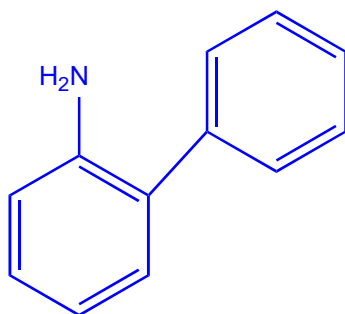


Monoinserció de butindioat de dimetil en l'enllaç σ Pd-C de compostos ciclopal·ladats derivats de la 2-fenilalanina

Tesis de Llicenciatura
Departament de Química Inorgànica
Facultat de Química
Universitat de Barcelona



Anna Luque Moreno

Febrer de 1996

Director: Dr. Joan Albert

ÍNDIX

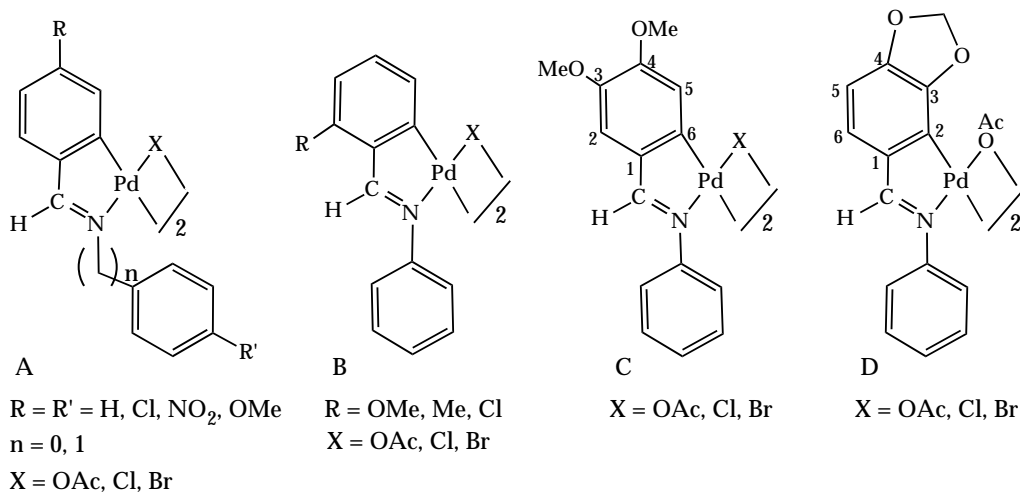
| | |
|---|----|
| 1) INTRODUCCIÓ | 1 |
| 2) ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS | 4 |
| 2.1.- Consideracions generals sobre la reacció de ciclometal·lació | 4 |
| 2.2.- Compostos ciclometal·lats de pal·ladi(II) | 7 |
| 2.3.- Ciclopalladació d'amines primàries i secundàries | 10 |
| 2.4.- La regioselectivitat a les reaccions de ciclopalladació de lligands N-donadors | 11 |
| 2.5.- Inserció d'alquins en compostos ciclopalladats | 17 |
| 3) RESULTATS I DISCUSSIÓ | 23 |
| 3.1.- Preparació de les imines | 23 |
| 3.2.- Reaccions de ciclometal·lació | 26 |
| 3.3.- Reaccions dels dímers ciclometal·lats amb piridina deuterada i trifenilfosfina | 31 |
| 3.4.- Reactivitat dels dímers ciclopalladats amb butindiat de dimetil | 36 |
| 3.5.- Reaccions dels dímers monoinserits amb amb piridina deuterada i trifenilfosfina | 38 |
| 3.6.- Estudi de les estructures cristal·lines dels compostos 3a i 3d | 43 |
| 4) PART EXPERIMENTAL | 46 |
| 4.1.- Preparació de les imines 1a , 1b i 1c | 47 |
| 4.2.- Preparació dels compostos 2a , 2b , 2c i 2d | 48 |
| 4.3.- Reaccions amb piridina deuterada | 51 |
| 4.4.- Preparació dels compostos 3a , 3b , 3c i 3d | 52 |
| 4.5.- RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable | 55 |
| 4.6.- Preparació dels compostos 4a , 4b , 4c i 4d | 55 |
| 4.7.- Reacció en proporció molecular 1 a 4 dels compostos 4a , 4b i 4c amb trifenilfosfina | 58 |
| 4.8.- Preparació del compost 5d | 60 |
| 4.9.- Estudis cristal·logràfics | 61 |
| 5) APÈNDIX 1: Guia de compostos | 64 |
| 6) APÈNDIX 2: Estructures cristal·lines | 66 |
| 7) BIBLIOGRAFIA | 69 |

1) INTRODUCCIÓ

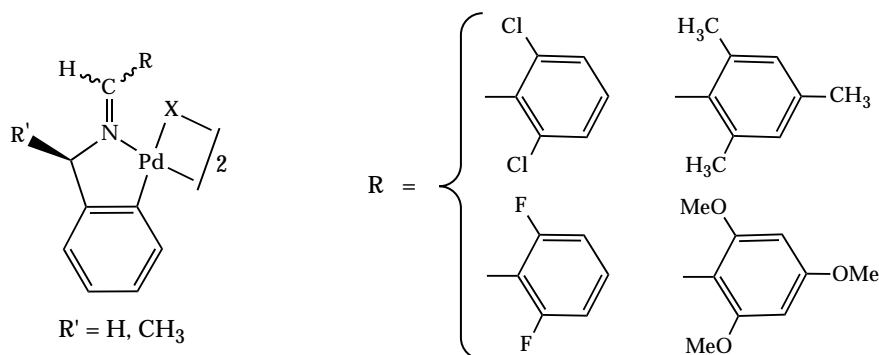
L'estudi dels processos de ciclometal·lació (activació intramolecular d'enllaços C-H en compostos de coordinació) és una de les àrees de treball clàssiques dins la Química Organometàlica. L'interès d'aquests processos resideix bàsicament en dos fets. Per una banda, aporten informació sobre els mecanismes d'activació d'enllaços C-H,¹ i per altra, l'aplicació que presenten en camps tant diferents com la síntesi orgànica²⁻⁴ o el diseny de cristalls líquids.⁵

Dins aquesta àrea, es dedica una especial atenció a l'estudi de la regioselectivitat i l'estereoselectivitat d'aquests processos, degut a les conseqüències que el seu control pot representar a les aplicacions en síntesi orgànica. En aquest sentit, una de les línies de treball del nostre grup de recerca és l'estudi de la regioselectivitat de la reacció de ciclometal·lació d'imines de fórmula $RC_6H_4CH=N(CH_2)_nC_6H_4R'$ ($n = 0, 1$). Els estudis realitzats en el nostre grup i en altres grups interessats en el tema, demostren que la ciclometal·lació d'aquests lligands és un procés d'elevada regioselectivitat.⁶⁻¹³ Així, quan el substituent R ocupa les posicions 2 o 4, aquestes imines donen lloc als compostos endocíclics A i B de la figura 1.1. Quan ocupa la posició 3, les característiques estèriques i electròniques determinen si la metal·lació es produeix a la posició 2 o a la posició 6 (Figura 1.1, C i D).

Figura 1.1.- Ciclometal·lació d'imines aromàtiques.

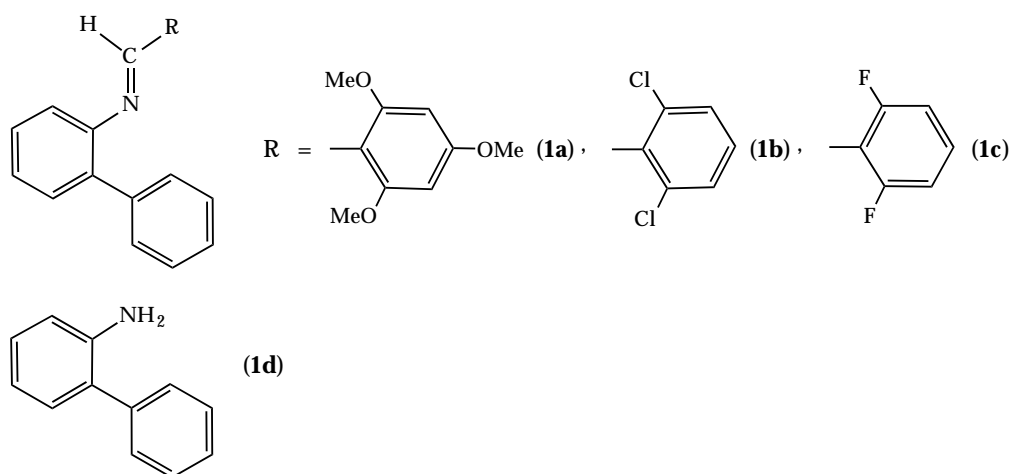


Quan n és 1, es poden obtenir els compostos exocíclics si les posicions orto que condueixen a la formació dels endocíclics es bloquegen amb àtoms de clor o fluor, o amb grups metil o metoxi (Figura 1.2). Anomenem endocíclic al metal·locicle que inclou l'enllaç C=N, i exocíclic al que no l'inclou.

Figura 1.2.- Preparació de dímers exocíclics.

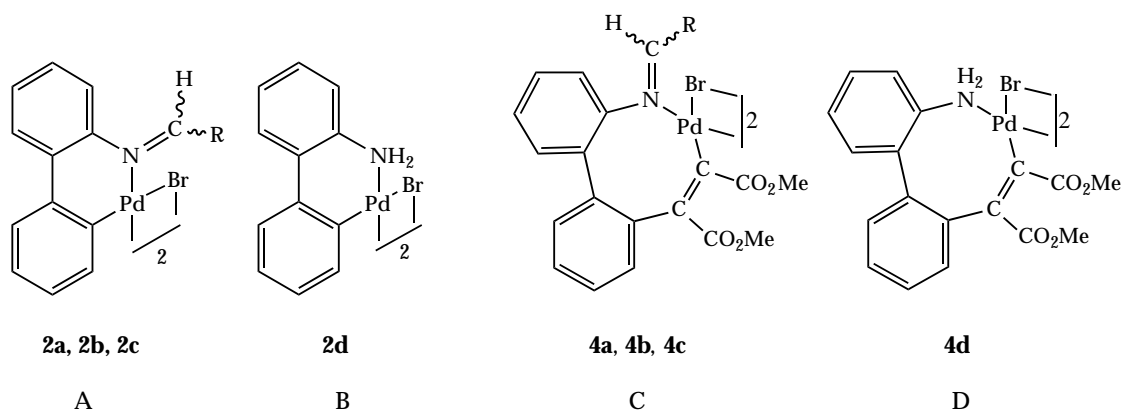
Actualment, a més de continuar aquests estudis, també estem interessats en la ciclopal·ladació d'altres tipus de lligands, com les amines primàries, i en la reactivitat dels compostos ciclopal·ladats, especialment amb alquins. Així, en aquesta Memòria es presenta:

- la preparació dels compostos ciclopal·ladats exocíclics de les imines derivades de la 2-fenilnilina **1a**, **1b** i **1c** de la Figura 1.3,
- la ciclopal·ladació de la 2-fenilnilina, lligand **1d** de la Figura 1.3, i
- la reacció de monoinserció de butindiat de dimetil als corresponents compostos ciclopal·ladats.

Figura 1.3.- Presentació dels lligands estudiats a la Memòria.

L'acció de l'acetat de pal·ladi(II) sobre els lligands **1a-1d** i un posterior tractament amb bromur de liti produeix els compostos ciclopal·ladats **2a-2d** amb un metal·locicle de sis baules (Figura 1.4, A i B), en rendiments del 40 al 50%. Aquests experimenten monoinserció de butindiat de dimetil per donar els corresponents compostos ciclopal·ladats de vuit baules **4a-4d** (Figura 1.4, C i D), en rendiments del 80 al 90%.

Figura 1.4.- A i B: dímers ciclopal·ladats preparats en aquest treball. C i D: dímers monoinsertits.

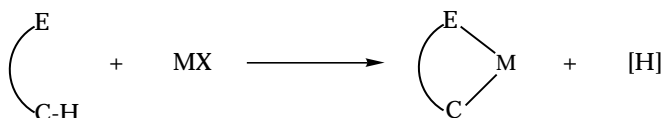


Finalment, com és habitual en aquests treballs, per tal de caracteritzar completament els nous dímers ciclopal·ladats, hem estudiat la seva reactivitat amb trifenilfosfina.

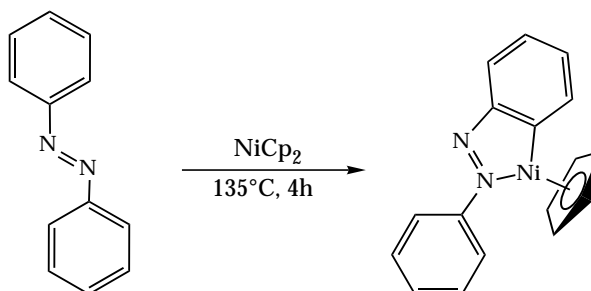
2) ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS.

2.1.- Consideracions generals sobre les reaccions de ciclometal·lació.

La reacció de ciclometal·lació és un dels processos que permet activar enllaços C-H. En ella, una molècula orgànica que posseeix un heteroàtom amb bones característiques donadores, reacciona amb una sal o un complex d'un metall de transició per donar lloc a una agrupació cíclica anomenada metal·locicle que conté un enllaç $\sigma(M-C)$.

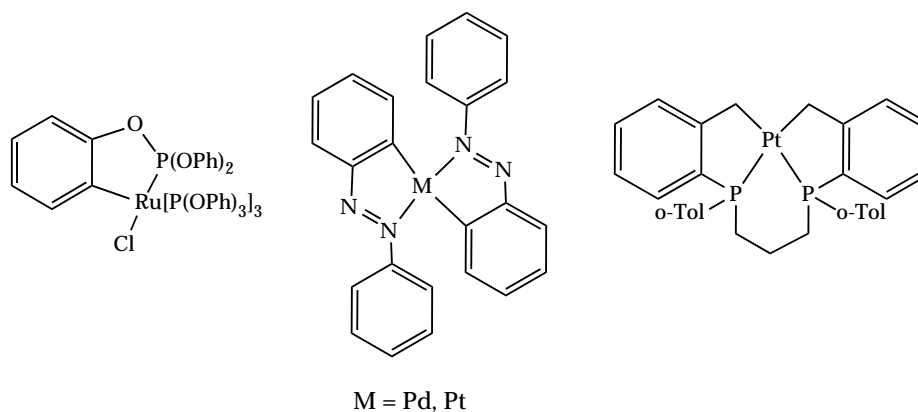


Des que al 1963 es va preparar el primer compost ciclometal·lat, per reacció de l'azobenzè amb niquelocè,¹⁴



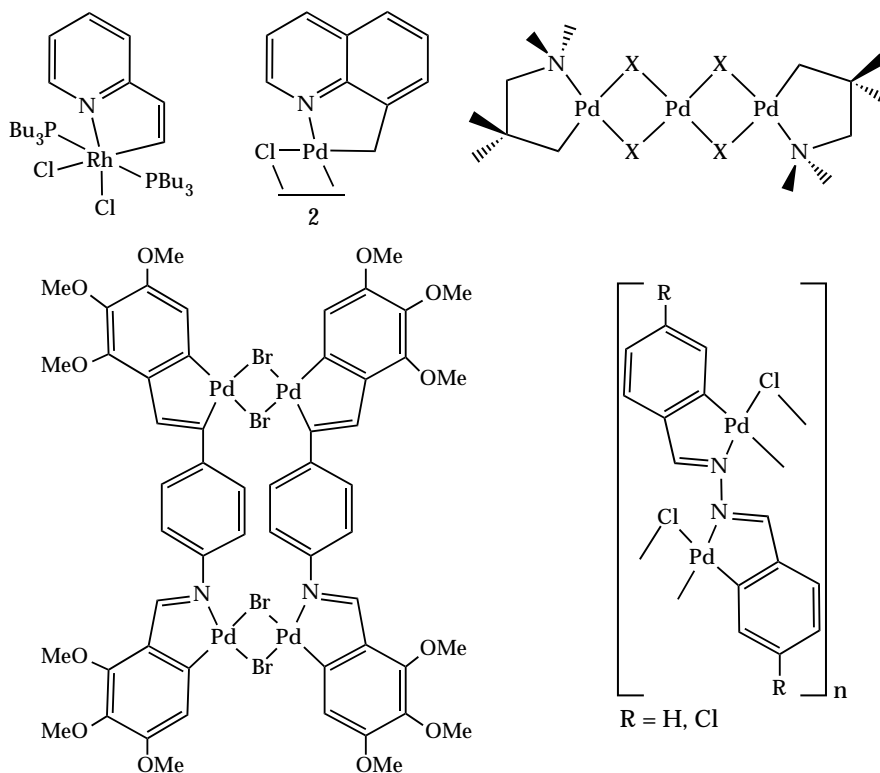
s'ha sintetitzat una àmplia gamma de complexos d'aquest tipus amb les següents característiques:¹⁵⁻¹⁹

- mono-, bi- i tricíclics, on el metall forma part d'un, dos o tres cicles,



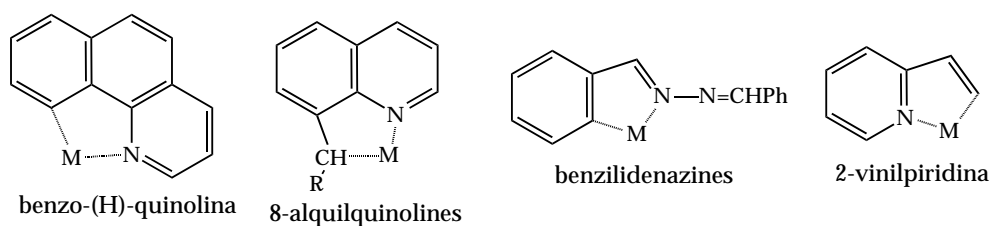
La grandària dels metal·locicles és de tres, quatre, cinc o sis baules, tot i que per inserció es poden obtenir cicles de set i vuit membres. Quan aquest és de grandària superior, es produeixen reorganitzacions a la molècula.

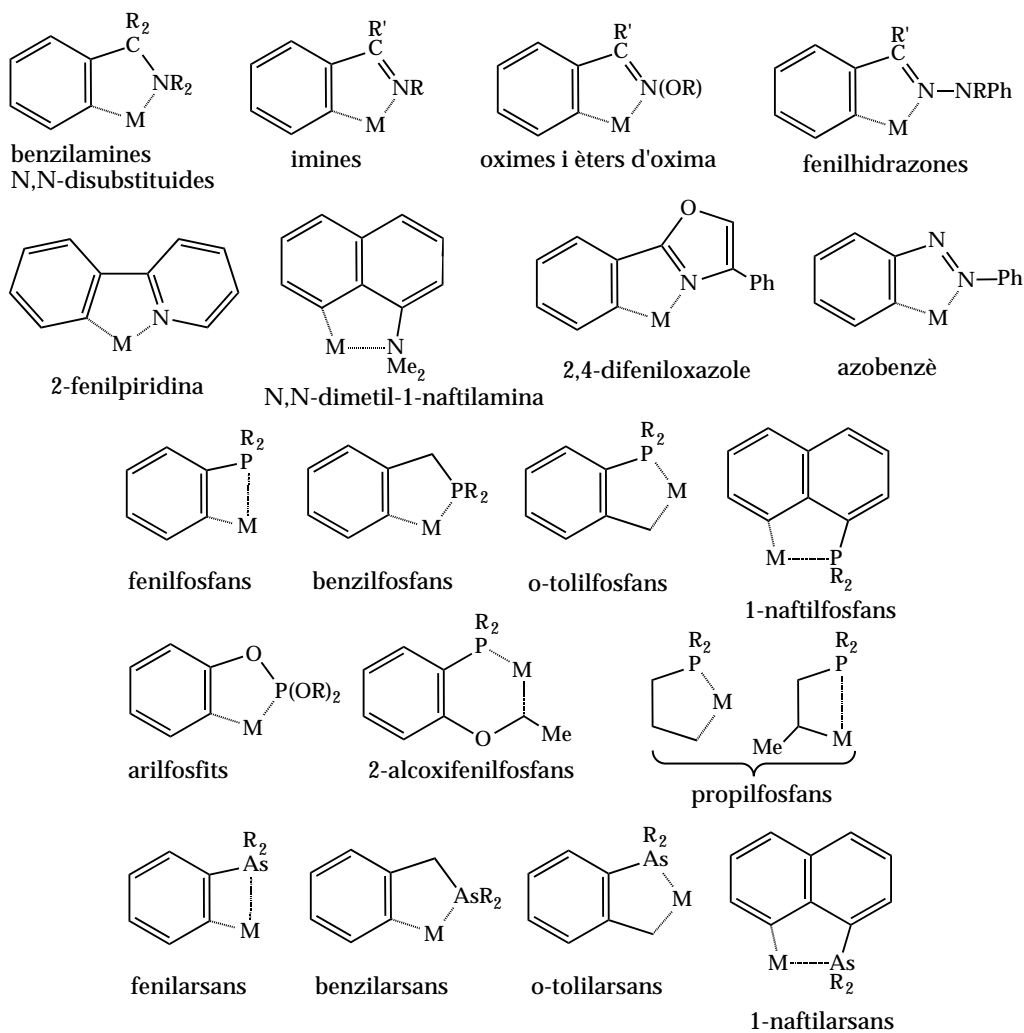
- mono-, di-, tri-, tetra- i polinuclears, depenent del nombre d'àtoms metàl·lics que conté el producte final,



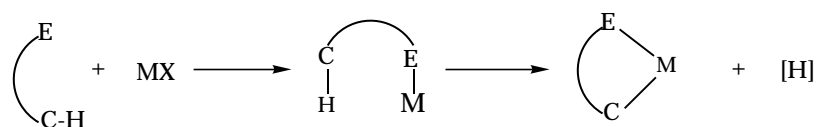
- amb diferents centres metàl·lics, encara que els més habituals són: pal·ladi(II), platí(II), rodi(III), iridi(III), ruteni(II) i manganés(I),

- i una ampla varietat de lligands amb nitrogen, fósfor, sofre, seleni, arsènic, antimoni i oxigen com a àtoms donadors, i on el carboni que experimenta la metal·lació és aromàtic, alifàtic, olefínic o acílic. A la taula es recullen alguns exemples dels lligands que habitualment es fan servir en aquest tipus de reaccions,



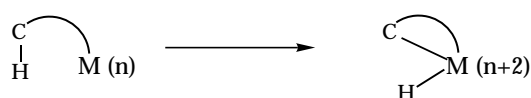


Quant al mecanisme de la reacció, aquest es compon de dues etapes, la coordinació del lligand al metall, i l'activació de l'enllaç C-H.

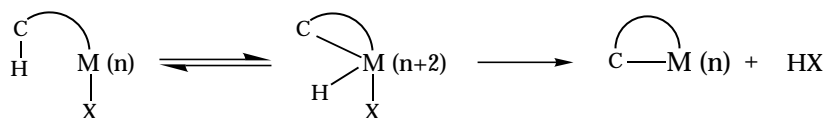


De manera general, s'accepten tres tipus de mecanisme per al trencament de l'enllaç C-H; l'addició oxidant, la substitució electrofílica i el mecanisme multicèntric.¹

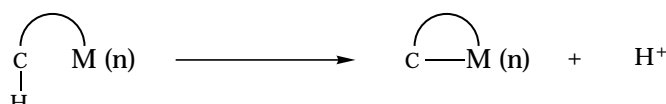
Quan el metall es troba inicialment en un grau d'oxidació baix i és fàcilment oxidable, com és el cas dels complexos de rodi(I), iridi(I) i ruteni(0), la reacció transcorre segons un mecanisme d'addició oxidant, en el que el centre metàl·lic es comporta formalment com un nucleòfil.



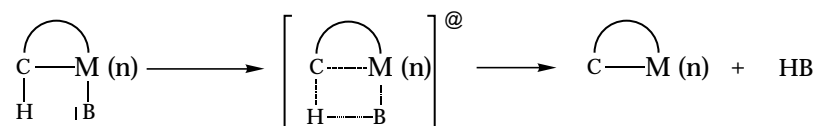
Si el metall poseeix un lligand X adequat, es pot produir posteriorment l'eliminació reductora de l'hidrur.



