 200 MHz del complejo III_a las señales debidas a la agrupación CH_2 aparecen como dos dobletes y cada uno desdoblado por acoplamiento con el protón metínico con una $J(H_{metínico} - H_{metilénico})$ de 1 Hz .

En los complejos III se ha observado un desplazamiento de 0,8 ppm hacia campos altos del protón metínico respecto a la imina libre lo cual confirma la coordinación del nitrógeno al paladio .

7) Los espectros RMN de 1H de los productos con PEt_3 IV y V demuestran que la metalación de las iminas $pRC_6H_4CH=N(CH_2)_nPh$ con $n=1$, $R=H$, Cl o NO_2 y $n=2$, $R=H$ o Cl

sucede en el anillo aromático unido al carbono metínico en todos los casos . Así el desplazamiento del protón metínico 0,8 ppm hacia campos bajos debido a la anisotropía magnética del paladio y la asignación completa de la zona aromática del espectro confirman dicho aspecto en todos los casos .

Thompson y Heck (21) proponen que la bencilidenbencil amina se metala en el anillo aromático unido al carbono metilénico contrariamente a los resultados obtenidos en esta Memoria .

La metalación de las iminas estudiadas sucede en el anillo aromático unido al carbono metínico aún cuando esté con tenga el sustituyente nitro que desactiva la sustitución electrófila ; lo que sugiere que el efecto desactivante del grupo nitro tiene una menor importancia que el efecto estabilizador que introduce el cierto carácter aromático del ciclo formado por la conjugación de los enlaces C=C y C=N con orbitales d llenos del paladio de simetría apropiada .

8 . BIBLIOGRAFIA .

- 1.- J. M. Kliegman and A.C. Cope . J. Organomet. Chem. , 16 , 309 , (1969) .
- 2.- S. Matsuda , S. Kikkawa and I. Omae . Kogyo Kagaku Zasshi . 69 , 646 , (1966) . Chem. Abstr. 65 , 18612e , (1966) .
- 3.- I. Omae . Chem. Rev. , 79 , 287 , (1979) .
- 4.- A. J. Cheney and B. L. Shaw . J. Chem. Soc. Dalton , 754 , (1972)
- 5.- J. Dehand and M. Pfeffer . Coord. Chem. Rev. , 18 (3) , 327 , (1976) .
- 6.- M. M. Bagga , W. T. Flannigan , G. R. Knox and P. L. Paulson . J. Chem. Soc. (C) , 1534 (1969) .
- 7.- F. W. B. Einstein , A. B. Gilchrist and D. Sutton . J. Amer. Chem. Soc. , 94 , 645 , (1972) .
- 8.- M. I. Bruce . Angew Chem. Int. Ed. Engl. , 16 , 73 , (1977) .
- 9.- M. I. Bruce , B. L. Goodall and F. G. A. Stone . J. Organomet. Chem. , 60 , 343 , (1975) .
- 10.- A. C. Cope and E. C. Friedrich . J. Am. Chem. Soc. , 90 , 909 , (1968) .
- 11.- M.I. Bruce , B. L. Goodall and F. G. A. Stone . J. C. S. Dalton , 687-694 , (1978) .
- 12.- A.C. Cope , J. Kliegman and E. C. Friedrich . J. Am. Chem. Soc. , 89 , (1967) , 287 .
- 13.- B. N. Cockburn , D. V. Howe , T. Keating , B. F.