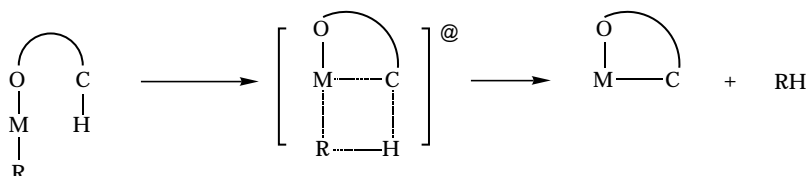
Quan el metall presenta un grau d'oxidació relativament elevat, com el pal·ladi(II), el platí(II) o el cobalt(III), la reacció de ciclometal·lació es produeix segons un mecanisme de substitució electrofílica.



En aquest cas no es formen hidrurs metàl·lics, l'àtom central no canvia el seu estat d'oxidació, i l'hidrogen es dissocia com un protó lliure o enllaçat. Les reaccions d'aquest tipus estan sovint assistides nucleofílicament per bases lliures o coordinades, que accepten el protó sortint:



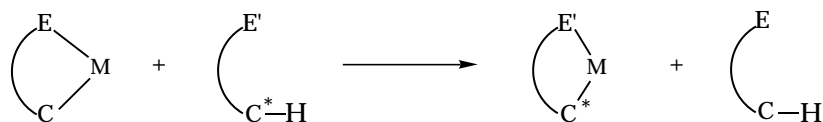
Finalment, es proposa un mecanisme multicèntric quan el metall es troba en un estat d'oxidació molt elevat, com per exemple titani(IV), zirconi(IV) o tàntal(V). Aquest mecanisme es pot entendre com un camí electrofílic assistit nucleofílicament per un grup alquil, fenil o benzil.



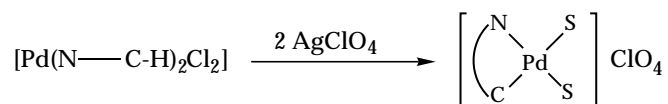
2.2.- Compostos ciclometal·lats de pal·ladi(II).

Dins els compostos ciclometal·lats, aquells en els que el centre metàl·lic és el pal·ladi(II) són els més abundants a la bibliografia¹⁹ Generalment s'obtenen per reacció directa dels lligands amb sals de pal·ladi(II). D'aquesta manera, l'activació de l'enllaç C-H s'assoleix per un atac electrofílic del metall. Quan no es pot dur a terme la reacció directa, altres mètodes alternatius donen lloc a compostos ciclopal·ladats. Entre ells es troben els següents:

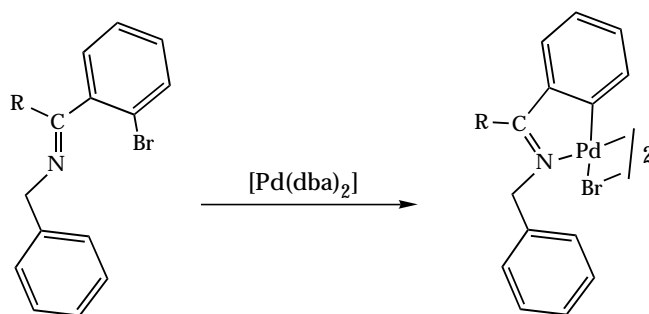
1. Reaccions d'intercanvi de lligands, en les que un compost ciclopal·ladat reacciona amb un lligand orgànic que conté un heteroàtom donador, nitrogen o fósfor, capaç de formar un nou pal·ladocicle,²⁰



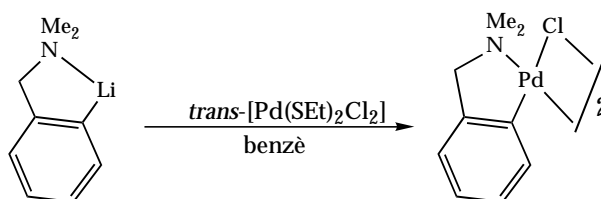
2. Extracció amb una sal de plata(I) dels lligands halur de compostos de coordinació de fórmula $[\text{Pd}(\text{N}-\text{C}-\text{H})_2\text{Cl}_2]$ en presència d'un dissolvent poc coordinador. Aquest ocupa les posicions vacants al pla de coordinació del pal·ladi(II), i el complex resultant experimenta la ciclometal·lació,^{21, 22}



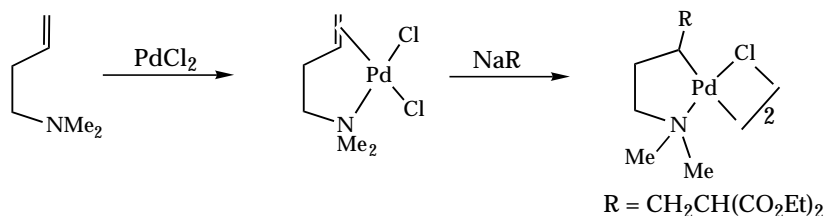
3. Reaccions d'addició oxidant: mitjançant l'ús de complexos de pal·ladi(0), com $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, $[\text{Pd}(\text{cod})_2]$, o $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, (dba = dibenzilidenacetona, cod = cicloctadiè),²³



4. Reaccions de transmetal·lació: quan es tracten compostos organolítics amb sals de pal·ladi(II) s'obtenen els derivats ciclopalladats. El mateix s'observa en tractar organomercuriats amb complexos de pal·ladi(0), via addició oxidant.²⁴



5. Atac d'un nucleòfil sobre un doble enllaç coordinat al pal·ladi(II),¹⁷



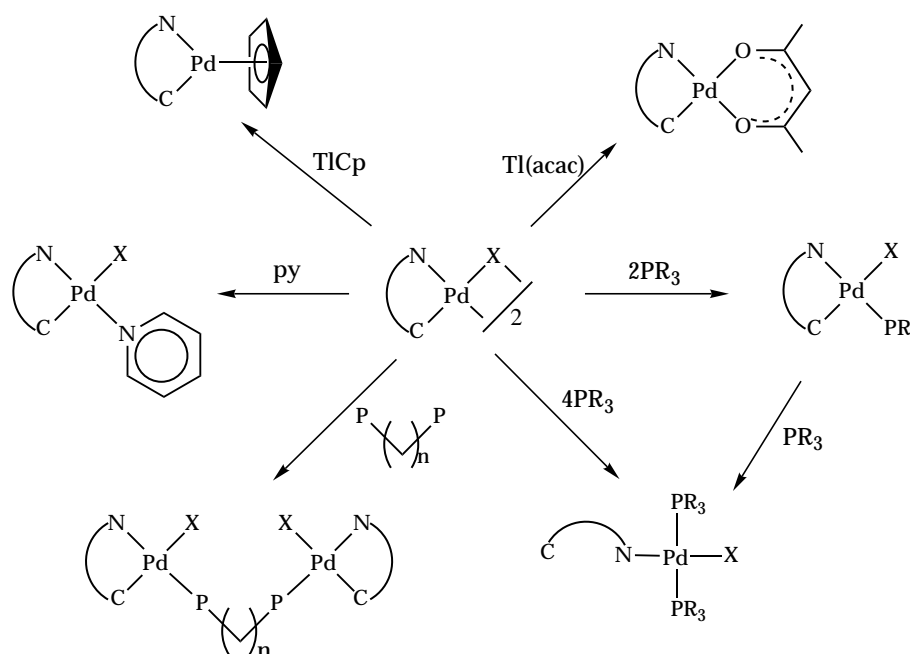
Els compostos ciclopalladats són majoritàriament dímers de fórmula $[\text{Pd}(\text{C}-\text{E})(\mu-\text{X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3\text{CO}_2$), on el pal·ladi forma part d'un cicle normalment de cinc baules, encara que també se n'han obtingut de quatre i de sis, i està enllaçat a un carboni preferentment de tipus sp^2 aromàtic.¹⁹

Pel fet de ser dímers, aquests compostos poden presentar els isòmers *cis* i *trans* de la figura.



A les estructures cristal·lines, els dímers ciclopal·ladats es presenten en forma *trans*.²⁵⁻³⁴ Només es troba a la bibliografia un exemple amb estructura *cis*, la oxima ciclometal·lada de fórmula $[\text{Pd}_2\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{NOH})\text{CH}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$.³⁵ En dissolució també es presenten com un dels isòmers geomètrics, doncs als espectres de RMN de ^1H donen un sol grup de senyals. Quan són compostos amb pont acetato, els hidrogens del pont donen un únic singlet, per tant, es tracta de l'isòmer *trans*. Per analogia es proposa que els dímers amb pont halogen presenten també la forma *trans*. En alguns casos s'ha detectat l'isòmer *cis*, però sempre ha estat minoritari.²⁴

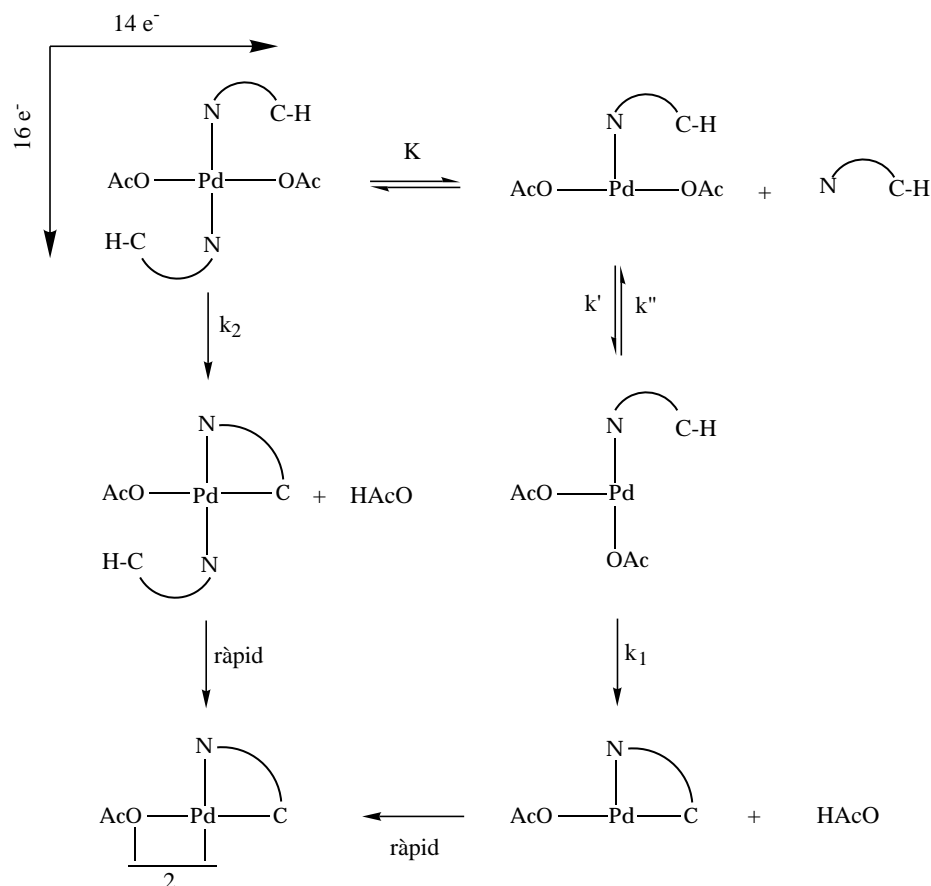
Amb la finalitat de caracteritzar correctament els dímers ciclometal·lats, es fan participar en reaccions que provoquen el trencament dels ponts halogen o acetato i formen espècies mononuclears, molt més solubles i cristal·lines.¹⁵



Quan es fan servir fosfines o amines, aquestes reaccions permeten comparar l'estabilitat de l'enllaç $\sigma(\text{Pd-N})$ de metal·locicles diferents, doncs l'addició d'excessos de base no sempre implica el trencament d'aquest enllaç. De fet, el trencament de l'enllaç Pd-N per efecte d'un excés de piridina amb formació d'espècies de fórmula $[\text{Pd}(\text{C-N})\text{X}(\text{py})_2]$, s'ha observat només en metal·locicles molt làbils de vuit membres.³⁶ Amb excessos de fosfines, especialment amb aquelles més bàsiques (amb substituents alifàtics), és més habitual aquest trencament. La basicitat de l'heteroàtom, modulada pel

caràcter donador o atraient de densitat electrònica dels seus substituents és un dels factors que determinen l'estabilitat de l'enllaç Pd-N.⁸

Quant al mecanisme de la reacció de ciclopal·ladació, Ryabov³⁷ va fer un estudi cinètic exhaustiu de la reacció de ciclopal·ladació de la N,N-dimetilbenzilamina amb acetat de pal·ladi(II) en cloroform, del qual va deduir que el mecanisme es compon de dues rutes, una que discorre a través d'un intermedi de 14 electrons, insaturat coordinativament, i una altra a través d'un intermedi de 16 electrons, saturat coordinativament, segons es mostra a l'esquema següent:



La llei de velocitat indica que la ruta de 16 electrons és important només quan la concentració de lligand està en excés respecte la de pal·ladi(II). Per concentracions comparables de pal·ladi(II) i de lligand, és menyspreable. D'acord amb això, els lligands que afavoreixin la formació d'intermedis tricoordinats, donaran més fàcilment la reacció de ciclopal·ladació.

2.3.- Ciclopal·ladació d'amines primàries i secundàries.

Es coneix des de fa temps que la ciclometal·lació de lligands de tipus amina està limitada a amines terciàries, aquest fet s'ha atribuït a la major capacitat coordinativa dels grups NH₂ i NHR, que provoca que la constant d'equilibri de formació de l'intermedi insaturat [PdX₂L], sigui desfavorable.¹

Fins fa pocs anys, la ciclometal·lació d'amines primàries s'havia aconseguit només extraient els lligands halur de compostos de coordinació de fórmula $[PdX_2(\text{amina})_2]$ ($X = Cl, I$) en un dissolvent poc coordinador,^{21, 22} doncs les posicions vacants al pla de coordinació s'ocupen amb molècules de dissolvent, que accentúen el caràcter electrofílic del pal·ladi(II), alhora que, per tractar-se de lligands més làbils, faciliten la formació d'intermedis insaturats.

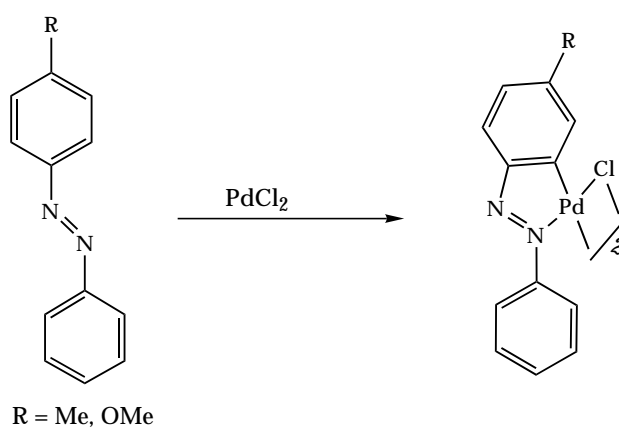
Recentment ha estat possible assolir la ciclometal·lació d'amines primàries i secundàries utilitzant l'acetat de pal·ladi(II) com a agent metal·lant.^{38, 39} Aquests resultats s'expliquen, per analogia amb el mètode anterior, per dues causes. D'una banda, el lligand acetato augmenta el caràcter electrofílic del metall, doncs forma amb el pal·ladi(II) enllaços més iònics que no pas els lligands cloro d'altres agents metal·lants, com el $PdCl_2$ o el $[PdCl_4]^{2-}$, i d'altra, aquests lligands acetato són també més làbils que els cloro, degut al seu major volum efectiu.

2.4.- La regioselectivitat a les reaccions de ciclometal·lació de lligands N-donadors.

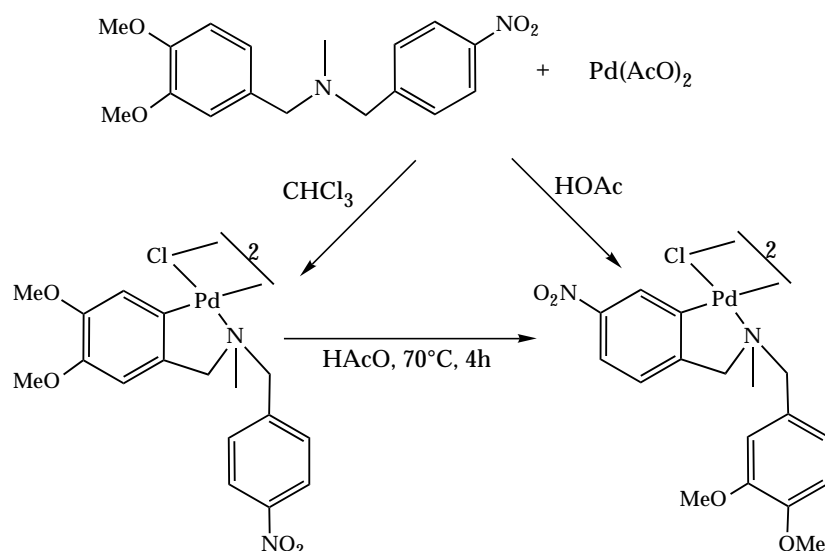
Els primers estudis sobre la regioselectivitat de la reacció de ciclometal·lació de lligands N-donadors, van indicar que aquests lligands presenten una gran tendència a la formació de metal·locicles de cinc membres amb enllaços Pd-C_{aromàtic}.⁴⁰ Estudis posteriors han revelat que altres factors com els efectes electrònics i estèrics dels substituents, o la inclusió al metal·locicle del doble enllaç C=N als lligands de tipus base de Schiff, poden ser prou importants com per determinar la posició de metal·lació.

Efectes electrònics.

El primer factor que cal destacar són les característiques electròniques dels substituents al lligand. Per exemple, a la ciclometal·lació amb $PdCl_2$ d'azobenzens asimètricament substituïts, s'obtenen únicament els productes en els que el carboni metal·lat pertany a l'anell amb substituents electrodonadors, d'acord amb el caràcter electrofílic del pal·ladi(II).⁴¹



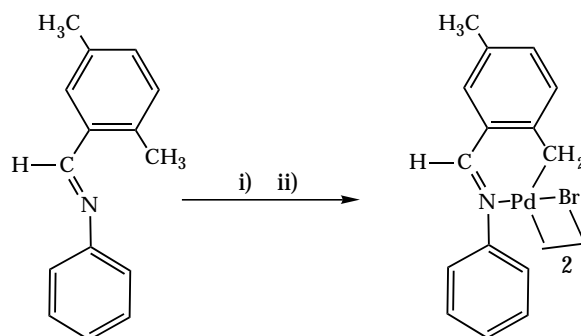
En determinades condicions, però, ha estat possible la metal·lació d'anells aromàtics amb substituents electroatracients. En aquest sentit, són destacables els resultats de la reacció de ciclopal·ladació de la 3,4-metoxi-4'-nitro-N-metildibenzilamina amb acetat de pal·ladi(II). Quan aquesta es duu a terme en cloroform, s'obté el producte en el que s'ha metal·lat l'anell més ric en electrons, mentre que quan el dissolvent és l'àcid acètic, es metal·la l'anell aromàtic que conté el grup nitro.⁴² A més a més, quan el primer es tracta amb àcid acètic, es reorganitza per donar lloc al segon.



Aquests resultats es justifiquen en base a la diferent resistència a la hidròlisi en àcid acètic dels enllaços Pd-C dels dos compostos. Així, encara que l'atac electrofílic del pal·ladi(II) es dirigeix més fàcilment cap a l'anell més ric en electrons, l'enllaç Pd-C d'aquest s'hidrolitza més fàcilment.^{42, 43}

Efectes estèrics.

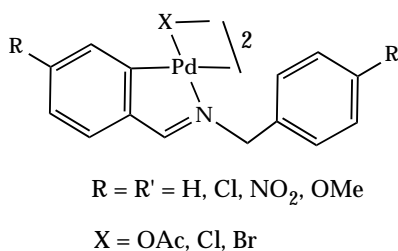
La congestió estèrica al voltant de les posicions de metal·lació determina moltes vegades el producte final d'aquesta. Per exemple, a les imines aromàtiques, quan es substitueixen les posicions meta del fenil metínic amb grups voluminosos, aquests dificulten la metal·lació del carboni en orto.¹¹ Així, a la imina de fórmula 2,5-(CH₃)₂C₆H₃CH=NC₆H₅, el grup metil en posició 5 impedeix la metal·lació del carboni aromàtic en orto, i es forma un metal·locicle de sis membres per activació de l'enllaç C-H del grup metil en posició 2, molt menys inclinat a experimentar atacs electrofílics que el de tipus sp² aromàtic. Amb substituents fluoro, o metoxi, que generen menys impediments estèrics, la metal·lació es produeix al carboni en orto.¹¹



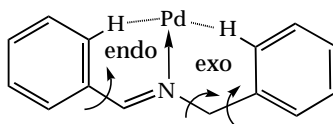
i) Pd(AcO)₂, HAcO, Δ, 45 min.
ii) LiBr, EtOH

Efecte endo.

En els lligands de tipus base de Schiff, la inclusió del doble enllaç C=N al metal·locicle pot determinar la posició de metal·lació. Així, la reacció de les imines aromàtiques para-substituídes de fórmula RC₆H₄-CH=N-CH₂C₆H₄R' amb sals de pal·ladi(II) dona el producte endocíclic, amb independència del tipus de substituents, de l'agent metal·lant o de les condicions de reacció; la qual cosa suggereix que aquest és el més afavorit tant cinèticament com termodinàmicament.



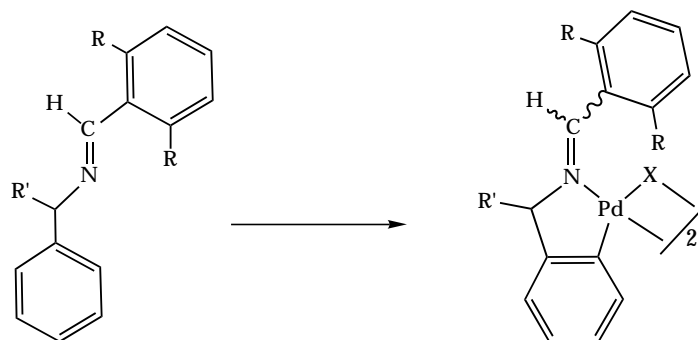
El compost endocíclic estaria cinèticament més afavorit, doncs un cop coordinada la imina al pal·ladi(II), la orientació de l'enllaç C-H que dona lloc al compost endocíclic, requereix la rotació d'un sol enllaç senzill, mentre el que dona lloc al compost exocíclic, requereix la rotació de dos enllaços senzill.⁴⁴



No s'ha trobat una explicació definitiva per a la major estabilitat termodinàmica dels complexos endocíclics. Una de les propostes planteja que el metal·locicle endo i l'anell aromàtic al qual aquest es fusiona formen un sistema aromàtic amb 10 electrons p per retrodonació del metall.⁴⁵ El fet que els compostos endocíclics i exocíclics no presentin diferències significatives en els valors d'angles i de distàncies d'enllaç, fa que aquesta proposta no sigui del tot convincent, doncs l'aromaticitat

s'hauria de reflectir en els compostos endocíclics com una homogeneització de les distàncies d'enllaç, que es podria observar com un escorçament de la distància Pd-N.¹¹

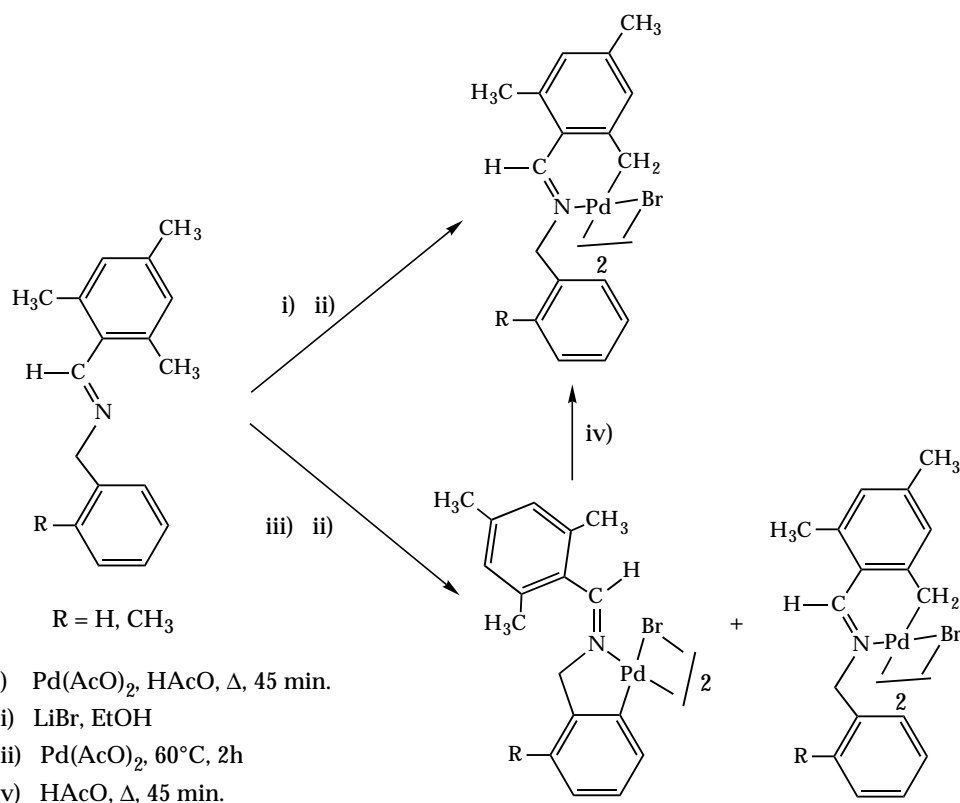
Quan es substitueixen amb àtoms de clor o fluor, o grups metil o metoxi les posicions orto del fenil metínic, es poden obtenir els compostos exocíclics.



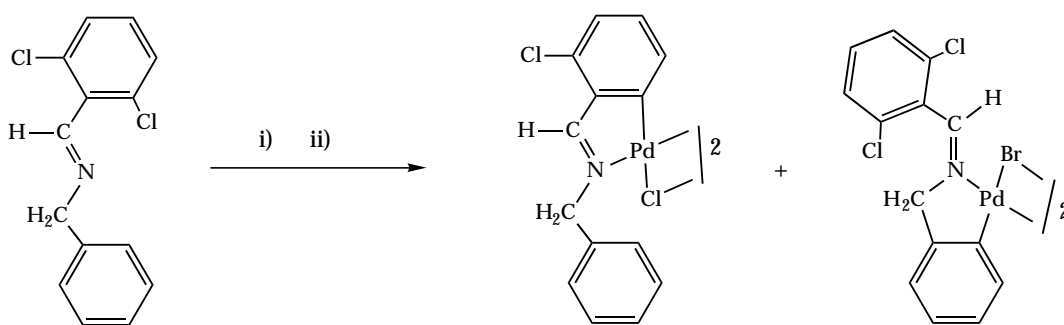
R = F, Cl, Me, MeO

R' = H, Me

Quan els substituents en orto són grups metil, el derivat exocíclic es forma només en condicions de reacció suaus. En condicions dràstiques, es metal·la un grup metil per donar lloc al compost endocíclic de sis baules.¹¹ Aquest és el cas de les imines de fórmula 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH=NCH₂-2'-RC₆H₄, (R = H o CH₃). Quan es tracten amb acetat de pal·ladi(II) en àcid acètic, a 60°C donen mesclades dels compostos exocíclic i endocíclic, i a reflux donen l'endocíclic. A més, quan els productes exocíclics, un cop aïllats, es porten a ebullició en àcid acètic, es reorganitzen per donar els endocíclics.

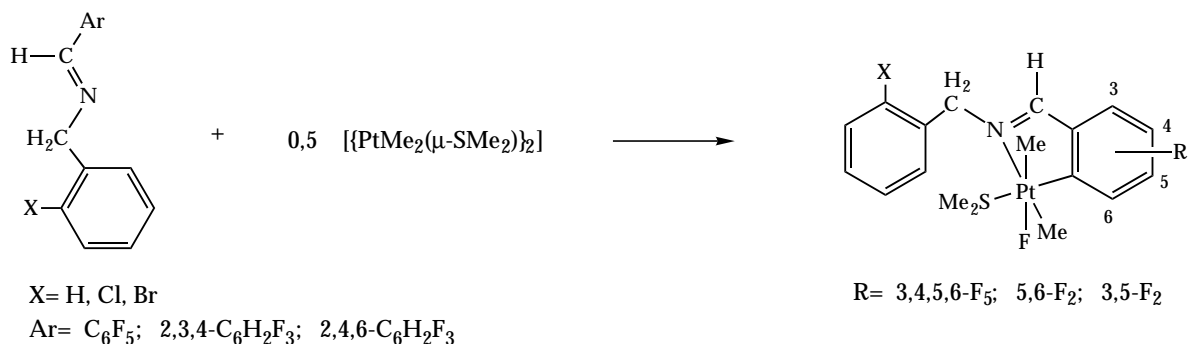
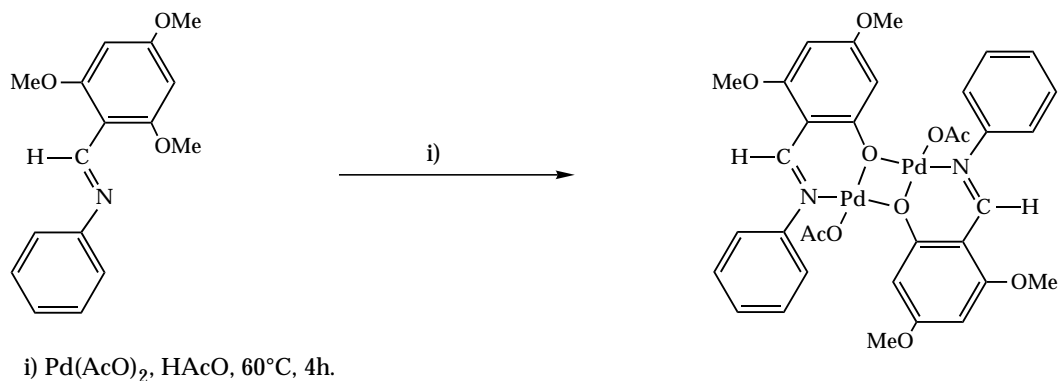


Aquesta tendència a la formació de compostos endocíclics és prou forta com per promoure altres reaccions. Així, en reaccions de ciclopalladació de benzilidenbenzilamines orto-clorosubstituídes s'han obtingut productes endocíclics resultants de l'addició oxidant d'enllaços C-Cl a pal·ladi(0). El pal·ladi(0) es forma en el medi de reacció degut a les característiques reductores de les imines.^{13, 34}

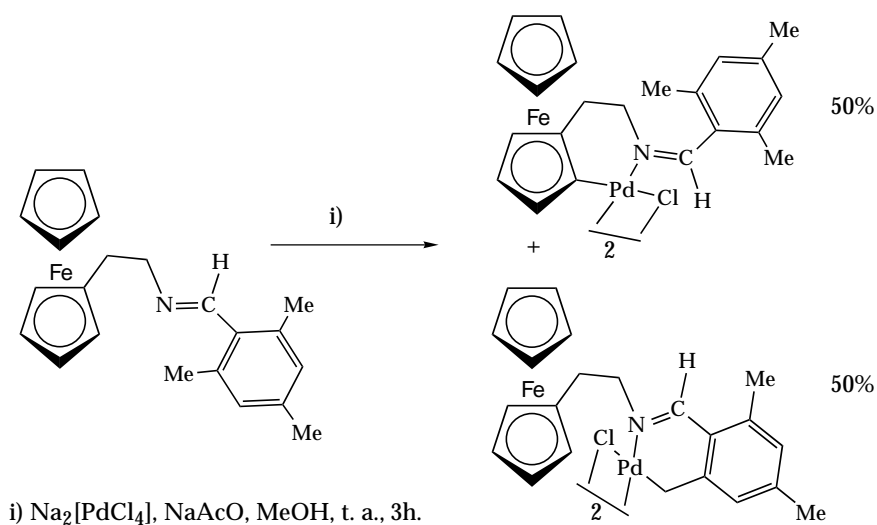


i) Pd(AcO)₂, HAcO, Δ, ii) LiBr, EtOH, t.a., 40 min, agit.

També s'ha produït l'activació d'enllaços O-C⁴⁶ i C-F^{47, 48} per donar lloc a productes endocíclics.

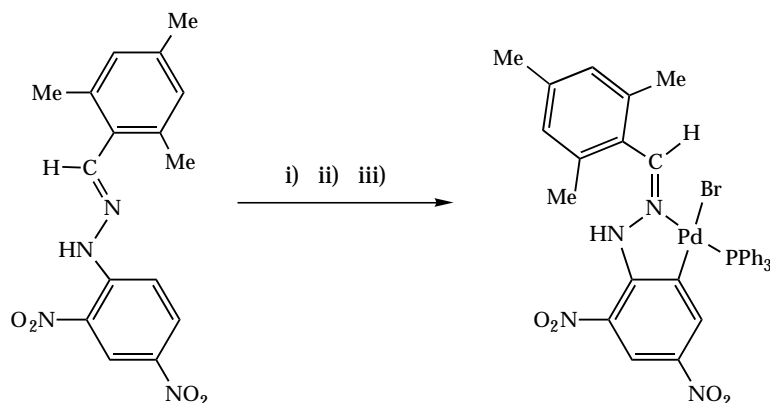


A les reaccions de ciclopal·ladació de ferrocenilimines, s'observa també una inclinació general a la formació de productes endocíclics. En aquest cas, cal tenir en compte la major facilitat dels anells ciclopentadienil del ferrocè per experimentar reaccions de substitució electrofílica, en comparació amb els anells fenílics o amb les cadenes alifàtiques, que pot provocar que es formin mescles de productes endocíclics i exocíclics. L'exemple més significatiu és el que representa la ciclopal·ladació de la imina de fórmula [Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄CH₂CH₂N=CHC₆H₂Me₃-2,4,6)], en la que es forma una mescla dels derivats ciclometal·lats endocíclic i exocíclic.⁴⁹



Encara que l'efecte endo dirigeix clarament les reaccions de ciclopal·ladació d'imines, tant orgàniques com posseïdors del grup ferrocenil, per als compostos derivats de fenilhidrazones,

l'estructura del metal·locicle depèn del substituent al carboni imínic. Així, per a les hidrazones sintetitzades a partir de cetones, s'obtenen metal·locicles endocíclics, i per a les procedents d'aldehids, es formen compostos exocíclics fins i tot quan aquest procés és menys favorable electrònicament.⁵⁰

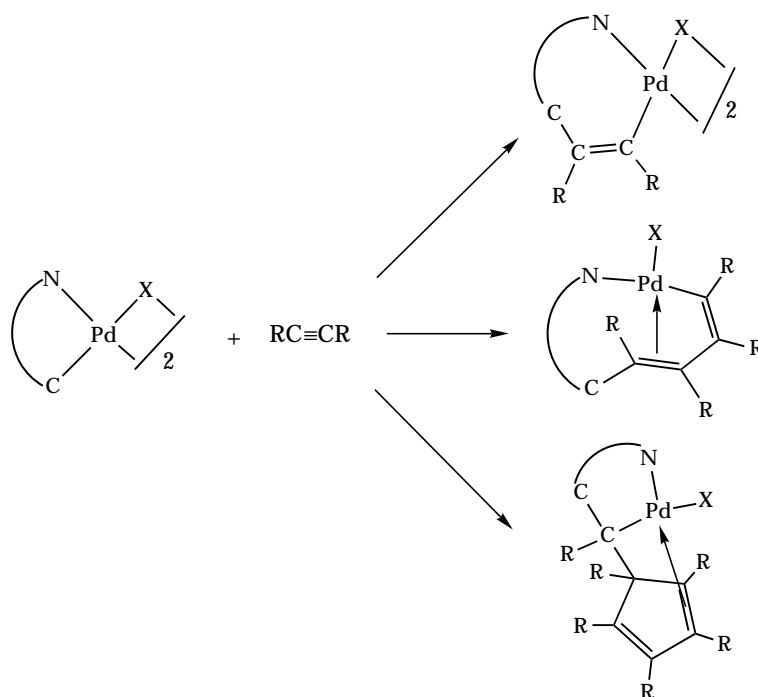


i) Pd(AcO)₂, HAcO, Δ, 45 min. ii) LiBr, EtOH, t.a., 1 h. iii) PPh₃, acetona, Δ, 1h.

Quan es formen compostos exocíclics, s'observa freqüentment la isomerització de les bases de Schiff de la forma E, en la que es presenten quan estan lliures, a la forma Z. Aquest procés sembla que està controlat per efectes estèrics. Així, als derivats ciclometal·lats exocíclics de la 2,6-diclorobenzilidenbenzilamina i la 2,4,6-trimetilbenzilidenbenzilamina, les imines presenten només la configuració Z.¹⁰ Els derivats de la 2,6-diclorobenziliden-(R)-1-feniletilamina o de la 2,6-difluorobenziliden-(R)-1-feniletilamina, en canvi, presenten mesclades de E i Z degut a que, en aquest cas, la forma Z representa una situació menys favorable estèricament, per la presència del grup metil al carboni benzílic.¹³

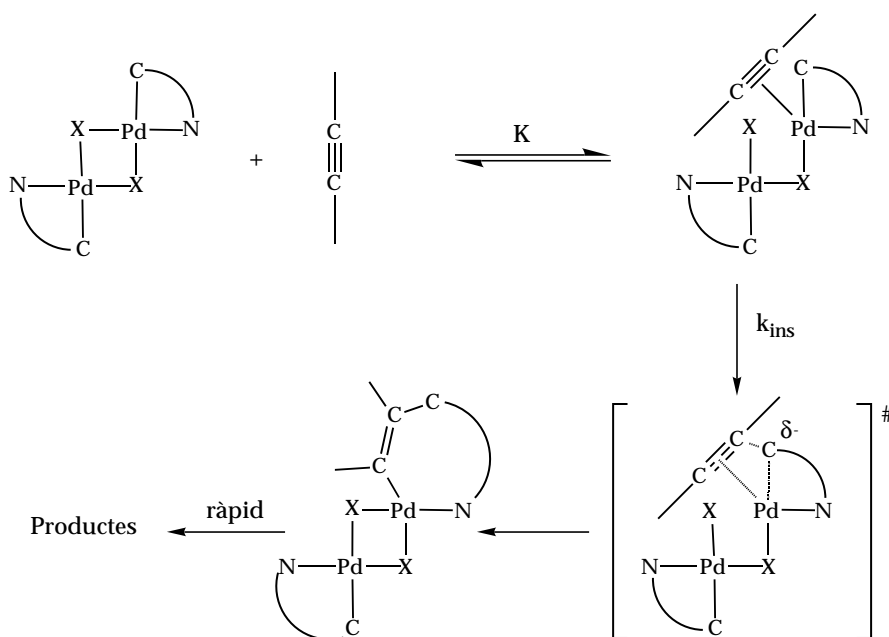
2.6.- Inserció d'alquins en compostos ciclopalladats.

Els dímers ciclopalladats experimenten fàcilment reaccions d'inserció d'alquins per donar lloc a productes amb una, dues o tres molècules inserides, depenent de la naturalesa del lligand ciclometal·lat, dels substituents dels alquins, de l'estequiometria de la reacció i dels altres lligands coordinats a l'àtom de pal·ladi(II).^{2, 3}

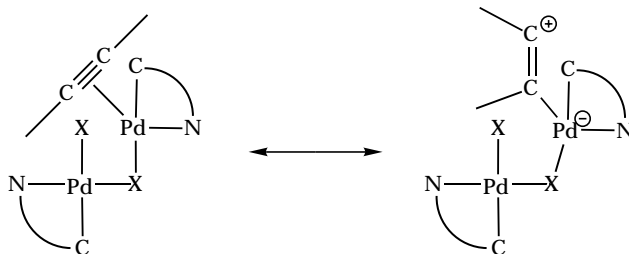


De manera general, s'obtenen els productes de monoinserció quan els substituents dels alquins són electroatracients, mentre que amb alquins rics en electrons s'obtenen els doblement inserits, fins i tot quan l'estequiometria s'ajusta per a obtenir els monoinserits, la qual cosa suggereix que l'etapa determinant de la velocitat de reacció és la inserció del primer alquí.

Recentment s'ha dut a terme un estudi cinètic de la reacció d'inserció d'alquins als dímers ciclopal·ladats amb pont halogen de N,N-dimetilbenzilamines.⁵¹ El mecanisme proposat per a la monoinserció es pot esquematitzar com segueix:



Es produeix inicialment la obertura del pont halogen, que deixa una posició lliure al pla de coordinació del pal·ladi, on s'enllaça l'alquí, donant lloc a un intermedi que presenta contribució de dues formes ressonants, que es diferencien en el tipus de coordinació (mono- o di-hapto) de l'alquí al pal·ladi.

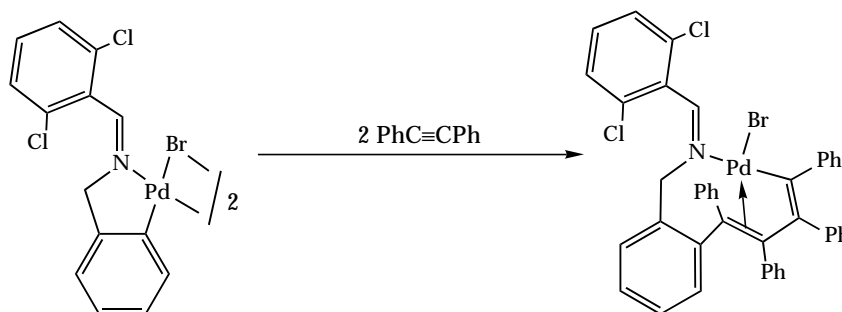


En la forma monohapto, un dels carbonis de l'alquí coordinat al pal·ladi presenta una certa densitat de càrrega positiva. L'atac nucleofílic del carboni metal·lat sobre aquesta posició de l'alquí dóna lloc al producte inserit. Així, els ciclopal·ladats que experimenten la inserció són aquells en els que els lligands pont donen lloc fàcilment a posicions de coordinació lliures, de manera que els derivats catiónics, i els dímers amb pont iodo, estàn especialment afavorits.³

En la majoria de les reaccions, els substractes ciclopal·ladats han estat amines terciàries. Són escassos a la bibliografia els exemples en els que es tracta d'un lligand de tipus base de Schiff, i pràcticament inexistent aquells en els que és una amina primària.

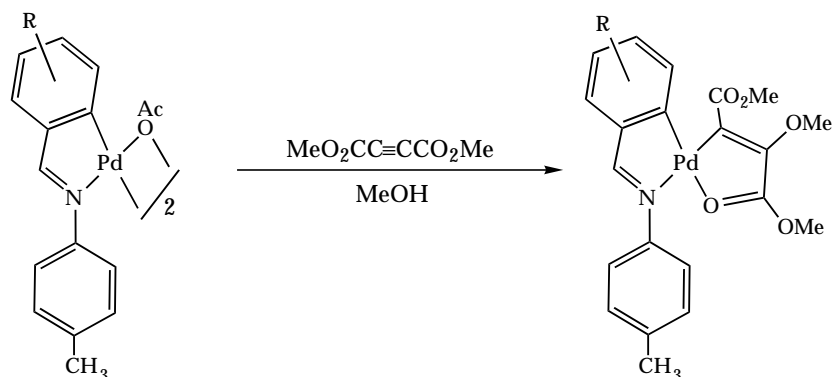
Quant a les bases de Schiff, s'han fet experiments amb metal·locicles de cinc baules de tipus exo i de tipus endo derivats d'imines orgàniques on el carboni metal·lat és aromàtic, i endo d'imines organometàl·liques, amb grups ferrocenil, on el carboni metal·lat és del ferrocè.

Així, a la reacció amb difenilacetilè del compost ciclopal·ladat exocíclic de la imina 2,6-dicloro-2,6-difenilacetilè, es va obtenir el compost derivat de la inserció de dues molècules d'alquí.⁵²

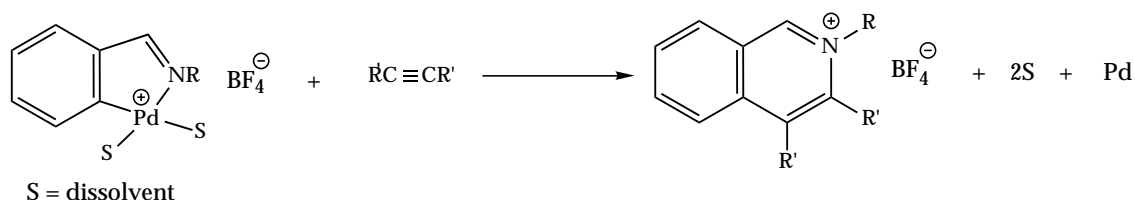


En canvi, quan un acetilè més activat com és el butindiat de dimetil es va fer reaccionar amb complexos ciclopal·ladats endocíclics d'imines aromàtiques, no es va produir la inserció, sino que es

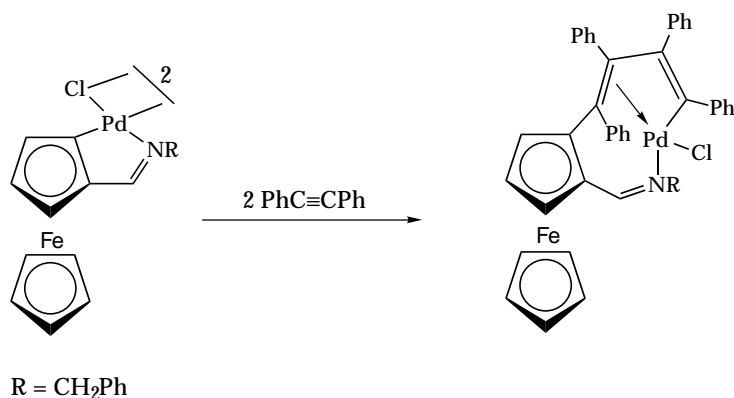
va obtenir el producte resultant de l'atac nucleofílic del metanol que es feia servir com a dissolvent, sobre l'alquí coordinat al pal·ladi(II).⁵³



Els metal·locicles endo de cinc membres derivats d'imines orgàniques experimenten la reacció d'inserció només quan es fan més reactius per formació dels seus derivats catiónics.⁵⁴⁻⁵⁶



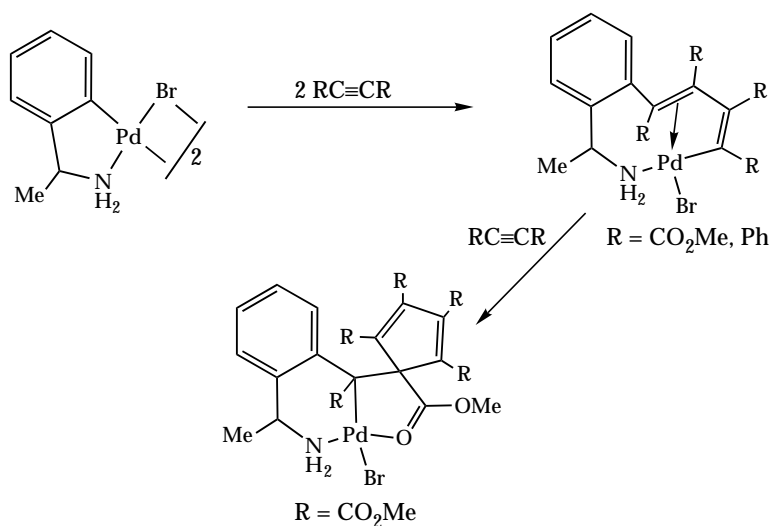
Per a les imines que contenen grups ferrocenil, s'observa un comportament diferent. Per exemple, la reacció amb difenilacetilè del complex de fórmula $[\{Pd[\{(\eta^5-C_5H_3)-CH=N-CH_2-C_6H_5\}Fe(\eta^5-C_5H_5)](\mu-Cl)\}_2]$, que conté un metal·locicle de cinc baules endocíclic, dona lloc al producte de bisinserció,⁵⁷ al igual que altres metal·locicles relacionats.⁵⁸



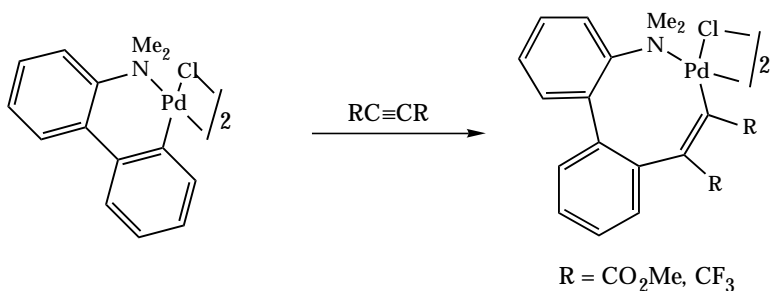
Per a aquest tipus de compostos, es demostra també que la facilitat amb la que té lloc la reacció de bis-inserció depèn dels substituents de la imina, doncs un augment del caràcter donador del lligand quelat afavoreix la reacció.⁵¹

Aquests resultats suggereixen el següent ordre de reactivitat dels pal·ladocicles de cinc membres derivats d'imines en front de la inserció d'alquins: Imines orgàniques endo < imines orgàniques exo < ferrocenilimines endo.