- G. Johnson and J. Lewis . J. Chem. Soc. Dalton Trans , 404 , (1.973) .
- 14.- S. Trofimenko . J. A. C. S. , 93 , 1808 ,(1971) .
- 15.- M. Julia , M. Duteil and J. Y. Lallemand . J. Organomet. Chem. , 102 , (1975) , 239-243 .
- 16.- C. Mutet and M. Pfeffer . J. Organomet. Chem. , 171 , (1979) , C34-C36 .
- 17.- M. G. Clerici , B. L. Shaw and B. Weeks . J. C. S. Cem. Comm. , 516 (1973) .
- 18.- A. J. Klaus and P. Rys. Helvética Chimica Acta Vol. 64 (1981) , 1452 .
- 19.- R. L. Bennet , M. I. Bruce , B. L. Goodall , M. Z. Iqbal and F. G. A. Stone . J. C. S. Dalton (1972) , 1787-1791 .
- 20.- H. Onoue and I. Moritani . J. Organomet. Chem. , 43 , (1972) , 431-436 .
- 21.- J. M. Thompson and R. F. Heck . J. Org. Chem. , 40 , (1975) , 2667 .
- 22.- J. Dehand , J. Jordanov and M. Pfeffer . J. C. S. Dalton , 16 , (1976) 1553 .
- 23.- H. Onoue , K. Minami and K. Nakagawa . Bull . Chem. Soc. Japan , 43 (1970) , 3480-3485 .
- 24.- N. Nonoyama . J. Organomet. Chem. 154 (1978) , 169-174 .
- 25.- R. L. Bennet , M. I. Bruce and I. Matsuda . Aust. J. Chem. , 28 , 1265(1975) .
- 26.- J. Granell , J. Sales , J. Vilarrasa , J. P. De clerq , G. Germain , C. Miravittles and X. Solans . J. Chem.

Soc. Dalton Trans , (1983) 2441 .

27.- R. Ma. Ceder . Tesis en preparación . Barcelona 1984 .

28.- M. A. Gutiérrez , G. R. Newkome and J. Selbin . J. Organomet. Chem . , 202 , (1980) , 341-350 .

29.- G. E. Hartwell , R. V. Lawrence and M. J. Smas . Chem. Comm. 912 (1970) .

30.- K. Hiraki , Y. Fuchita and K. Takechi . Inorg. Chem . (1981) , 20 , , 4316-4320 .

31.- M. Nonoyama , Transition Met. Chem. , 7 , 281-284 , (1982) .

32.- K. Hiraki , Y. Fuchita , H. Nakaya and S. Takakura . Bull. Chem. Soc. Japan , 52 (9) , 2531-2534 (1969) .

33.- M. Nonoyama and Ch. Hayata . Transition Met. Chem. 3 (1978) 366 .

34.- M. Nonoyama and S. Kajita . Transition Met. Chem. 6 (1981) 163-165 .

35.- J. Dehand , M. Pfeffer and M. Zinsius . Inorg . Chim. Acta 13 , (1975) , 229 .

36.- G. W. Parshall , Acc. Chem. Res. 3 , 139, (1970).

37.- J. A. Duff and B. L. Shaw . J. Chem. Soc. Dalton Trans 2219(1972) .

38.- S. Trofimenko . Inorg. Chem. 12 , 1215(1973) .

39.- S. P. Molnar and M. Orchin . J. Organomet. Chem. , 38 , 1677 (1973) .

40.- D. Sainz . Tesina en preparación . Barcelona 1.984 .

41.- Org. Synt. Coll. 1 , 80 .

- 42.- B. Crociani , T. Boschi , R. Pietropaolo and U. Belluco . J. Chem. Soc. (A) , 531(1970) .
- 43.- D. Aclams and J. B. Raynor . " Advanced Practical Inorganic Chemistry " . Wiley (1965) .
- 44.- W. F. Smith . Tetrahedron , 19,445(1963) .
- 45.- R. L. Bennet . Chem. Comm. 581 , (1967) .
- 46.- Tesis G. Muller - Barcelona 1977 .
- 47.- G. B. Deacon y J. H. S. Green . Spectrochim. Acta , 24A , 845 (1968) .
- 48.- Tesis J. Granell - Barcelona 1.982 .
- 49.- K. Itoh and H. J. Bernstein . Can. J. Chem. , 34 , 170 (1956) .
- 50.- R. G. Miller , R. D. Stauffer , D. R. Fahey and D.R. Parnell . J. Amer. Chem. Soc. , 92 , 1511 (1970) .
- 51.- R. G. Miller , R.D. Stauffer and D. R. Fahey . J. Amer. Chem. Soc. , 92 , 1003 , (1974) .
- 52.- T. A. Stephenson , S. M. Morehouse , A. R. Powell , J. P. Heffer and G. Wilkinson . J. Chem. Soc. 3632(1965) .
- 53.- R. Rabinowitz . Polym. Sci. A-3,2055(1965) .