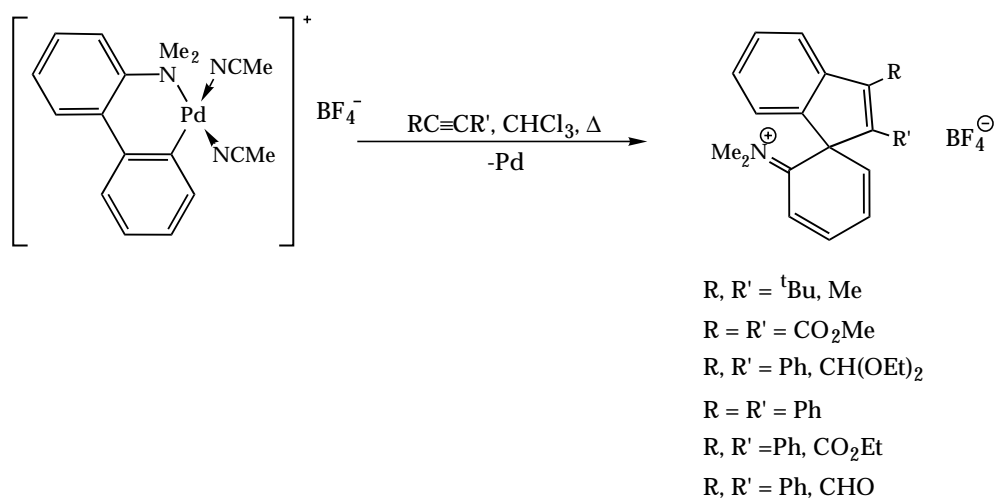
Pel que fa a les amines primàries, recentment s'ha publicat la reacció de bis- i tris-inserció de difenilacetilè i butindiat de dimetil al dímer ciclopal·ladat amb pont bromo de la α -metilbenzilamina, que dóna lloc als productes de la figura.⁵⁹



Els lligands de partida en aquesta Memòria, presenten una estructura relacionada amb la de la N,N-dimetil-2-fenilnilina, doncs formen igualment pal·ladocicles de sis membres que es diferencien per la hibridació del nitrogen o pels seus substituents. La reacció del dímer ciclopal·ladat amb pont cloro d'aquesta amina amb alquins substituïts amb grups electroatracients (CF₃ o CO₂Me), dóna lloc a productes de monoinserció estables. En canvi, quan el mateix compost es fa reaccionar amb alquins més rics en electrons, com el difenilacetilè, dóna lloc a espècies organometàl·liques inestables, que evolucionen ràpidament a la formació de productes orgànics.³⁶



El derivat iònic d'aquest ciclometal·lat és més reactiu que el dímer, de manera que experimenta la inserció d'altres alquins menys activats, i dóna lloc directament als productes orgànics de la figura.^{60, 61}

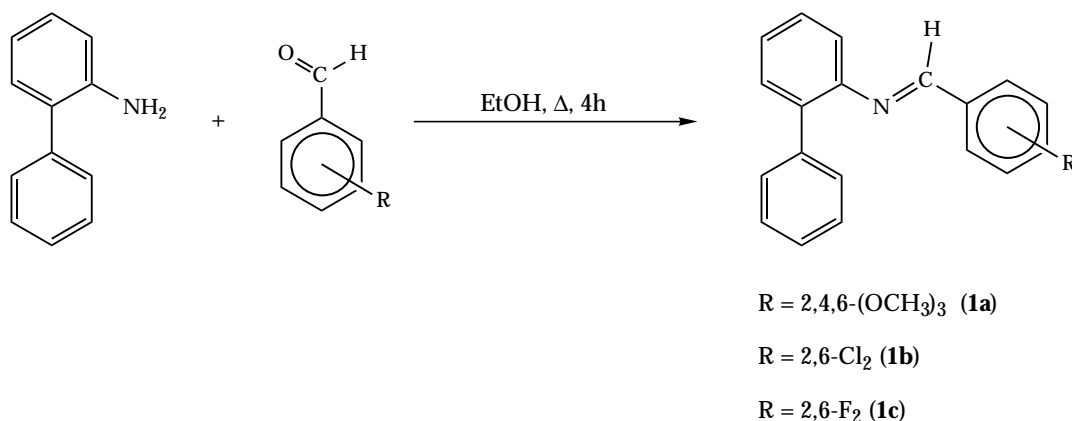


El treball que es presenta en aquesta Memòria, contribueix a l'estudi de la reactivitat amb alguns de compostos ciclopal·ladats que tenen com a base estructural el grup bifeníl.

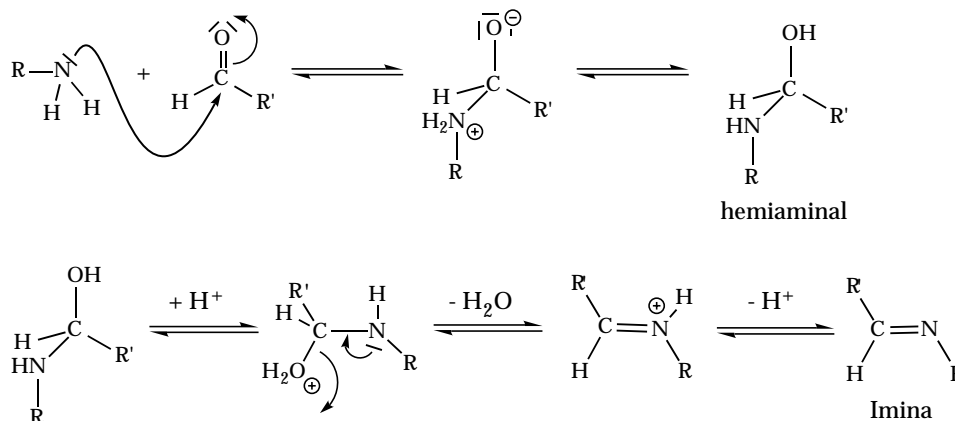
3) RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1.- Preparació de les imines.

Les imines: 2,4,6-trimetoxibenziliden-2'-fenilamilina (**1a**), 2,6-diclorobenziliden-2'-fenilamilina (**1b**) i 2,6-difluorobenziliden-2'-fenilamilina (**1c**), s'han preparat per condensació a reflux d'etanol de la 2-fenilamilina i els aldehids corresponents en proporcions estequiomètriques.



Per a la reacció de condensació d'aldehids i amines es planteja un mecanisme consistent en una addició nucleofílica del nitrogen de l'amina al carbonil, amb transferència ràpida d'un protó per formar un intermedi hemiaminal, i la posterior deshidratació d'aquest intermedi.⁶²



La velocitat de condensació augmenta amb els caràcters nucleofílic del grup amínic i electrofílic del grup carbonil. Així, les característiques donadores o atraients de densitat electrònica dels substituents de l'amina i de l'aldehid controlen l'evolució de la reacció. La deshidratació de l'intermedi hemiaminal està catalitzada per àcids, de manera que en medi neutre, aquesta és l'etapa determinant de la velocitat, mentre que en medi àcid, ho és la formació de l'intermedi.⁶²

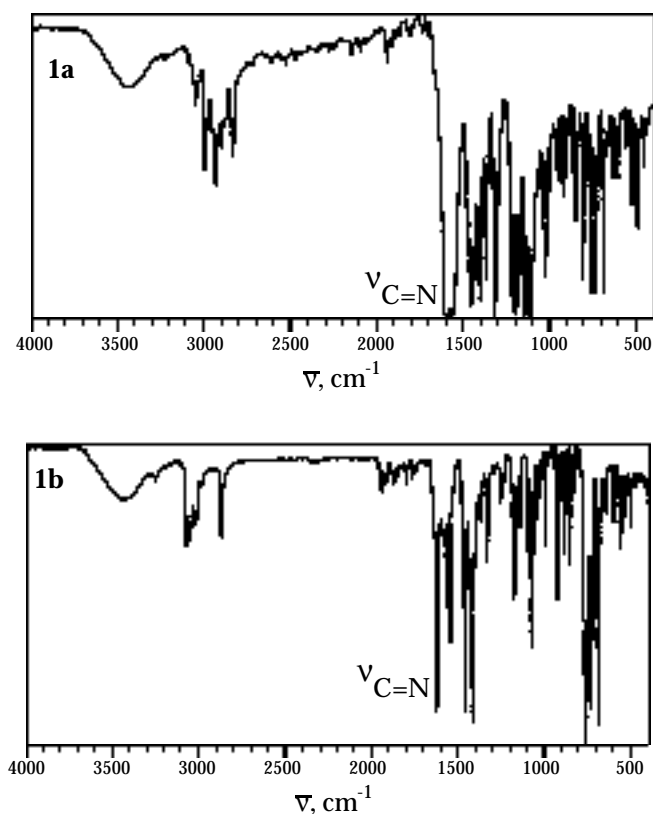
Les amines primàries donen imines prou estables com per ésser aïllades, al contrari de les derivades de l'amoniac. Tot i així, per a imines alifàtiques, l'equilibri està desplaçat a l'esquerra, i en la seva

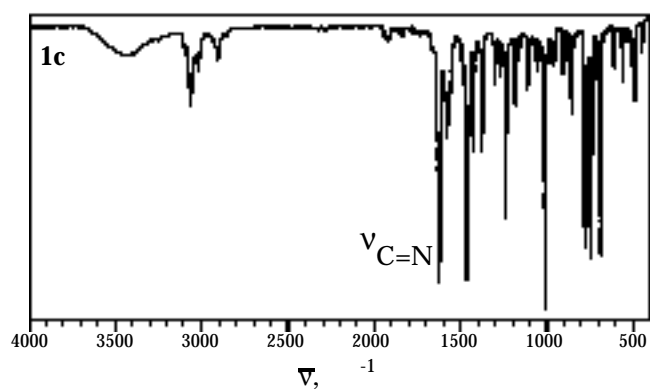
síntesi cal eliminar l'aigua que es produeix del medi de reacció per destil·lació o mitjançant tamissos moleculars. A més, en general descomposen o polimeritzen fàcilment si no tenen almenys un grup aril enllaçat al nitrogen o al carboni imínic. En aquest cas són estables, i no és necessari retirar l'aigua del medi de reacció ni l'ús de catalitzador en la seva síntesi.^{63, 64} Només quan els substituents són molt voluminosos la condensació es veu dificultada per problemes estèrics.

En el nostre cas, a conseqüència dels impediments estèrics que genera l'anell fenílic en posició 2 a l'anilina, la reacció no és completa, i dóna mesclades d'imina i dels productes de partida. Les imines s'obtenen pures, en rendiments del 60 al 80%, després de recristal·litzar el residu de reacció d'una dissolució d'etanol i cloroform.

Les imines **1a-1c** són sòlids d'aspecte cristal·lí i de color groc pàl·lid, solubles en cloroform, i poc solubles en dietilèter i en alcohols, i es van caracteritzar a partir dels seus espectres IR, RMN de ^1H i FAB positiu. A l'IR, la banda més característica és la de tensió del doble enllaç $\text{C}=\text{N}$, que s'observa, bastant intensa, al voltant de 1630 cm^{-1} , tal com s'espera per a imines conjugades d'aquest tipus.^{65,66}

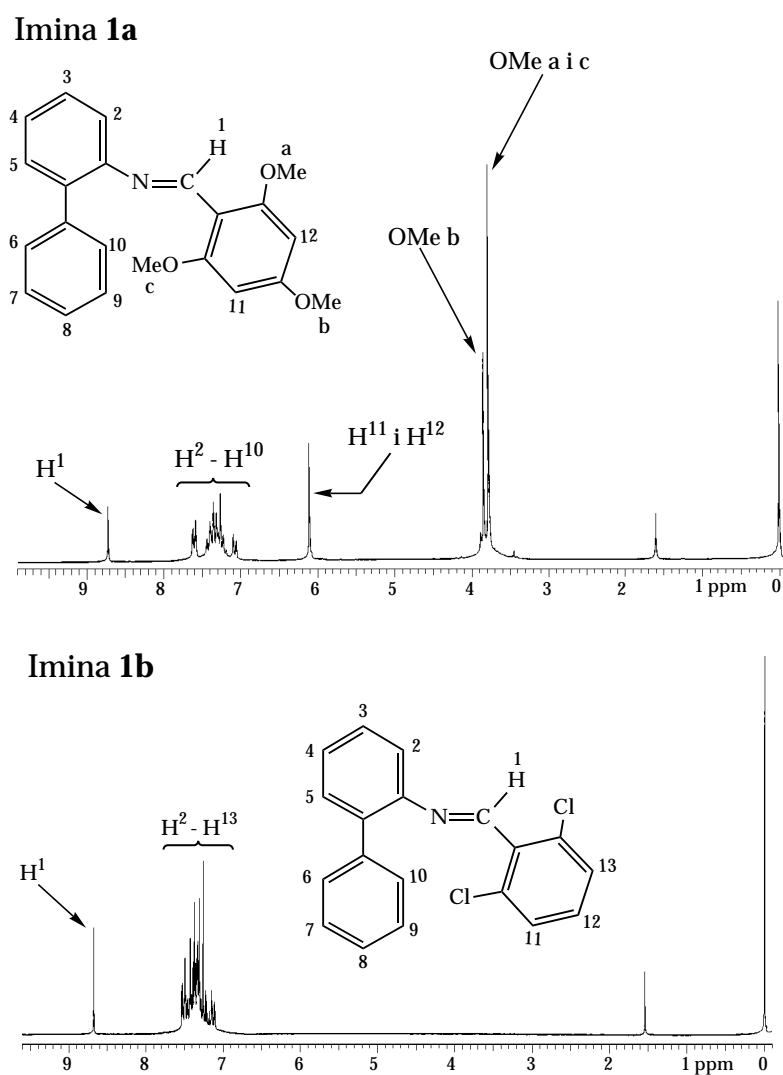
Figura 3.1.- Espectres d'infraroig de les imines **1a-1c**.

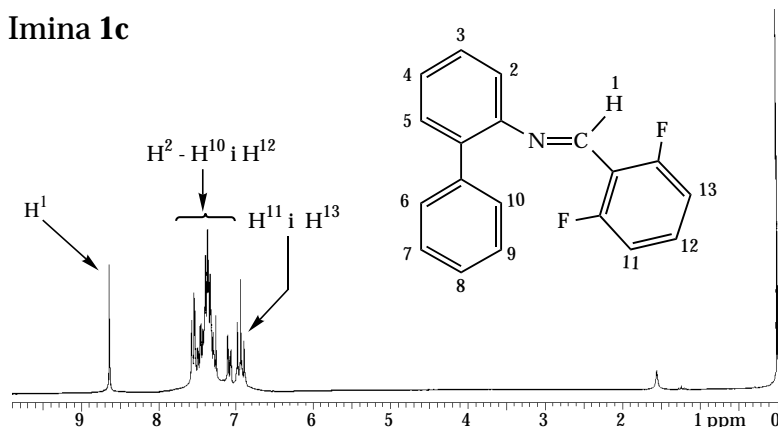




Els espectres de RMN de ^1H mostren en els tres casos un únic grup de senyals. Això indica que en dissolució es presenten només com un isòmer geomètric.

Figura 3.2.- RMN ^1H de les imines.



Imina **1c**

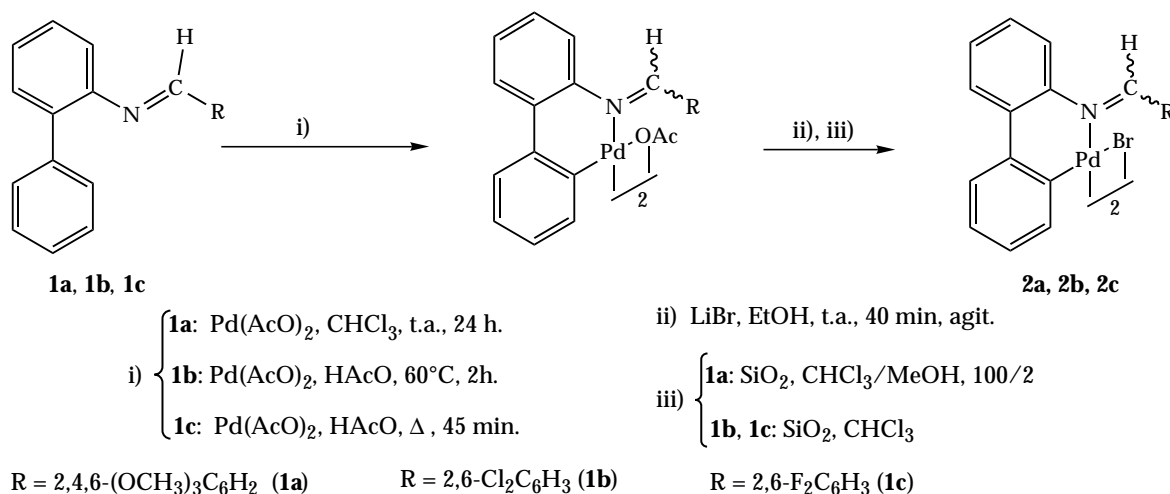
D'acord amb la bibliografia, es tractaria de l'isòmer E, com és habitual per imines derivades del benzaldehyd.⁶⁷

Als espectres de masses, el pic més intens és en tots els casos el pic molecular ($[M]^+$), que presenta una distribució isotòpica d'acord amb l'esperada. Apareixen altres pics informatius d'intensitat considerable, com són el de pèrdua d'un grup metil ($[M-Me]^+$) a l'espectre de la 2,4,6-trimetoxibenziliden-2'-fenilnilina, **1a**, el de pèrdua d'un àtom de clor ($[M-Cl]^+$) a la 2,6-diclorobenziliden-2'-fenilnilina, **1b**, i el de guany d'un protó ($[M+H]^+$) a la 2,6-difluorobenziliden-2'-fenilnilina, **1c**.

3.2.- Reaccions de ciclometal·lació.

Ciclometal·lació de les imines.

L'acció de l'acetat de pal·ladi(II) sobre les imines **1a-1c** en proporció molar 1:1, dóna lloc als dímers ciclometal·lats amb pont acetato. Aquests es fan reaccionar amb bromur de liti en etanol, per obtenir els dímers **2a-2c**, amb pont bromo.



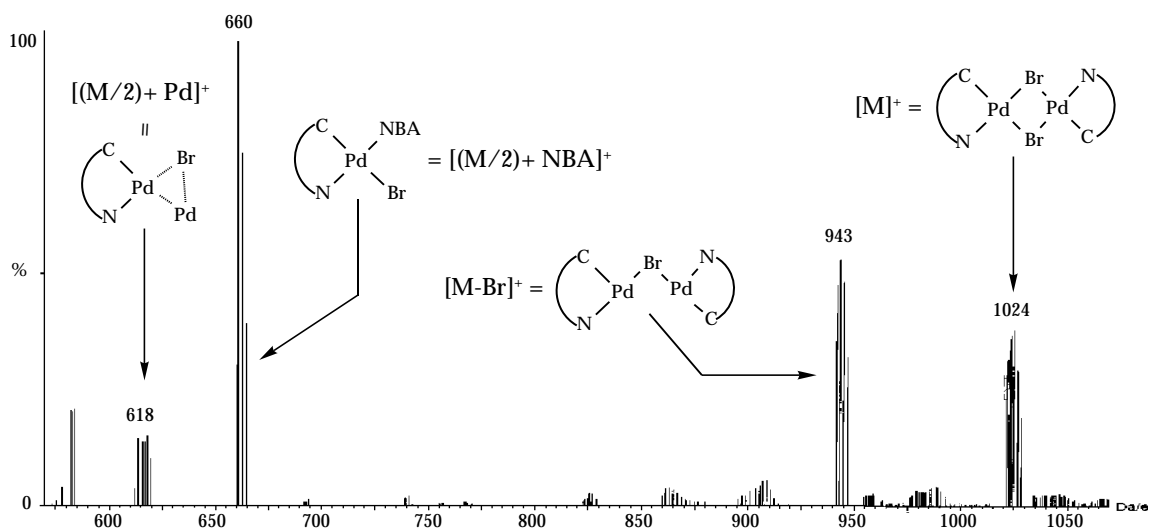
Per tal de dirigir la reacció a la obtenció dels compostos exocíclics, les imines s'han preparat a partir de benzaldehyds amb les posicions orto substituïdes amb grups metoxi (**1a**), àtoms de clor (**1b**) i àtoms de fluor (**1c**). Tot i així, donat que la tendència a la formació de productes endocíclics és prou forta com per induir reaccions en les que intervenen els substituents bloquejadors, ha estat necessari optimitzar les condicions de reacció. Així, la ciclopal·ladació de la imina **1a** s'ha dut a terme a temperatura ambient per evitar la possible activació d'un dels enllaços O-C_{alifàtic} d'un dels grups metoxi en posició orto.⁴⁶ La reacció amb la imina **1b** es realitza també en condicions suaus (60°C) per minimitzar la reducció de pal·ladi(II) a pal·ladi(0), degut a que quan aquesta és important, es pot observar l'addició oxidant d'un dels enllaços C-Cl en posició orto al pal·ladi(0).³⁴ En canvi, la reacció amb la imina **1c** es pot dur a terme a reflux d'àcid acètic sense que es detectin derivats endocíclics, doncs no es donen reaccions similars amb enllaços C-F i compostos de pal·ladi.

En aquestes condicions, el sòlid resultant de la reacció amb bromur de liti és una mescla del dímer ciclopal·ladat, compostos de coordinació i sals de pal·ladi(II). Els compostos **2** es separen per cromatografia en columna preparativa, i s'obtenen en rendiments del 40 al 50%. Els dímers **2a** i **2b** són de color groc i el **2c** de color marró, i són bastant insolubles en els dissolvents habituals.

La caracterització s'ha dut a terme mitjançant les tècniques habituals: IR, RMN de ¹H, anàlisis elementals de C, H i N, i FAB positiu.

Les anàlisis elementals estan d'acord amb l'estructura proposada, així com els espectres de masses, en els que s'observen amb claredat el pic molecular ([M]⁺) i el de pèrdua d'un àtom de brom ([M-Br]⁺), que s'interpreta com un fragment binuclear amb un lligand bromo actuant com a pont. Als espectres dels dímers **2b** i **2c**, també s'observa el pic corresponent al fragment de massa [(M/2)+Pd]⁺, que s'assigna a una espècie binuclear estabilitzada per un enllaç metall-metall.⁶⁸ A l'espectre de **2b**, el pic més intens és el de massa [(M/2)+NBA]⁺, on NBA és una molècula de l'alcohol 3-nitrobenzílic que es fa servir com a matriu. Als dels compostos **2a** i **2c**, també s'observa el de massa [(M/2)-Br]⁺. La figura següent mostra el FAB positiu del compost **2b**, com a exemple.

Figura 3.3.- FAB positiu del compost **2b**.

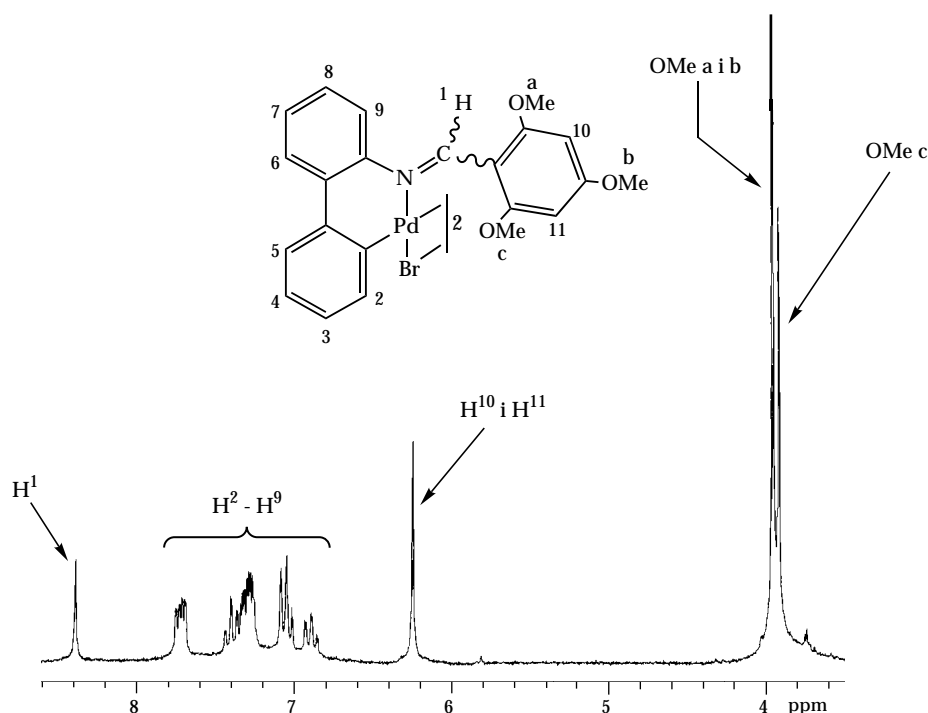


Als espectres d'infraroig, no s'observa una variació significativa de la banda de vibració de tensió de l'enllaç C=N respecte les imines lliures, d'acord amb la naturalesa exocíclica dels dímers preparats.¹³ En compostos endocíclics, aquesta banda es desplaça de l'ordre de 20 cm^{-1} a números d'ona més baixos.¹⁰

La interpretació dels espectres de RMN de ^1H dels dímers **2a-2c** és complicada, degut a que apareixen grups de senyals de diferents isòmers. D'acord amb les dades de la bibliografia, s'accepta que els dímers ciclopalladats d'imines amb pont halogen, quan es troben dissolts en dissolvents poc coordinadors, mantenen l'estructura dimèrica i la orientació *trans* dels lligands respecte el pont.¹³ Tot i així, els compostos **2** són dímers exocíclics, de manera que es poden presentar com tres isòmers geomètrics, segons les configuracions de les imines siguin (E,E), (E,Z) o (Z,Z). Aquests isòmers geomètrics poden prendre conformacions diferents, doncs el metal·locicle de sis baules no és pla, i la rotació al voltant l'enllaç $\text{C}_{\text{imínic}}-\text{C}_{\text{aromàtic}}$ pot estar limitada per motius estèrics.¹³

L'RMN de ^1H del compost **2a**, que es representa a la figura 3.4, és el més senzill, doncs mostra un grup de senyals estrets molt majoritari. Això indica que de tots els possibles isòmers geomètrics, n'hi ha un de molt més abundant, i que els moviments de flexió del metal·locicle i de rotació al voltant de l'enllaç $\text{C}_{\text{imínic}}-\text{C}_{\text{aromàtic}}$ són ràpids a temperatura ambient, fent equivalents els possibles confòrmers. Els senyals de la zona aromàtica experimenten una reorganització quant a desplaçaments químics i multiplicitats respecte la imina lliure, d'acord amb el caràcter ciclopalladat del compost.⁶⁹ Tot i així, no és possible fer-ne una assignació exhaustiva degut a que alguns senyals es solapen.

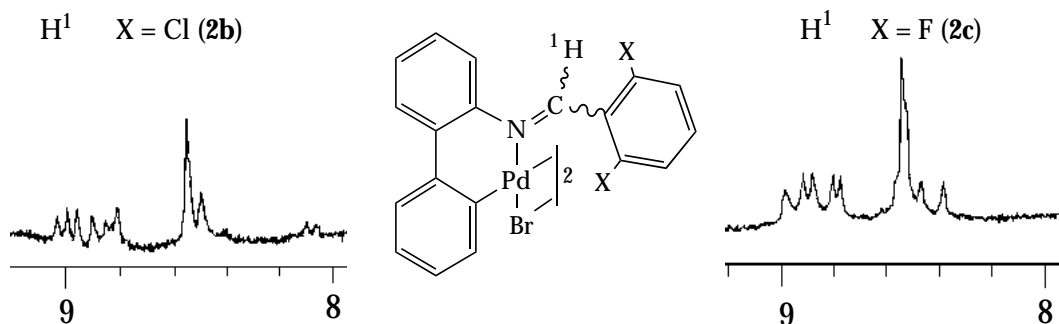
Figura 3.4.- ^1H RMN del compost **2a**.



El singlet de l'hidrogen metínic es desplaça 0,3 ppm a camps alts respecte la imina lliure, la qual cosa confirma que el dímer és exocíclic (els desplaçaments del protó metínic quan es tracta de compostos endocíclics són de l'ordre de 1 ppm, i a camps alts),¹¹ i indica que es tracta de l'isòmer en el que les dues imines es troben en forma E, doncs a la forma Z, el protó metínic es situaria molt a prop del pal·ladi, i es desplaçaria de manera important a camps baixos.¹⁰

Els espectres dels compostos **2b** i **2c** són molt més complicats. La regió compresa entre 8 i 9 ppm, on apareixen els senyals de protons metínics, és la més informativa. Els dos espectres presenten de l'ordre de 10 singlets en aquesta zona, fent patent l'existència en dissolució de molts dels possibles isòmers que s'han comentat anteriorment. Part dels senyals pertanyen a isòmers amb la imina en forma Z, doncs estan notablement desplaçats a camps baixos respecte les imines lliures.

Figura 3.5.- RMN de ^1H dels compostos **2b** i **2c** a la zona de protons metínics.

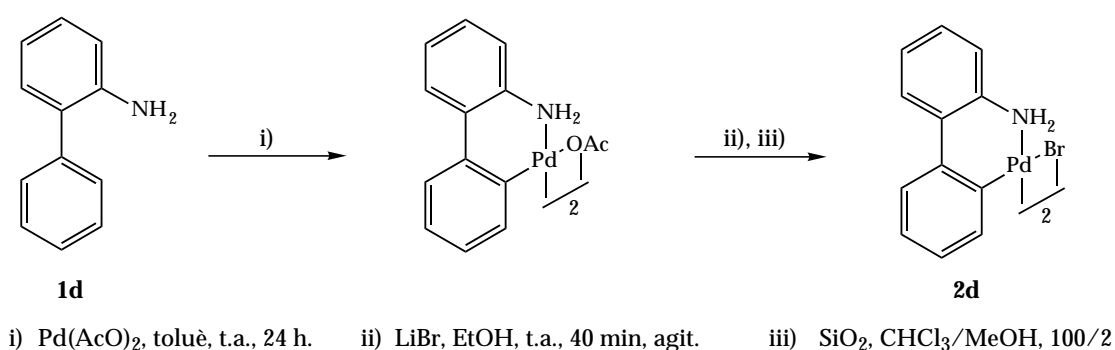


Per altra banda, cal observar que els senyals són amples en aquests espectres. Això indica que es donen equilibris conformationals lents a temperatura ambient, i/o que existeixen en dissolució

intercanvis d'unitats ciclometal·lades entre les molècules dels dímers, tal com s'observa en compostos ciclopal·ladats exocíclics derivats de la N-benziliden-(R)- α -metilbenzilamina.¹³

Ciclopal·ladació de la 2-fenilnilina.

La ciclopal·ladació de la 2-fenilnilina es duu a terme per reacció de l'amina amb acetat de pal·ladi(II) en proporció molar 1 a 1. D'aquesta manera s'obté el dímer ciclopal·ladat amb pont acetato, que es fa reaccionar després amb un excés de bromur de liti en etanol per obtenir el dímer ciclopal·ladat amb pont bromo, compost **2d**. Aquest es separa de la mescla de reacció per cromatografia en columna preparativa, i s'obté en un rendiment del 40%. El compost **2d** és un sòlid de color marró pàl·lid bastant insoluble en els dissolvents habituals.



En la caracterització d'aquest dímer ciclopal·ladat s'han fet servir les mateixes tècniques que en els altres compostos derivats de les imines. A l'espectre de masses s'observen el pic molecular i el de pèrdua d'un lligand bromo ($[M]^+$ i $[M-Br]^+$), així com els fragments de massa $[(M/2)+Pd]^+$ i $[(M/2)-Br]^+$. L'infraroig posa de manifest la coordinació de l'amina a l'àtom metàl·lic, per la modificació de les bandes de tensió N-H.

L'espectre de RMN de ¹H mostra un únic grup de senyals ben definits, que es relaciona amb el dímer amb configuració *trans*. L'assignació de la zona aromàtica resulta difícil, perquè hi ha solapaments entre alguns dels senyals. Els protons del grup NH₂ apareixen com un singlet ample, posant de manifest que la inversió del metal·locicle és prou ràpida a temperatura ambient com per fer-los equivalents. El desplaçament a camps baixos d'aquests protons respecte l'amina lliure, de gairebé 1 ppm, confirma la coordinació del grup NH₂ al metall.

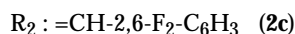
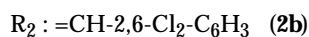
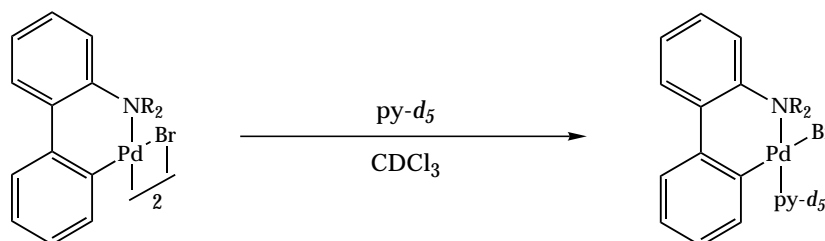
En general, per a tots els dímers ciclometal·lats, els senyals de protons aromàtics a camps més alts s'assignen als hidrogens situats en orto i en meta respecte el carboni metal·lat, que experimenten un desplaçament a camps alts per la proximitat del pal·ladi.¹³

3.3.- Reaccions dels dímers ciclopalladats amb piridina deuterada i trifenilfosfina.

Amb la finalitat de caracteritzar correctament els compostos ciclopalladats, es van realitzar reaccions amb piridina deuterada i trifenilfosfina.

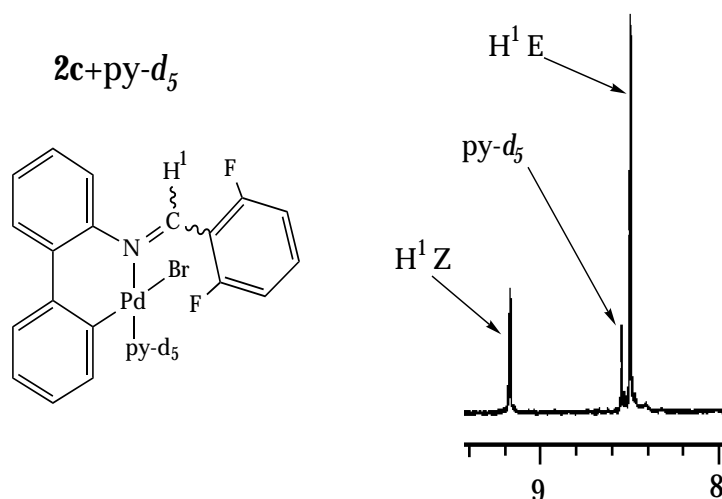
Reaccions amb piridina deuterada.

Les reaccions amb piridina deuterada es van dur a terme en tub de RMN, i es va enregistrar l'RMN de ^1H de les solucions resultants. Quan els dímers ciclopalladats es fan reaccionar amb un excés de piridina deuterada, donen lloc quasi instantàniament als monòmers de l'esquema, de color més clar i molt més solubles que els dímers de partida.



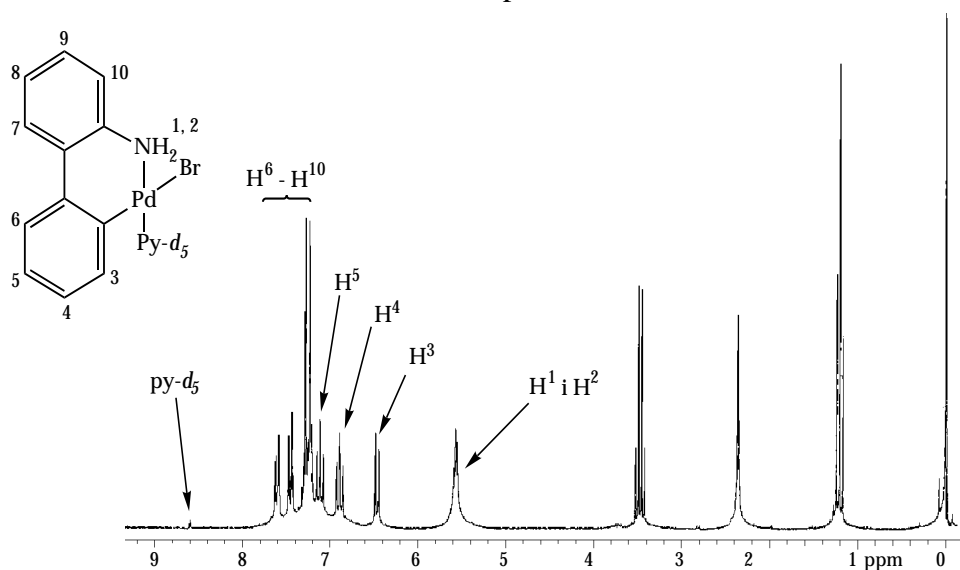
Com s'ha vist anteriorment, els espectres de RMN de ^1H dels dímers ciclopalladats **2b** i **2c** derivats de les imines són complicats, per la presència d'isòmers geomètrics i conformacionals. En canvi, els monòmers amb piridina deuterada presenten uns espectres més senzills. A la zona de protons metítics, entre 8,4 i 9,4 ppm, s'observen únicament dos singlets, indicant que els monòmers consten de dos isòmers geomètrics, el senyal a camps més alts, correspon a l'isòmer amb la imina en forma E, i el senyal a camps més baixos, a l'isòmer Z. Per altra banda, als espectres es produeix un estretament dels pics, que estaria d'acord amb un guany de mobilitat en el pas de dímers a monòmers que agilitzaria els diferents intercanvis que es donen en dissolució. La figura següent mostra l'espectre de la reacció de **2c** amb piridina deuterada a la zona de protons metítics.

Figura 3.6.- RMN de ^1H a 500 MHz de la reacció de **2c** amb piridina deuterada, a la zona de protons metítics.



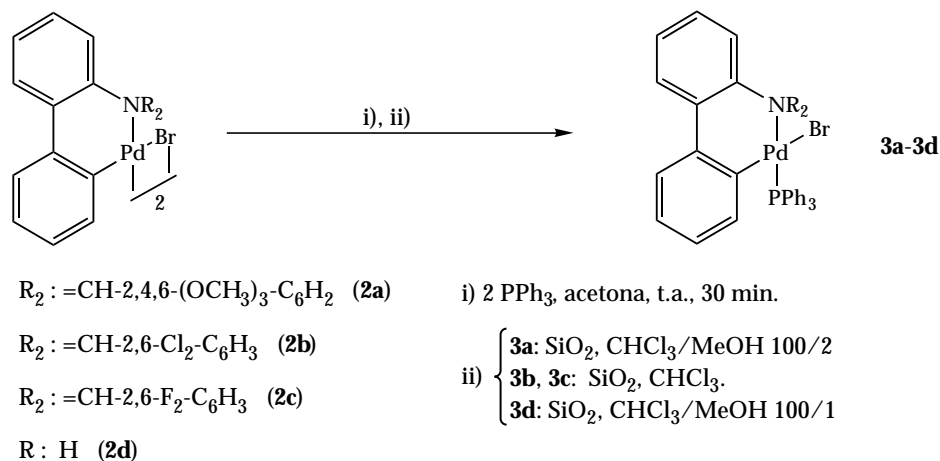
Per al dímer **2a**, que presenta un únic isòmer en el que les dues imines es troben en forma E, l'espectre de la reacció amb piridina deuterada es complica notablement. Apareixen tres singlets amples a la zona de protons metínics, dos situats a camps alts, que s'assignen a dos isòmers rotacionals del monòmer E, i un tercer desplaçat a camps baixos que correspon al monòmer Z, el que posa de manifest que la isomerització E→Z de la imina es dona també a les reaccions de trencament dels dímers per formar monòmers. Per al compost **2d**, derivat de la 2-fenilanilina, els protons en orto i en meta respecte el carboni metal·lat es desplacen a camps alts per efecte de l'anell aromàtic de la piridina, la qual cosa indica que aquesta es situa en *trans* respecte el nitrogen de l'amina.⁷⁰ Els hidrogens del grup NH₂ es presenten en forma d'un singlet ample, al igual que en el dímer, el que indica que la inversió del metal·locicle és ràpida.

Figura 3.7.- RMN de ¹H de la reacció de **2d** amb piridina deuterada.

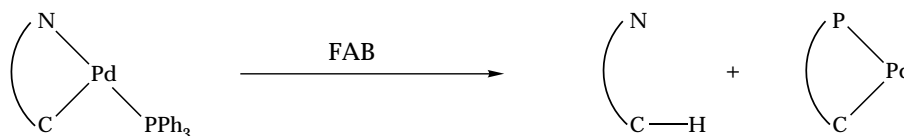


Reaccions amb trifenilfosfina.

Posteriorment es van preparar derivats mononuclears amb una molècula de trifenilfosfina per àtom de pal·ladi, compostos **3**, més solubles i més cristal·lins que els dímers. La reacció es va dur a terme com es mostra a l'esquema, i els productes es van purificar per cromatografia en columna flash, obtenint-se rendiments del 60 al 80%.



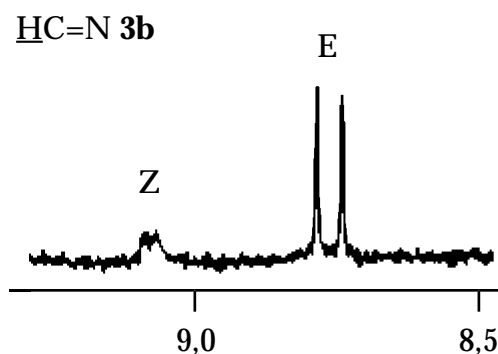
Aquests compostos es van caracteritzar de la manera habitual. Les anàlisis elementals i els espectres de masses (FAB positiu) estan d'acord amb la fórmula molecular proposada. En aquest cas, no s'observa el pic molecular, i el pic base és el de pèrdua del lligand bromo ($[\text{M-Br}]^+$). Cal destacar que a tots els espectres es repeteix un pic a 368. La seva massa correspon a la suma d'una molècula de trifenilfosfina i un àtom de pal·ladi, i s'assigna al compost ciclopalladat de la trifenilfosfina.⁶⁸ La presència d'aquest pic als espectres sembla indicar que, en les condicions del FAB, es produeixen reaccions d'intercanvi de lligand ciclometal·lat, com es mostra a l'esquema següent, doncs en tots els casos apareix també el pic amb la massa del lligand lliure, amb més o menys intensitat dependent del compost.



A l'espectre d'infraroig apareixen les bandes de la trifenilfosfina coordinada:⁷¹ les de vibració dels enllaços C-C dels anells aromàtics, entre 1480 i 1430, i les X-sensibles, que depenen de la massa dels substituents, a 1090, entre 705 i 690, i a 490 cm^{-1} . La forma de la banda entre 550 i 530 cm^{-1} és l'esperada per als compostos ciclometal·lats amb una molècula de trifenilfosfina per àtom de pal·ladi.⁷¹ Per als monòmers derivats de les imines, la banda de tensió de l'enllaç C=N no experimenta una variació significativa.

Els espectres de RMN de ^1H dels monòmers derivats de les imines, consten d'isòmers E i Z. La relació de quantitats d'aquests canvia respecte l'obtinguda per als dímers, confirmant que, també en aquest cas, la formació de monòmers va acompanyada de la isomerització E/Z de les imines ciclometal·lades. L'hidrogen metínic de l'isòmer E presenta una constant d'acoblament amb el fòsfor més gran que el Z, el que indica que en tots els casos la fosfina es troba en *trans* respecte el nitrogen imínic, com és habitual per a aquest tipus de compostos.^{13, 72} Igualment recolza aquesta proposta el desplaçament a camps alts dels hidrogens en orto i en meta respecte el carboni metal·lat.

Figura 3. 8.- RMN de ^1H del compost **3b** a la zona de protons metínics.



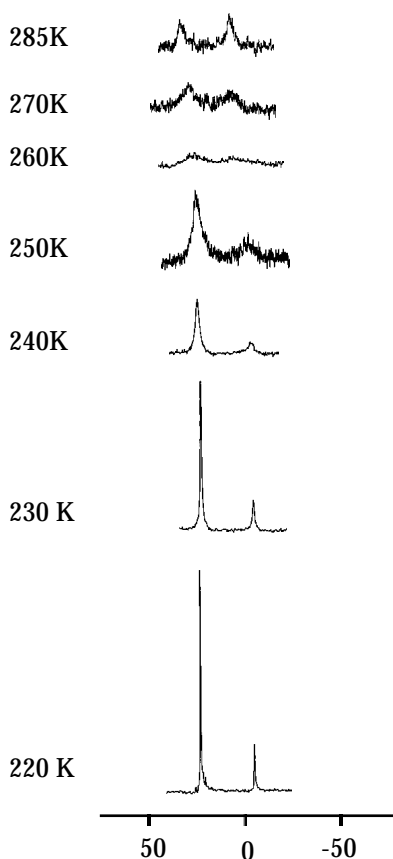
Per als compostos **3a** i **3c**, apareixen senyals d'isòmers rotacionals que no s'observen als monòmers amb piridina deuterada. Això està relacionat amb el major volum efectiu de la trifenilfosfina en front de la piridina, que dificulta els intercanvis conformacionals. De la mateixa manera, per al compost **3d**, derivat de la 2-fenilnilina, els hidrogens del grup NH_2 apareixen a desplaçaments químics diferents, al contrari del que s'observa a l'espectre del monòmer amb piridina deuterada, indicant que, en aquest cas, el moviment de flexió del metal·locicle és lent a temperatura ambient. Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts per Ryabov a l'estudi cinètic de la inversió de conformació del metal·locicle de sis membres de compostos mononuclears derivats de la 1-benzilpiridina de fórmula $[\text{Pd}\{1\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}\text{Cl}(\text{L})]$, en els que l' ΔG^\ddagger per al procés d'inversió depèn només de les característiques estèriques del lligand L, i augmenta amb el seu volum efectiu.⁷³

Per tal d'estudiar l'estabilitat de l'enllaç Pd-N, es van dur a terme reaccions dels dímers amb un excés de trifenilfosfina (4,5 mols de fosfina per mol de **2**) en dissolució de cloroform. Aquestes reaccions es van fer en tub d'RMN, i es van seguir per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 32,38 MHz. Per a la reacció amb el compost **2d** es van realitzar espectres a diferents temperatures dins l'interval de 220 a 309 K. Per a les dels compostos **2a-2c** se'n van obtenir a les temperatures extremes.

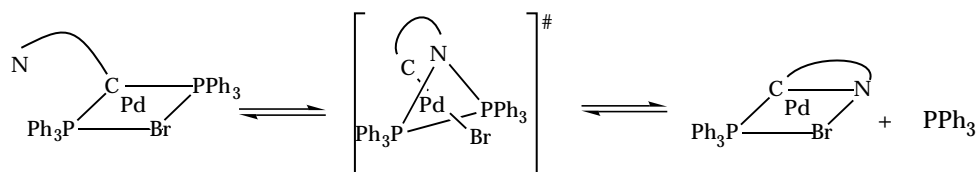
Per a la reacció amb el compost **2d**, a temperatura baixa s'observen dos senyals estrets, que pel seu desplaçament químic s'assignen, un, a 22,19 ppm, al compost amb dues molècules de trifenilfosfina per àtom de pal·ladi, en el que s'ha trencat el metal·locicle,^{10, 74} i l'altre, a -7,06 ppm, a l'excés de trifenilfosfina. En augmentar la temperatura, els dos senyals es van eixamplar i apropant fins que

pràcticament desapareixen, a 260 K. Quan es sobrepassa aquesta temperatura, es van separant uns altres dos senyals amples, un d'ells centrat a un desplaçament químic proper al de la trifenilfosfina lliure, i un altre a un desplaçament intermig entre els que corresponen per als compostos amb una i amb dues fosfines.

Figura 3.9.- RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable de la reacció de **2d** amb trifenilfosfina en proporció molar 1:4.



Aquests resultats estan d'acord amb l'existència en dissolució de l'equilibri que es representa a l'equació següent, consistent en un atac nucleofílic intramolecular del nitrogen de l'amina sobre el pal·ladi enllaçat a dues molècules de trifenilfosfina, amb sortida d'una d'aquestes.



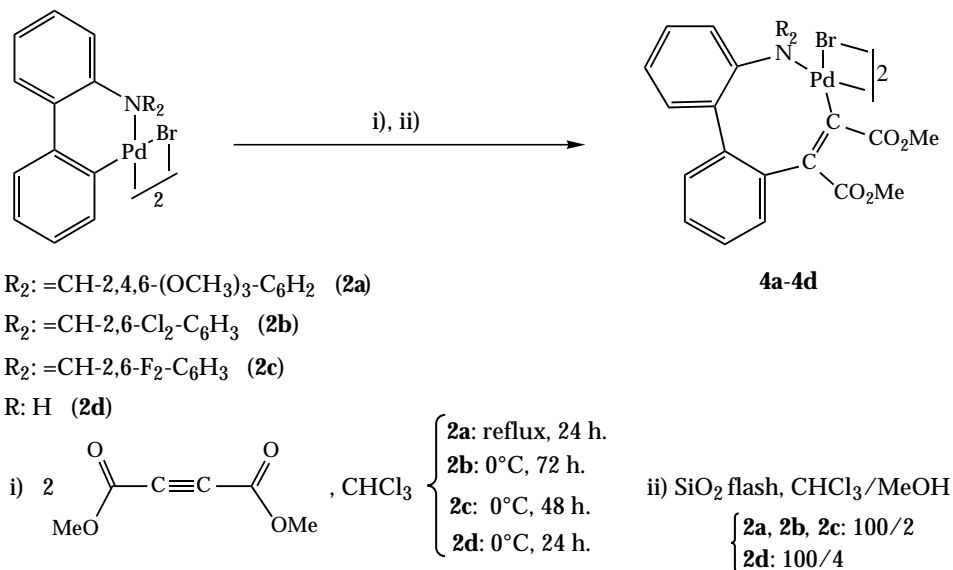
Per sobre de la temperatura de coalescència els senyals continuen sent amples. Juntament amb l'atac nucleofílic intramolecular vist anteriorment, l'intercanvi de lligand per un mecanisme associatiu de tipus $\text{S}_{\text{N}}2$, que és habitual en complexos plaquadrats de metalls de transició de configuració d^8 , podria ésser també causa de l'eixamplament dels senyals.⁷⁵

Per als compostos **2a-2c**, l'estudi no ha estat tan exhaustiu. L'acció de l'excés de trifenilfosfina sobre el compost **2a** no trenca el metal·locicle, doncs l'espectre, tant a alta com a baixa temperatura mostra només dos senyals estrets, un corresponent al compost amb una fosfina per pal·ladi, i l'altre a trifenilfosfina lliure. Als espectres de les reaccions amb els compostos **2b** i **2c**, apareixen senyals corresponents als monòmers amb una i dues molècules de PPh₃ per pal·ladi. La relació entre les dues espècies varia amb la temperatura i alguns dels senyals són amples, indicant que entre aquests composts es donen possiblement els mateixos equilibris observats anteriorment a la reacció amb el dímer **2d**.

Per al compost **2a**, el caràcter donador de densitat electrònica dels substituents metoxi del fenil situat al carboni metínic augmenta la basicitat del nitrogen imínic i reforça per tant l'enllaç Pd-N, fent que fins i tot en presència d'un excés de PPh₃ només es formi el compost amb una molècula de fosfina per àtom de pal·ladi i no es trenqui el metal·locicle. En els altres dos casos, coincidint amb l'ordre de basicitat del nitrogen, es produeix més o menys quantitat de l'espècie amb dues fosfines.

3.4.- Reactivitat dels dímers ciclopal·ladats amb butindiat de dimetil.

Per reacció dels dímers **2** amb butindiat de dimetil en proporció d'un mol d'alquí per mol de pal·ladi(II), s'obtenen els dímers **4a-4d**, amb metal·locicles de vuit baules, derivats de la monoinserció de l'alquí a l'enllaç Pd-C.



Les condicions de reacció s'han ajustat en cada cas per evitar la deposició de pal·ladi metàl·lic, i optimitzar el rendiment del derivat monoinsertit. El dissolvent ha estat en tots els casos el cloroform, doncs la utilització d'un dissolvent polar facilita les reaccions d'inserció.³ Així, la reacció amb el dímer **2a** s'ha dut a terme a reflux, i les dels dímers **2b-2d** s'han realitzat a 0 °C, variant en cada cas el temps de reacció, doncs a temperatura superior, s'observa en aquests casos la deposició de pal·ladi metàl·lic. Aquest fet podria estar relacionat amb la menor estabilitat dels corresponents

metal·locicles, doncs en el cas de les imines, en augmentar el caràcter donador de densitat electrònica dels substituents al fenil imínic, es redueix la deposició de pal·ladi metàl·lic.

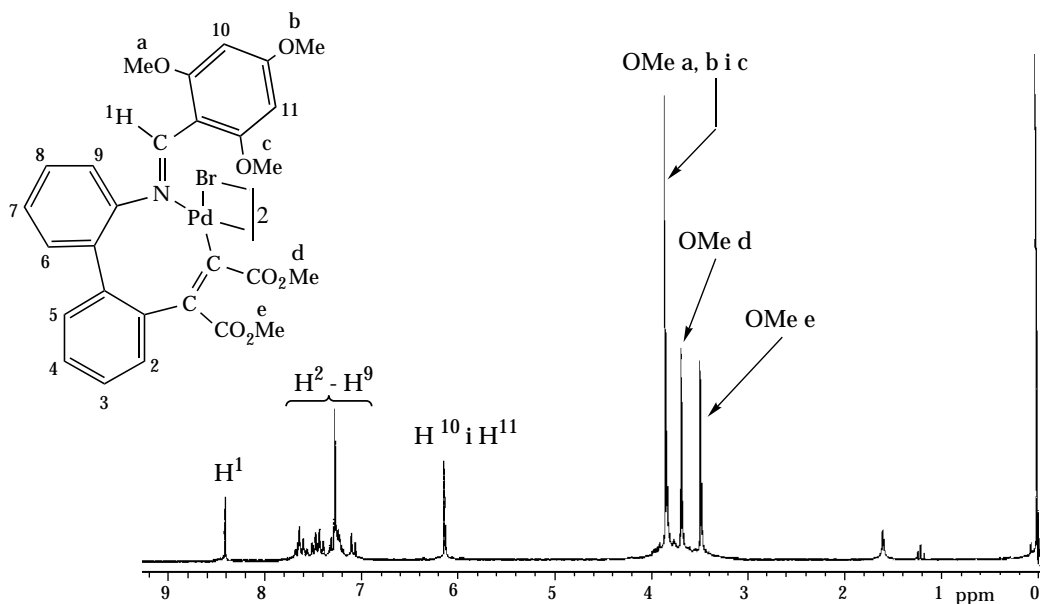
Els compostos **4** es purifiquen posteriorment per cromatografia flash, i s'obtenen en rendiments del 70 al 90%. Són sòlids de color groc o taronja, estables a l'aire i bastant solubles en els dissolvents més habituals.

La caracterització s'ha dut a terme mitjançant les mateixes tècniques que els anteriors. Les anàlisis elementals estan d'acord amb la fórmula proposada. Als espectres d'infraroig es poden observar, a més de la banda corresponent a la vibració de tensió de l'enllaç C=N, les bandes de tensió dels carbonils, al voltant de 1710 cm^{-1} , i les de tensió dels enllaços senzills C-O dels grups ester, al voltant de 1200 cm^{-1} .

Pel que fa als espectres de masses, els pics més intensos són els que corresponen al trencament del dímer amb pèrdua d'un grup metoxi de l'alquí inserit ($[(M/2)\text{-OMe}]^+$), o al trencament del dímer amb pèrdua del lligand bromo ($[(M/2)\text{-Br}]^+$), encara que a tots es pot observar el pic de massa $[M\text{-Br}]^+$, i als espectres dels compostos **4c** i **4d** es distingeix també el del dímer menys un grup metoxi de l'alquí inserit ($[M\text{-OMe}]^+$).

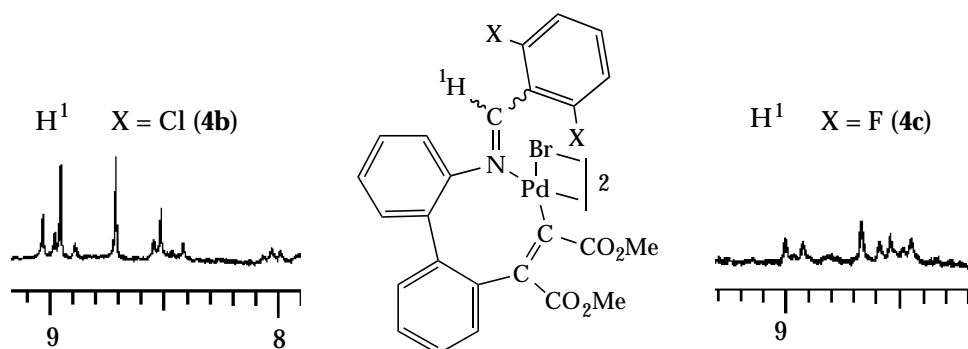
Al igual que els dímers ciclometal·lats de partida, els nous dímers monoinserits es poden presentar en forma de diferents isòmers geomètrics i conformacionals, fet que dificulta la interpretació dels espectres de RMN de ^1H . L'espectre que s'obté per al compost **4a** és el més senzill, doncs mostra un sol grup de senyals estrets, per la presència d'un únic isòmer en dissolució, el qual, pel desplaçament químic de l'hidrogen metínic, es pot assignar al dímer *trans*-(E,E). Apareixen dos singlets a 3,69 i a 3,49 ppm, que integren tres hidrògens cadascun, i corresponen als grups metoxi de l'alquí inserit, i un tercer, a 3,84 ppm, que integra nou protons, i que s'assigna als substituents metoxi del fenil imínic. Casualment, el metoxi en para apareix al mateix desplaçament químic que els metoxis en orto, els quals són equivalents per rotació. Els senyals dels protons aromàtics del grup bifenil es reparteixen per un interval més estret de l'espectre que en els dímers de partida, d'acord amb el fet que el metall produeix desviacions als desplaçaments químics dels protons aromàtics superiors a les que produeix l'alquí inserit.⁶⁹

Figura 3.10.- RMN de ^1H del compost **4a**.



Per als altres dímers inserits procedents de les imines, **4b** i **4c**, s'observen uns vuit singlets a la zona de protons metínics, que s'assignen a diferents conformers dels isòmers geomètrics (E,E), (E,Z) i (Z,Z). A més, els senyals són amples a l'espectre del compost **4c**, indicant que alguns moviments, com podrien ser el de flexió del metal·locicle o els de rotació d'alguns enllaços senzills, són lents a temperatura ambient, i/o que es dona un intercanvi d'unitats ciclometal·lades entre els dímers, tal com s'ha proposat en compostos ciclometal·lats anàlegs.¹³ Entre 3 i 4 ppm es situen els senyals dels grups metil de l'alquí inserit, en cada cas.

Figura 3.11.- RMN de ^1H dels compostos **4b** i **4c** a la zona de protons metínics.



A l'espectre del compost **4d**, els senyals són també amples, i no és possible distingir els hidrogens del grup NH_2 , degut possiblement a que es troben solapats amb els grups metoxi de l'alquí inserit.

3.6.- Reaccions dels dímers monoinserits amb piridina deuterada i trifenilfosfina.

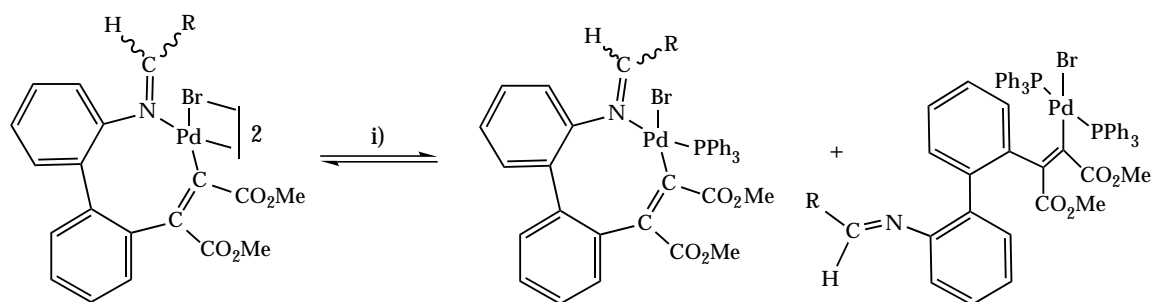
Al igual que en els compostos ciclometal·lats de partida, per tal de caracteritzar completament els dímers monoinserits, es van dur a terme reaccions amb piridina deuterada i amb trifenilfosfina.

Com en el cas anterior, inicialment es van realitzar reaccions amb un excés de piridina deuterada en tub de RMN, enregistrant l'espectre de RMN de ^1H de les solucions resultants. Aquests espectres no són informatius. Mostren en tots els casos senyals amples. A més, per als derivats de les imines apareixen senyals de l'aldehid lliure i del derivat de l'amina, indicant que es produeix la hidròlisi de l'enllaç $\text{C}=\text{N}$. S'observen també senyals de compostos minoritaris que es podrien assignar a productes organometàl·lics provinents de la reorganització del metal·locicle del monòmer.

Posteriorment, es van realitzar les reaccions amb trifenilfosfina en una relació molecular de 1 a 2. Quan aquestes es van dur a terme en acetona i a temperatura ambient, es va observar que les solucions grogues inicials adquirien una coloració vermella amb el temps, especialment en el cas del dímer inserit de la 2-fenilnilina. Els espectres de RMN de ^1H dels derivats de les imines indiquen que el monòmer inserit amb una fosfina per àtom de pal·ladi és el producte majoritari. Com en el cas de les reaccions amb piridina, s'observen també senyals del derivat de l'amina i d'aldehid lliure, indicant que també en aquest cas l'enllaç $\text{C}=\text{N}$ s'hidrolitza fàcilment. Els altres senyals, molt minoritaris, podrien correspondre a productes organometàl·lics procedents de la reorganització del metal·locicle del monòmer, que podrien ser els responsables del color vermell.

Donada la facilitat d'hidròlisi i de reorganització dels monòmers amb una fosfina, es van dur a terme les reaccions dels dímers monoinserits amb un excés trifenilfosfina, amb l'objectiu de preparar derivats amb dues molècules de fosfina per àtom de pal·ladi, d'aquesta manera, amb l'obertura del metal·locicle, s'evitarien les reorganitzacions que es produeixen als monòmers amb una fosfina, i s'estabilitzaria l'enllaç $\text{C}=\text{N}$ en front de la hidròlisi. Aquestes reaccions es van realitzar en THF anhidre i a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Les reaccions amb **4a** i **4b** van donar mescles dels derivats amb una i amb dues fosfines (compostos **5** i **6**, en proporció 1 a 2 i 1 a 12, respectivament). En canvi, la reacció amb **4c** va donar només el compost **6c**. Aquests resultats estan d'acord amb la diferent estabilitat de l'enllaç $\text{Pd}-\text{N}$ als dímers inserits.



R = 2,4,6-(OCH₃)₃-C₆H₂ (**4a**)

5a

6a

R = 2,6-Cl₂-C₆H₃ (**4b**)

5b

6b

R = 2,6-F₂-C₆H₃ (**4c**)

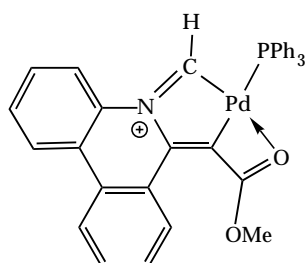
6c

i) 4 PPh₃, THF, 0°C { **4a**: 24 h.
4b, **4c**: 6h.

La caracterització dels compostos es va dur a terme de la manera habitual. Les mescles no es van separar per cromatografia per evitar la hidròlisi dels monòmers **5** i **6**, sino que es van caracteritzar directament pels seus espectres d'infraroig, RMN de ¹H i de ³¹P{¹H}, i FAB positiu. Per al compost **6c** es van realitzar, a més, anàlisis elementals de C, H, i N, les quals estan d'acord amb la fórmula proposada.

Als espectres d'infraroig es poden observar en tots els casos les bandes corresponents a la vibració de tensió del doble enllaç C=N, als grups ester de l'alquí inserit, i a les molècules de fosfina coordinades.

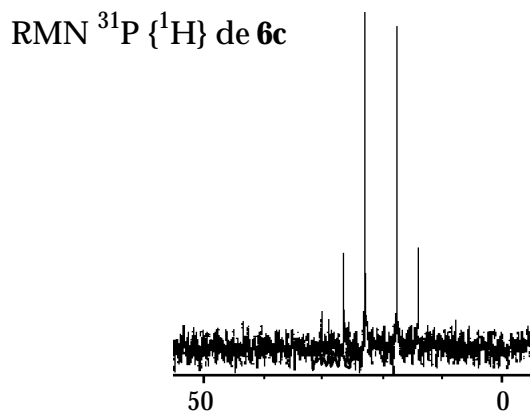
Quant al FAB positiu, als espectres de les mescles s'observen pics procedents dels dos compostos per pèrdua de fosfina o bromur, i només un pic molecular, el del monòmer **6a**, amb dues fosfines per pal·ladi. A més a més, hi ha un pic comú a tots els espectres, de massa 630, que es podria assignar a un fragment mononuclear amb una molècula de trifenilfosfina, que ha perdut el bromur, el fenil imínic i un dels grups ester de l'alquí inserit, i al que s'assigna temptativament l'estructura següent:



Els espectres de RMN es van dur a terme en dissolució de benzè deuterat, per evitar la hidròlisi. A l'RMN de ³¹P, els compostos amb dues fosfines apareixen com un quartet AB, la qual cosa indica

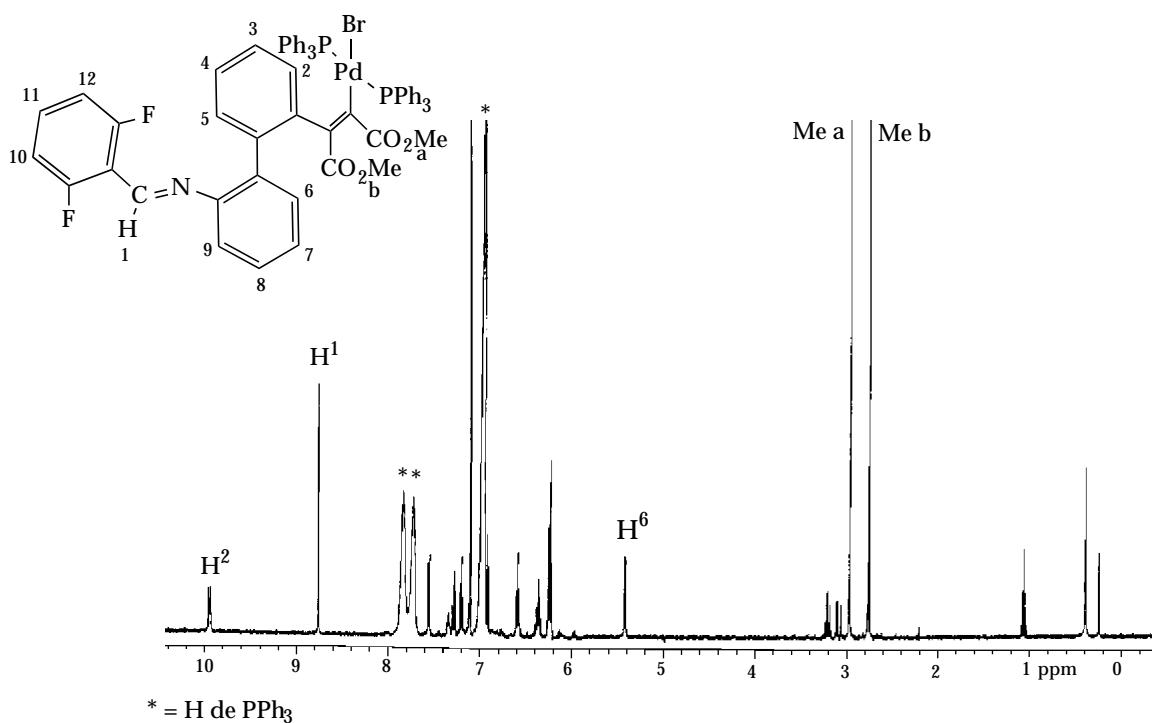
que els dos àtoms de fòsfor, tot i que adopten una disposició *trans* a la molècula, no són equivalents. Quan hi ha mescles, també s'observa el singlet del compost amb una fosfina.

Figura 3.12.- RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compost **6c**.

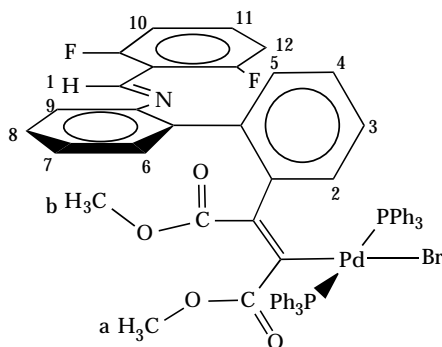


Per tal d'analitzar l'estructura dels compostos amb dues fosfines, s'han realitzat espectres de RMN de ^1H a 500 MHz, i experiments de dues dimensions (COSY- $^1\text{H}^1\text{H}$ i ROESY- $^1\text{H}^1\text{H}$). Els espectres del compost **6c** es poden interpretar més fàcilment, per tractar-se d'un producte pur.

Figura 3.13.- RMN de ^1H a 500 MHz del compost **6c**.



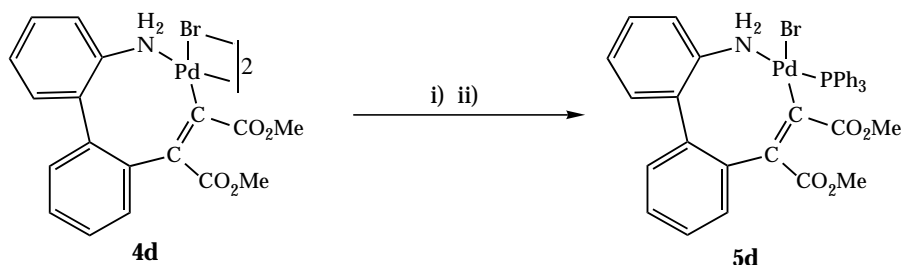
En ells, l'hidrogen metínic apareix com un singlet. Presenten dos senyals de protons aromàtics del grup bifenil a desplaçaments químics molt poc habituals, un doblet ample a 9,95 ppm, i un doblet a 5,44 ppm. A partir de les dades dels espectres de dues dimensions es pot proposar la disposició espacial de la figura. Així, el senyal a 9,95 ppm es pot assignar a l'hidrogen 2, que estaria molt desplaçat a camps baixos per la proximitat de l'àtom metàl·lic, degut a que presenta acoblament dipolar amb els hidrogens de la trifenilfosfina a l'espectre ROESY.



L'altre senyal, a 5,44 ppm, correspondria a l'hidrogen 6, que es troba molt a prop del carbonil del grup ester. A partir d'aquests dos senyals, l'espectre COSY permet assignar tots els altres protons aromàtics, i les dades del ROESY suggereixen la disposició espacial que es proposa. Així, el fet que aquest espectre mostri senyals d'acoblament dipolar entre els hidrògens 8 i 9 i el protó metínic, indica que la imina es troba en forma E. El metil a camps més baixos s'acobla a distància amb els protons aromàtics de les fosfines, de manera que es pot pensar que és el que està més a prop del pal·ladi, el metil a. A més, donat que s'observen acoblaments a l'espectre ROESY entre el senyal de metil b de l'alquí inserit (situat a camps més alts), i els hidrògens 1 (metínic), 8 i 9, es pot proposar que els dos anells del grup bifenil estan situats perpendicularment.

Als espectres de la mescla 1 : 2 de compostos **5a** i **6a**, el producte amb dues fosfines dóna una distribució de senyals molt similar a la del compost **6c**, i es poden diferenciar els pics del producte amb una fosfina. L'hidrogen metínic apareix com un doblet a 10,69 ppm, amb una constant d'acoblament amb el fósfor petita, el que indica que es tracta de l'isòmer amb la imina en forma Z. Els espectres de la mescla 1 : 12 dels compostos **5b** i **6b** mostren molt majoritàriament els senyals per al **6b**, en una distribució molt semblant a **6c**. Per al producte amb una fosfina, els senyals són molt poc intensos, però es pot apreciar que es tracta també en aquest cas de l'isòmer amb la imina en forma Z.

En el cas del dímer inserit de la 2-fenilnilina, va ser possible preparar el derivat amb una molècula de trifenilfosfina per àtom de pal·ladi, segons el següent esquema de reacció.

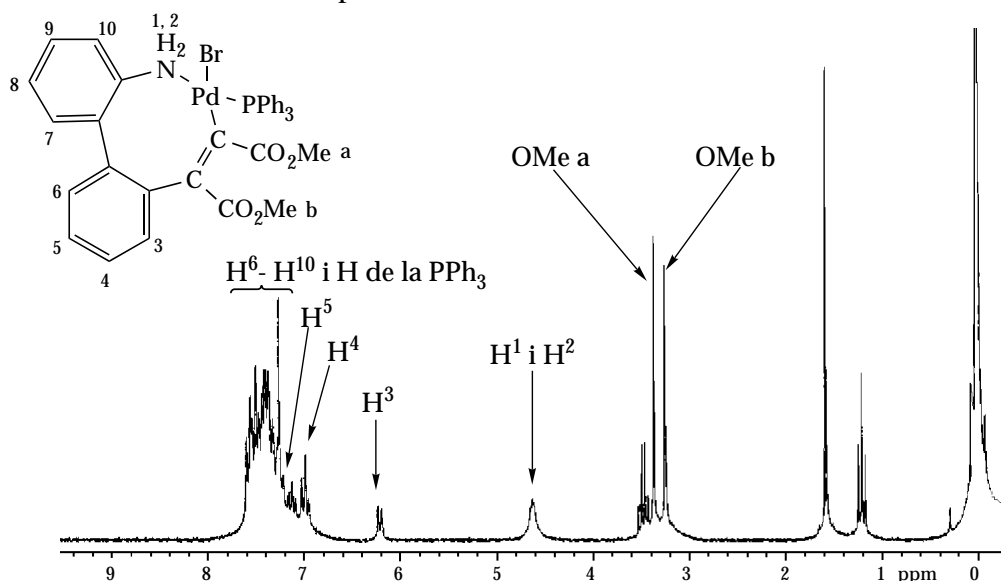


i) 2 PPh₃, CHCl₃, -10°C, 4h.

ii) SiO₂, CHCl₃/MeOH, 100/2

El compost **5d** es va caracteritzar mitjançant les tècniques habituals. Les anàlisis elementals, l'espectre d'infraroig estan d'acord amb la fórmula que es proposa, així com el FAB positiu, en el que s'observa el pic de pèrdua d'un metoxi ([M-OMe]⁺), el de pèrdua de brom ([M-Br]⁺) i el de pèrdua de brom i trifenilfosfina ([M-Br-PPh₃]⁺). En aquest cas apareix també el pic de massa 368, que assignem al compost ciclopal·ladat de la trifenilfosfina ([PdC₆H₄PPh₂]⁺). A l'RMN de ¹H, els hidrògens del grup amino donen un únic senyal, indicant que els canvis conformacionals del metal·locicle són ràpids.

Figura 3.14.- RMN de ¹H del compost **5d**.



3.6.- Estudi de les estructures cristal·lines dels compostos **3a** i **3d**.

Durant la realització d'aquest treball, es van obtenir monocristalls dels compostos **3a** i **3d** adequats per a dur a terme la seva caracterització estructural. A les figures següents es mostren les estructures moleculars amb la numeració dels àtoms i les distàncies i angles d'enllaç més significatius. En els dos casos es confirma l'estructura proposada a partir de les dades de RMN. Així, es confirma la situació de la trifenilfosfina, en *cis* respecte el carboni metal·lat en els dos casos.

Per al compost **3a** es pot comprobar la naturalesa exocíclica del metal·locicle, així com la configuració E de la imina.

L'entorn geomètric del pal·ladi és pràcticament plaquadrat en el cas de l'amina, les desviacions són: Pd, -0,005 Å; Br, 0,013 Å; P, -0,011 Å; N, -0,014 Å i C(12), 0,017 Å. Per la imina s'observa una distorsió tetraèdrica, amb desviacions del pla: Pd, -0,042 Å; Br, -0,096 Å; P, 0,120 Å; N, 0,144 Å i C(1), -0,127 Å, relacionada amb la situació estèrica més desfavorable. El metal·locicle presenta una estructura molt similar en els dos compostos, en la que quatre àtoms formen un pla, del qual es desvien el pal·ladi i el carboni metal·lat (compost **3a**: Pd, 1,743 Å; N, 0,004 Å; C(1), 0,732 Å; C(6), -0,003 Å; C(7), 0,007 i C(12), -0,007 Å; compost **3d**: Pd, -1,683 Å; N, 0,000 Å; C(1), 0,000 Å; C(6), -0,000 Å; C(7), 0,000 i C(12), -0,707 Å). En el cas de la imina, el pal·ladi està també fora del pla format per l'enllaç C=N i els carbonis 12 i 14 (Pd, 0,399 Å; N, -0,016 Å; C(12), 0,023 Å; C(13), -0,033 Å i C(14), 0,026). Les distàncies i angles d'enllaç són similars a les que s'obtenen per compostos relacionats.

Figura 3.15.- Estructura molecular del compost **3a** (s'ha omès la numeració d'alguns dels carbonis dels anells aromàtics de la trifenilfosfina, per claredat).

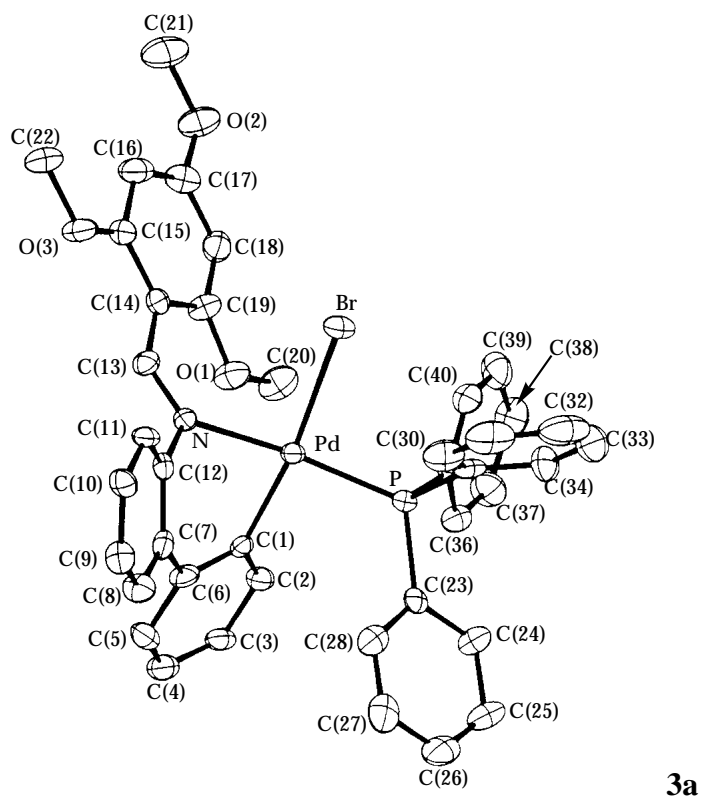
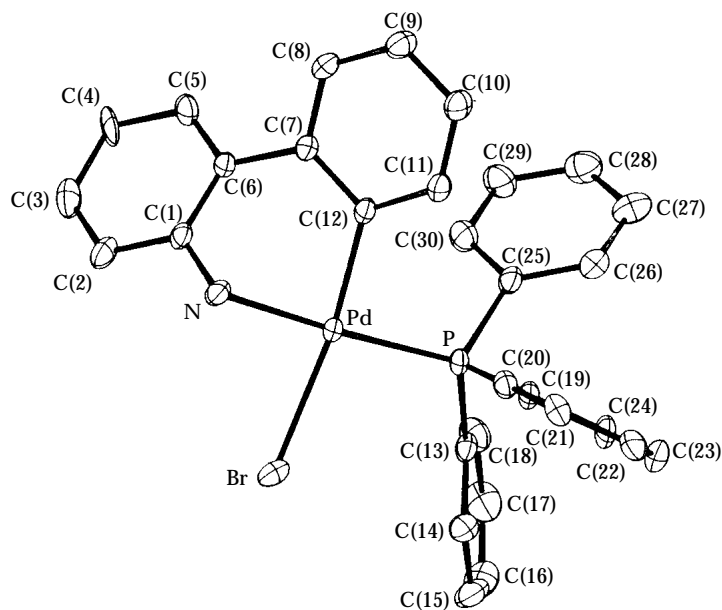


Figura 3.16.- Estructura molecular del compost **3d**.

**3d**

Distàncies i angles d'enllaç seleccionats (les desviacions estàndar s'indiquen entre parèntesis):

Distàncies d'enllaç (Å):

Compost 3a:

Pd–N = 2,100(6)
 Pd–C(1) = 2,024(8)
 Pd–P = 2,239(2)
 Pd–Br = 1,5094(11)

Compost 3d:

Pd–N = 2,101(2)
 Pd–C(12) = 2,032(2)
 Pd–P = 2,2580(7)
 Pd–Br = 1,5399(7)

Angles d'enllaç (°):

Compost 3a:

C(1)–Pd–N = 83,1(3)
 C(1)–Pd–P = 94,4(2)
 N–Pd–Br = 89,8(2)
 P–Pd–Br = 93,31(6)
 N–Pd–P = 170,3(2)
 C(1)–Pd–Br = 171,7(2)

Compost 3d:

C(12)–Pd–N = 84,05(9)
 C(12)–Pd–P = 92,69(7)
 N–Pd–Br = 87,48(6)
 P–Pd–Br = 95,79(3)
 N–Pd–P = 176,71(6)
 C(12)–Pd–Br = 171,46(6)

4) PART EXPERIMENTAL

Els dissolvents emprats han estat assecats i destil·lats seguint els mètodes habituals. La 2-fenilnilina, els aldehids (2,4,6-trimetoxibenzaldehyd, 2,6-diclorobenzaldehyd i 2,6-difluorobenzaldehyd), la trifenilfosfina, el bromur de liti, l'acetat de pal·ladi(II) i el butindiat de dimetil són comercials i s'han utilitzat sense purificació prèvia. Per a les cromatografies en columna preparativa s'ha fet servir gel de sílice 60 de 70 - 230 mesh; per a les realitzades a pressió, hom ha utilitzat sílica flash de 230 - 400 mesh.

Les anàlisis elementals de carboni, hidrogen i nitrogen s'han realitzat en els microanalitzadors Carlo Erba model 1106 i Eager 1108.

Els espectres d'infraroig s'han dut a terme en estat sòlid, en un espectrofotòmetre Nicolet 520-FTIR, fent servir bromur de potassi com a medi dispersant.

Els espectres de ressonància magnètica nuclear de ^1H s'han realitzat en dissolució de cloroform o benzè deuterats, en els espectrofotòmetres Varian Gemini-200, Bruker DRX-250 i Varian VXR-500, i s'han referenciat respecte el tetrametilsilà. Els de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ s'han enregistrat en els espectrofotòmetres Bruker WP-80SY, Bruker DRX-250 i Varian Unity-300, s'han referenciat respecte el trimetilfosfit ($\delta = 140,18$ ppm), i s'han dut a terme en benzè deuterat o en cloroform.

Els espectres de masses, per als quals s'ha utilitzat la tècnica FAB, s'han realitzat en un espectròmetre de Fisons Instruments, model VG-Quattro, de canó de cesi, amb detector de triple quadrupol. La matriu que s'ha fet servir ha estat l'alcohol 3-nitrobenzàlic (NBA). S'han detectat els fragments de càrrega positiva.

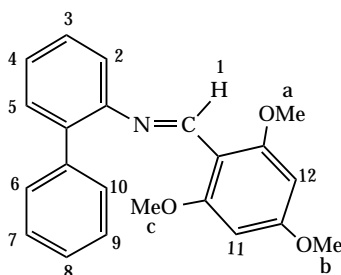
La resolució de l'estructura cristal·lina l'han dut a terme els doctors Xavier Solans i Mercè Font-Bardía, del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universitat de Barcelona.

4.1.- Preparació de les imines 1a, 1b i 1c.

En un erlenmeyer esmeril·lat de 100 ml es fan reaccionar 20 mmol (3,850 g) de 2-fenilnilina amb 20 mmol de l'aldehid corresponent, a reflux d'etanol, durant 4h. Es destil·la el dissolvent al rotavapor, i el residu que s'obté es recristal·litza en calent d'una solució d'etanol i cloroform, d'on precipiten les imines pures, de color groc pàl·lid, en rendiments del 45 al 65%.

- Caracterització:

1a:

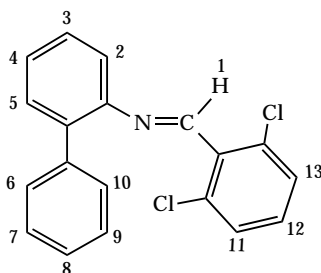


IR (KBr, cm^{-1}): 1606 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 8,72 s (1H, H¹); 7,60 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,5$ Hz (2H, H⁶ i H¹⁰); 7,45 - 7,07 (7H, H²-H⁵ i H⁷-H⁹); 6,10 s (2H, H¹¹ i H¹²); 3,84 s (3H, OMe b); 3,77 s (6H, OMe a i c).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 348 ([M+H]⁺); 332 ([M-Me]⁺).

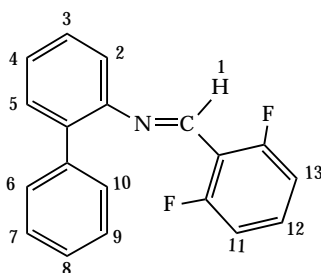
1b:



IR (KBr, cm^{-1}): 1635 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 8,67 s (1H, H¹); 7,50 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,5$ Hz (2H, H⁶ i H¹⁰); 7,44 - 7,12 (10H, H²-H⁵, H⁷-H⁹ i H¹¹-H¹³).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 326 ([M+H]⁺); 290 ([M-Cl]⁺).

1c:

IR (KBr, cm^{-1}): 1634 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 8,63 s (1H, H¹); 7,54 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,5$ Hz (2H, H⁶ i H¹⁰); 7,40 - 7,07 (8H; H²-H⁵, H⁷-H⁹ i H¹²); 6,92 t $^3J_{\text{F-H}} \approx ^3J_{\text{H-H}} \approx 8,5$ Hz (2H, H¹¹ i H¹³).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 294 ([M+H]⁺); 293 ([M]⁺).

4.2.- Preparació dels compostos 2a, 2b, 2c i 2d.

2a: Es fan reaccionar, en cloroform, sota nitrogen, durant 24 h, a temperatura ambient, 0,500 g (2,23 mmol) d'acetat de pal·ladi(II) amb 0,774 g (2,23 mmol) de la imina **1a** en un matràs Schlenck rodó de 250 ml. Es destil·la el dissolvent a la línia i s'afegeixen al matràs de reacció un excés de bromur de liti (4,46 mmol, 0,387 g) i 30 ml d'etanol. S'agita vigorosament la mescla durant 40 minuts, i precipita un sòlid de color groc marronós que es filtra i s'elueix amb cloroform per una columna de sílica. La primera banda acolorida es concentra a sequedat al rotavapor, i el sòlid groc llimona que en resulta, que és el compost **2a**, s'arrossega amb etanol, es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 45%.

2b: En un matràs Schlenck rodó de 250 ml es fan reaccionar, sota atmosfera de nitrogen, en àcid acètic, a 60°C, durant dues hores, 1,000 g d'acetat de pal·ladi(II) (4,48 mmol) i 1,452 g (4,48 mmol) de la imina **1b**. Després d'eliminar el dissolvent a la línia, s'afegeixen al matràs de reacció 0,774 g (8,91 mmol) de bromur de liti i 30 ml d'etanol, i s'agita la mescla vigorosament a temperatura ambient durant 40 minuts. El sòlid de color groc verdós que precipita, es filtra i s'elueix amb cloroform per una columna de sílica flash sota pressió de nitrogen. El dissolvent de la primera banda acolorida es destil·la al rotavapor, i el sòlid groc que en resulta, que és el compost **2b**, s'arrossega amb etanol, es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 40%.

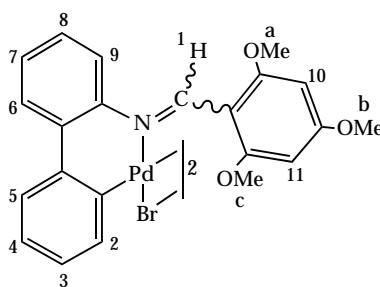
2c: En un erlenmeyer esmeril·lat de 100 ml es fan reaccionar, a reflux d'àcid acètic, 1,000 g (4,48 mmol) d'acetat de pal·ladi(II) amb 1,306 g (4,48 mmol) de la imina **1c** durant 45 minuts. Es destil·la el dissolvent al rotavapor i s'afegeixen al matràs de reacció un excés de bromur de liti (8,96 mmol, 0,774 g) i 30 ml d'etanol. S'agita vigorosament la mescla durant 40 minuts a temperatura ambient, i precipita un sòlid de color marronós que s'elueix amb cloroform per una columna de sílica flash

sota pressió de nitrogen. Les dues primeres bandes fosques es concentren a sequedat al rotavapor, i el sòlid marró que en resulta, que és el compost **2c**, s'arrossega amb etanol, es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 50%.

2d: En un matràs matràs Schlenck rodó de 250 ml es prepara una suspensió de 0,500 g (2,23 mmol) d'acetat de pal·ladi(II) i 0,754 g (4,46 mmol) de 2-fenilaniolina en 50 ml de toluè, i es manté en agitació, sota nitrogen i a temperatura ambient durant 24 h. Es destil·la el dissolvent de la mescla resultant a la línia, i el residu es fa reaccionar amb un excés de bromur de liti (0,387 g, 4,46 mmol), en etanol, a temperatura ambient, durant 40 minuts amb agitació vigorosa. La dissolució de color marró fosc que s'obté es concentra a sequedat a la línia, i el residu s'elueix per una columna de sílica amb una solució de cloroform i metanol 100/2 en volum. S'elimina al rotavapor el dissolvent de la segona banda fortament acolorida, i el sòlid marró clar que en resulta, que és el compost **2d**, s'arrossega amb dietilèter, es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 54%.

- Caracterització:

2a:



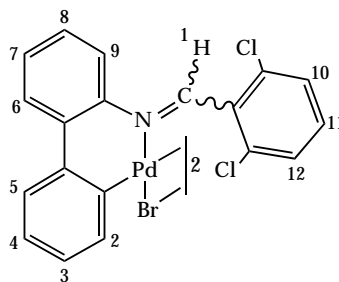
IR (KBr, cm^{-1}): 1600 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: (E,E) molt més abundant que (E,Z) i (Z,Z) (relació aproximada 10:1); senyals de l'isòmer (E,E): 8,40 s (H^1); 7,8 - 6,8 (H^2 - H^9); 6,25 s (H^{10} i H^{11}); 3,95 s (OMe a i c); 3,91 s (OMe b).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 1066 ($[\text{M}]^+$); 985 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$).

Anàlisi elemental de C, H i N: %C teòric: 49,60 (trobat: 48,5); %H teòric: 3,78 (trobat: 3,7); %N teòric: 2,63 (trobat: 2,5).

2b:



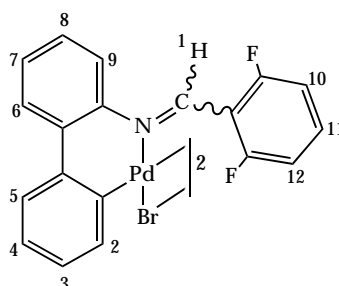
IR (KBr, cm^{-1}): 1629 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: (E,E), (E,Z) i (Z,Z) es troben en proporcions semblants (s'observen senyals de diferents conòrmers de cadascun): 9,05 - 8,47, 8 singlets amples (H^1); 7,80 - 6,35 senyals amples ($\text{H}^2\text{-H}^{12}$).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 1024 ($[\text{M}]^+$); 943 ($[\text{M-Br}]^+$); 660 ($[(\text{M}/2)+\text{NBA}]^+$); 618 ($[(\text{M}/2)+\text{Pd}]^+$).

Anàlisi elemental de C, H i N: %C teòric: 44,61 (trobat: 45,2); %H teòric: 2,36 (trobat: 2,5); %N teòric: 2,74 (trobat: 2,7).

2c:



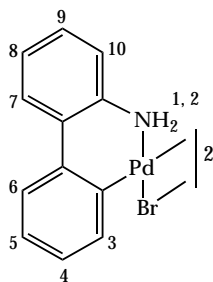
IR (KBr, cm^{-1}): 1631 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: proporcions semblants de (E,E), (E,Z) i (Z,Z) (s'observen senyals de diferents conòrmers de cadascun): 9,00 - 8,37, 6 singlets amples (H^1); 7,80 - 6,40 senyals amples ($\text{H}^2\text{-H}^{12}$).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 958 ($[\text{M}]^+$); 877 ($[\text{M-Br}]^+$); 399 ($[(\text{M}/2)\text{-Br}]^+$); 584 ($[(\text{M}/2)+\text{Pd}]^+$).

Anàlisi elemental de C, H i N: %C teòric: 47,68 (trobat: 46,8); %H teòric: 2,53 (trobat: 2,6); %N teòric: 2,93 (trobat: 2,8).

2d:



IR (KBr, cm^{-1}): 3250; 3218 (N-H st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 7,60 - 6,85 (8H, $\text{H}^3\text{-H}^{10}$); 4,67 s ample (2H, H^1 i H^2).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 710 ($[\text{M}]^+$); 631 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$); 460 ($[(\text{M}/2)+\text{Pd}]^+$).

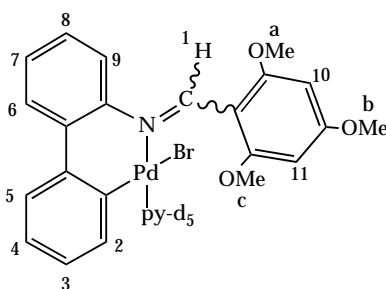
Anàlisis elementals de C, H i N ($2\text{d} \cdot 0,58$ dietildietilèter): %C teòric: 42,03 (trobat: 42,6); %H teòric: 3,46 (trobat: 3,5); %N teòric: 3,72 (trobat: 3,7).

4.3.- Reaccions amb piridina deuterada.

20 mg de cada dímer **2** es dissolen en 0,7 ml de cloroform deuterat, es disposen en un tub de RMN i se'ls hi afegeix un excés (0,06 ml) de piridina deuterada. En tots els casos es produeix una decoloració quasi instantània que ens indica la transformació quantitativa dels dímers ciclotmetal·lats en els corresponents monòmers $[\text{Pd}(\text{C-N})\text{Br}(\text{py-}d_5)]$.

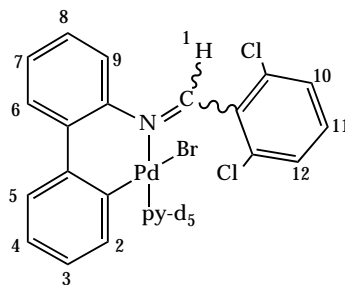
- Caracterització:

2a+ $\text{py-}d_5$:



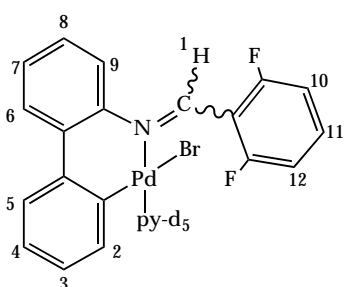
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: dos rotàmers de E, un més abundant que l'altre (relació aproximada 10:7), i Z en proporció semblant al rotàmer E minoritari: 9,10 s (H^1 , Z); 8,58 s ample (H^1 , rotàmer $\text{E}_{\text{majoritari}}$); 8,47 senyal ample (rotàmer $\text{E}_{\text{minoritari}}$); 8,00 - 6,40 ($\text{H}^2\text{-H}^9$); 6,20 i 5,91 singlets amples, i 5,85 s (H^{10} i H^{11}); 4,20 - 3,20, 5 singlets (OMe a, b i c).

2b+ $\text{py-}d_5$:



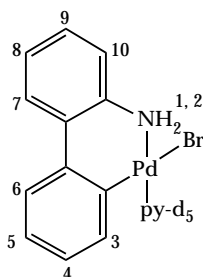
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: Z més abundant que E (relació aproximada 2:1): 9,21 s (H^1 , Z); 8,60 s (H^1 , E); 7,75 - 6,72 (H^3 - H^{12}); 6,41 - 6,30 (H^2).

2c+py- d_5 :



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: E i Z en proporcions semblants: 9,22 s (H^1 , Z); 8,57 s (H^1 , E); 7,8 - 6,7 (H^3 - H^9 i H^{11}); 6,55 d $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 7,5$ Hz (H^2 , E); 6,39 d $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 7,5$ Hz (H^2 , Z).

2d+py- d_5 :



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 7,57 - 7,15 (5H, H^6 - H^{10}); 7,06 t $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 7,5$ Hz (1H, H^5); 6,84 t $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 8$ Hz (1H, H^4); 6,43 d $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 8$ Hz (1H, H^3); 5,90 s ample (2H, H^1 i H^2).

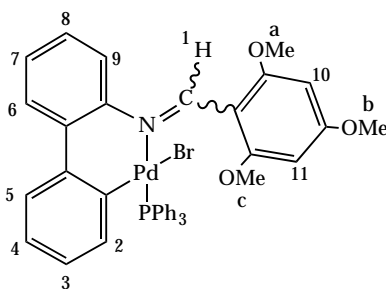
4.4.- Preparació dels compostos **3a**, **3b**, **3c** i **3d**.

En un erlenmeyer esmeril·lat de 100 ml es fan reaccionar 0,100 mmol de cada dímer **2** amb 0,200 mmol de trifenilfosfina, en acetona, a temperatura ambient, durant 30 minuts. Les solucions grogues

resultants, es concentren a sequedat al rotavapor, i els residus que s'obtenen es purifiquen per cromatografia flash. Els compostos **3b** i **3c** s'elueixen amb cloroform, i es troben a les dues primeres bandes grogues; per al **3a** es fa servir una solució de cloroform i metanol (100/2), i per al **3d**, cloroform/metanol (100/1), i es troben a la única banda groga que s'observa a la columna. Els compostos **3**, de color groc pàl·lid, que resulten d'eliminar al rotavapor el dissolvent d'aquestes bandes, s'arrossegueu amb dietilèter, es filtren i s'assequen al buit. Els rendiments són del 60 al 80%.

- Caracterització:

3a:



IR (KBr, cm^{-1}): 1607 (C=N st)

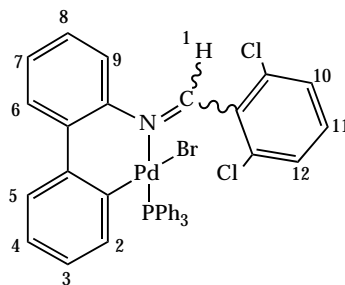
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: dos rotàmers de E, un més abundant que l'altre (relació aproximada 4:1) i dos de Z (relació aproximada 3:1), el més abundant dels quals es troba en proporció semblant al minoritari de E: 9,07 d $^4\text{J}_{\text{H-P}} \approx 5,0$ Hz (H^1 , rotàmer $\text{Z}_{\text{majoritari}}$); 9,00 d $^4\text{J}_{\text{H-P}} \approx 5,0$ Hz (H^1 , rotàmer $\text{Z}_{\text{minoritari}}$); 8,78 d $^4\text{J}_{\text{H-P}} \approx 12,6$ Hz (H^1 , rotàmer $\text{E}_{\text{minoritari}}$); 8,76 d $^4\text{J}_{\text{H-P}} \approx 12,6$ Hz (H^1 , rotàmer $\text{E}_{\text{majoritari}}$); 7,75 - 6,90 m (H^5 - H^9 i H de la PPh_3); 6,83 t $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 7,7$ Hz (H^4); 6,68 t $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx 7,7$ Hz (H^3); 6,49 t $^3\text{J}_{\text{H-H}} \approx ^4\text{J}_{\text{H-P}} \approx 7,7$ Hz (H^2); 6,07 - 5,85, 3 singlets (H^{10} i H^{11}); 3,89 - 3,43, 5 singlets (OMe a, b i c).

RMN ^{31}P (101,2 MHz, CHCl_3 , δ vs trimetilfosfit $_{\text{int}}$): 34,54 s (rotàmer $\text{Z}_{\text{majoritari}}$); 33,72 s (rotàmer $\text{E}_{\text{majoritari}}$); 33,44 s (rotàmer $\text{E}_{\text{minoritari}}$).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 713 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$); 346 ($[\text{1a}-\text{H}]^+$).

Anàlisis elementals de C, H i N: %C teòric: 60,43 (trobat: 59,9); %H teòric: 4,44 (trobat: 4,4); %N teòric: 1,76 (trobat: 1,7).

3b:



IR (KBr, cm^{-1}): 1632 (C=N st).

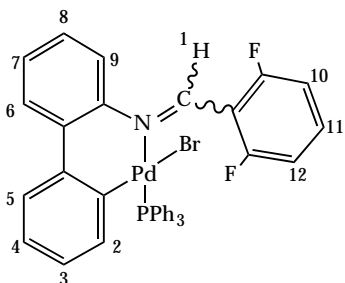
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: E més abundant que Z (relació aproximada 5:1): 9,10 d $^4\text{J}_{\text{P-H}} \approx 5,0$ Hz (H^1 , Z); 8,71 d $^4\text{J}_{\text{P-H}} \approx 11,1$ Hz (H^1 , E); 7,75 - 6,30 (H^2 - H^{12} i H de la PPh_3).

RMN ^{31}P (101,2 MHz, CHCl_3 , δ vs trimetilfosfit $_{\text{int}}$): 35,13 s (E); 24,51 s (Z).

EM-FAB(+) (NBA)(m/z): 694 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$).

Anàlisis elementals de C, H i N: %C teòric: 57,43 (trobat: 57,8); %H teòric: 3,52 (trobat: 3,7); %N teòric: 1,81 (trobat: 1,9).

3c:



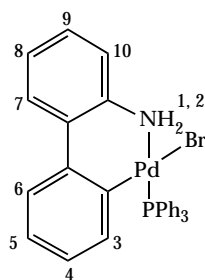
IR (KBr, cm^{-1}): 1625 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: dos rotàmers de E (relació aproximada 3:1): 8,65 d $^4\text{J}_{\text{P-H}} \approx 11,6$ Hz (H^1 , rotàmer $E_{\text{majoritari}}$); 8,62 d $^4\text{J}_{\text{P-H}} \approx 11,6$ Hz (H^1 , rotàmer $E_{\text{minoritari}}$); 7,80 - 6,30 (H^2 - H^9 i H de la PPh_3).

RMN ^{31}P (101,2 MHz, CHCl_3 , δ vs trimetilfosfit $_{\text{int}}$): 34,96 s (rotàmer $E_{\text{majoritari}}$); 34,24 s (rotàmer $E_{\text{minoritari}}$).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 660 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$).

Anàlisis elementals de C, H i N: %C teòric: 59,98 (trobat: 59,6); %H teòric: 3,67 (trobat: 3,7); %N teòric: 1,89 (trobat: 1,8).

3d:

IR (KBr, cm^{-1}): 3306; 3240 (NH st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 7,60 - 6,90 (21H, H^5 - H^{10} i H de la PPh_3); 6,47 m (2H, H^3 i H^4); 5,18 senyal ample (1H) i 4,92 senyal ample (1H) (H^1 i H^2).

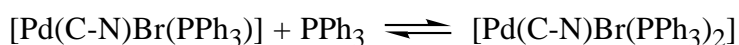
RMN ^{31}P (101,2 MHz, CHCl_3 , δ vs trimetilfosfit $_{\text{int}}$): 35,89 s.

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 536 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$).

Anàlisis elementals de C, H i N: %C teòric: 58,42 (trobat: 57,0); %H teòric: 4,08 (trobat: 4,0); %N teòric: 2,27 (trobat: 2,1).

4.5.- RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable.

En un vas de precipitats de 10 ml es prepara una mostra de 0,025 g de dímer **2**, es dissol en 2,5 ml de cloroform, se l'hi afegeix trifenilfosfina en proporció de 4 mols per mol de dímer, i es disposa en un tub de RMN de 10 mm de diàmetre, on es mesura l'RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 32,4 MHz, a les temperatures de 220 i 309 K per als assajos amb els dímers **2a**, **2b** i **2c**; i a 220, 230, 240, 250, 260, 270, 285, 295 i 309 K per a l'assaig amb el dímer **2d**. Els espectres obtinguts mostren l'existència en solució de l'equilibri:

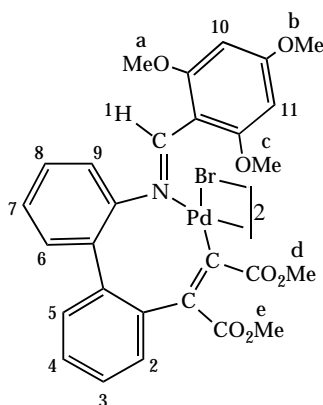
**4.6.- Preparació dels compostos 4a, 4b, 4c i 4d.**

4a: En un erlenmeyer esmeril·lat de 100 ml es dipositen 0,300 g (0,28 mmol) de **2a**. Es pesa en un vas de precipitats la quantitat de butindiat de dimetil per tal que hi hagin dos mols d'alquí per mol de dímer (0,56 mmol, 0,080 g), es dissol en cloroform i s'afegeix sobre el dímer. El sistema es manté a reflux, amb agitació, durant 24 hores, i la dissolució vermella resultant es concentra a sequedat al rotavapor, eluint posteriorment el residu per una columna de cromatografia tipus flash sota pressió de nitrogen, amb cloroform/metanol (100/2). La primera banda fortament acolorida es porta a sequedat al rotavapor, a temperatura ambient, i el sòlid groc que s'obté, que és el compost **4a**, s'arrossega amb dietilèter, es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 80%.

4b, 4c i 4d: 0,300 g de cadascun dels compostos **2b**, **2c** i **2d** es dipositen en un matràs Schlenck rodó de 250 ml. Es pesa la quantitat de butindiat de dimetil per tal que hi hagin dos mols d'alquí per mol de dímer, es dissol en cloroform i s'afegeix sobre el dímer. Es purga ràpidament el sistema amb nitrogen i s'introdueix en un bany a 0°C, on es manté en agitació durant 72, 48 o 24 hores, segons es tracti de les reaccions amb **2b**, **2c** o **2d**, respectivament. Les dissolucions vermelles que s'obtenen es concentren a sequedat a la línia, i els residus s'elueixen a través d'una columna cromatogràfica tipus flash sota pressió de nitrogen amb cloroform/metanol 100/2, excepte el de la reacció amb **2d**, pel qual es fa servir una relació 100/4 dels mateixos dissolvents. Els compostos **4** es troben a les bandes fortament acolorides; **4b** i **4c** a la segona, i **4d** a la primera. Es destil·la el dissolvent d'aquestes bandes al rotavapor, a temperatura ambient, s'afegeix dietilèter (10 ml) i precipiten els productes **4** en forma de pols de color groc (**4d**) o taronja (**4b** i **c**). Es filtren i s'assequen a la línia de buit. Els rendiments són del 70 al 90%.

- Caracterització:

4a:



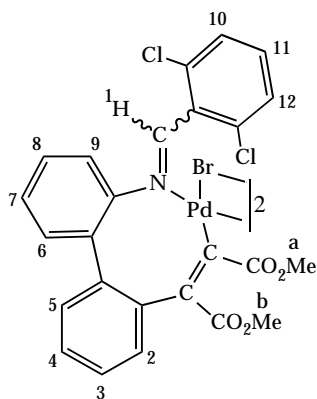
IR (KBr, cm^{-1}): 1712 (C=O st); 1621 (C=N st); 1206 (C-O st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 8,41 s (1H, H^1); 7,7 - 7,05 (8H, H^2 - H^9); 6,14 s (2H, H^{10} i H^{11}); 3,84 s (9H, OMe a, b i c); 3,69 s (3H, OMe d); 3,49 s (3H, OMe e).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 1269 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$); 644 ($[(\text{M}/2)-\text{OMe}]^+$); 594 ($[(\text{M}/2)-\text{Br}]^+$).

Anàlisi elementals de C, H i N: %C teòric: 49,83 (trobat: 49,2); %H teòric: 3,88 (trobat: 3,8); %N teòric: 2,08 (trobat: 2,0).

4b:



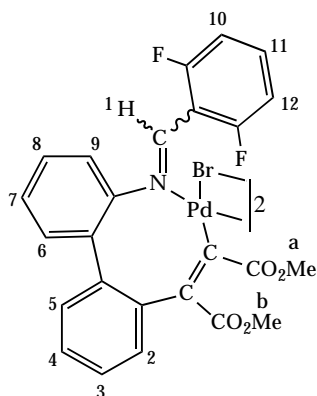
IR (KBr, cm^{-1}): 1711 (C=O st); 1609 (C=N st); 1208 (C-O st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: (E,E), (E,Z) i (Z,Z) en proporcions semblants (s'observen senyals de diferents confòrmers de cadascun): 9,04 - 8,40, 8 singlets (H^1); 8,07 - 6,55 ($\text{H}^2\text{-H}^{12}$); 3,90 - 3,35, 10 singlets (OMe a i b).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 1227 ($[\text{M-Br}]^+$); 622 ($[(\text{M}/2)\text{-OMe}]^+$); 574 ($[(\text{M}/2)\text{-Br}]^+$).

Anàlisi elemental de C, H i N: %C teòric: 45,94 (trobat: 45,4); %H teòric: 2,78 (trobat: 2,8); %N teòric: 2,14 (trobat: 2,0).

4c:



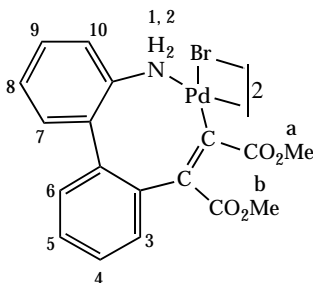
IR (KBr, cm^{-1}): 1712 (C=O st); 1625 (C=N st); 1208 (C-O st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}), composició isomèrica: (E,E), (E,Z) i (Z,Z) en proporcions semblants (s'observen senyals de diferents confòrmers de cadascun): 9,00 - 8,40, 8 singlets amples (H^1); 7,95 - 6,50 ($\text{H}^2\text{-H}^{12}$); 4,00 - 3,20 singlets (OMe a i b).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 1211 ($[\text{M-OMe}]^+$); 1161 ($[\text{M-Br}]^+$); 540 ($[(\text{M}/2)\text{-Br}]^+$).

Anàlisi elemental de C, H i N: %C teòric: 48,37 (trobat: 47,3); %H teòric: 2,92 (trobat: 3,0); %N teòric: 2,26 (trobat: 2,2).

4d:



IR (KBr, cm^{-1}): 1715 (C=O st); 1251 i 1216 (C-O st).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ vs TMS_{int}): 7,80 - 6,80 senyals amples (8H, H^3 - H^{10}); 4,00 - 3,20 senyals amples (6H, OMe a i b).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 963 ($[\text{M}-\text{OMe}]^+$); 913 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$).

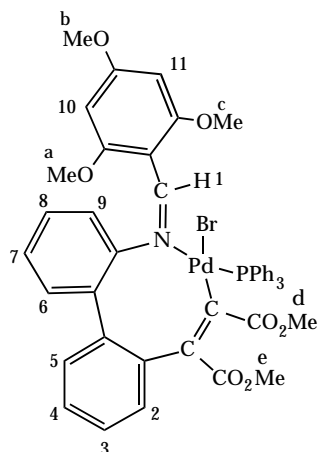
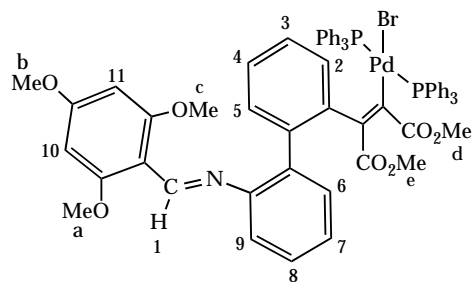
Anàlisi elemental de C, H i N: %C teòric: 43,53 (trobat: 42,5); %H teòric: 3,25 (trobat: 3,4); %N teòric: 2,90 (trobat: 2,8).

4.7.- Reacció en proporció molecular 1 a 4 dels compostos 4a, 4b i 4c amb trifenilfosfina.

Es dispersen en 30 ml de tetrahidrofurà 0,100 g de dímer **2a**, **2b** o **2c**, i es disposen en un matràs Schlenck rodó de 100 ml. Es purga el sistema amb nitrogen i s'introdueix en un bany a 0°C fins que s'equilibren les temperatures, moment en el qual s'hi afegeix la quantitat de trifenilfosfina necessària per que hi hagin 4 mols de trifenilfosfina per mol de dímer. El sistema tancat es manté sota nitrogen, en agitació, durant 6h per a les reaccions amb **4b** i **4c**, i 24h per a la reacció amb **4a**. Es destil·la el dissolvent a la línia, i els sòlids de color groc pàl·lid formats, que són mesclades dels compostos **5** i **6**, s'arrosseguen amb dietilèter, es filtren i s'asseguen al buit.

- Caracterització:

4a+ PPh_3 :

**5a****6a**

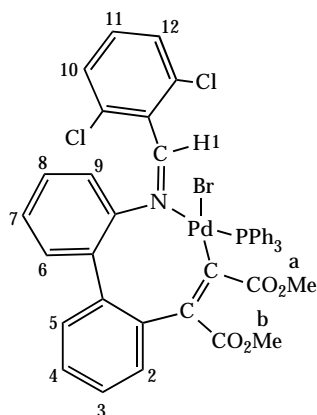
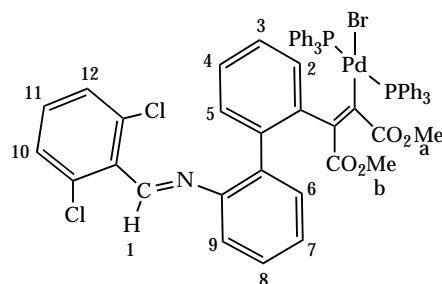
IR (KBr, cm^{-1}): 1606 (C=N st).

RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6 , δ vs C_6D_6), composició: **6a** més abundant que **5a** (relació aproximada 2:1): 10,69 d $^4J_{\text{H-P}} \approx 4,1$ Hz (H^1 , **5a**); 10,05 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 7,5$ Hz (H^2 , **6a**); 9,06 s (H^1 , **6a**); 8,00 - 6,40 (H^3 - H^9 del **5a**, H^3 - H^5 i H^7 - H^9 del **6a**, i H de la PPh_3); 5,97 s (H^{10} i H^{11} , **6a**); 5,66 s (H^{10} i H^{11} , **5a**); 5,54 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H^6 , **6a**); 3,35 - 2,80, 7 singlets (OMe a, b, c, d i e; **5a** i **6a**).

RMN ^{31}P (212,4 MHz, C_6D_6 , δ vs C_6D_6): 22,02 s (**5a**); 15,59 quartet AB (**6a**).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 1199 ($[\text{M}_{6a}]^+$); 938 ($[\text{M}_{5a}\text{-Br}]^+$); 856 ($[\text{M}_{5a}\text{-Br-PPh}_3]^+$); 630 ($[\text{M}_{5a}\text{-Br-(2,4,6-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{)-(CO}_2\text{Me)}]^+$).

4b+ PPh_3 :

**5b****6b**

IR (KBr, cm^{-1}): 1718 (C=O st); 1637 (C=N st); 1201 (C-O st as); 1095 (P-C st).

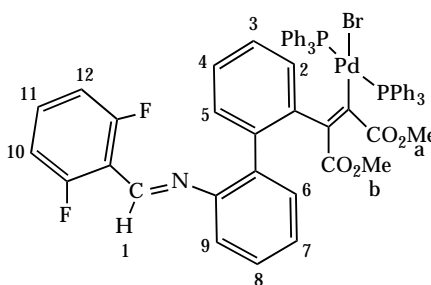
RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6 , δ vs C_6D_6), composició: **6b** molt més abundant que **5b** (relació aproximada 12:1): 9,96 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H^2 , **6b**); 8,76 s (H^1 , **6b**); 7,85 m i 7,74 m (H en orto de

la PPh₃); 7,47 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁵, **6b**); 7,31 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H³, **6b**); 7,19 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁴, **6b**); 7,08 - 6,90 m (H en meta i en para de la PPh₃, H⁸ i H⁹, **6b**); 6,72 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H¹⁰ i H¹², **6b**); 6,64 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁷, **6b**); 6,27 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H¹¹, **6b**); 5,46 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁶, **6b**); 3,30 s (OMe a, **5b**); 3,07 s (OMe b, **5b**) 2,99 s (OMe a, **6b**); 2,78 s (OMe b, **6b**).

RMN ³¹P (212,4 MHz, C₆D₆, δ vs C₆D₆): 28,43 s (**5b**); 21,44 quartet AB (**6b**).

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 916 ([M_{5b}]⁺); 836 ([M_{6b}-Br-PPh₃]⁺); 630 ([M_{6b}-Br-PPh₃-(2,6-Cl₂C₆H₃)-(CO₂Me)]⁺).

4c+PPh₃:



6c

IR (KBr, cm⁻¹): 1718 (C=O st); 1681 (C=O st); 1621 (C=N st); 1238 (C-O st as); 1095 (P-C st).

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆, δ vs C₆D₆), composició: **6c**: 9,95 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H²); 8,76 s (H¹); 7,85 m i 7,73 m (H en orto de la PPh₃); 7,56 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁵); 7,28 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H³); 7,21 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁴); 6,98 m (H en meta i en para de la PPh₃ i H⁸); 6,92 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁹); 6,60 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁷); 6,38 m (H¹¹); 6,25 t $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H¹⁰ i H¹²); 5,44 d $^3J_{\text{H-H}} \approx 8,1$ Hz (H⁶); 2,98 s (OMe a); 2,77 s (OMe b).

RMN ³¹P (212,4 MHz, C₆D₆, δ vs C₆D₆): 21,44 quartet AB.

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 884 ([M-PPh₃]⁺); 802 ([M-Br-PPh₃]⁺); 630 ([M-PPh₃-Br-(2,6-F₂C₆H₃)-(CO₂Me)]⁺).

Anàlisis elementals de C, H i N: %C teòric: 63,97 (trobat: 62,6); %H teòric: 4,22 (trobat: 4,12); %N teòric: 1,22 (trobat: 1,17).

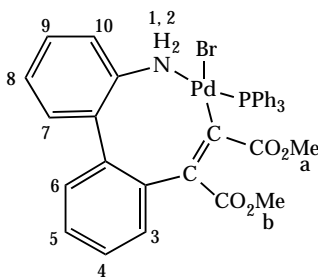
4.8.- Preparació del compost **5d**.

En un matràs Schlenck rodó de 100 ml es dissolen en cloroform 0,100 g (0,10 mmol) de **4d**, es purga amb nitrogen i s'introdueix en un bany d'etanol termostatat a -10°C fins que s'equilibren les temperatures. En aquest moment s'afegeixen, sota nitrogen, 0,053 g (0,20 mmol) de trifenilfosfina.

La dissolució groguenca que s'obté es manté en agitació a la mateixa temperatura durant quatre hores, transcorregudes les quals es concentra a sequedat a la línia, i el residu s'elueix per una columna de sílica amb cloroform/metanol 100/2. La segona banda groga es concentra a sequedat al rotavapor, i el sòlid groc pàl·lid que s'obté, que és el compost **5d**, s'arrossega amb dietilèter, es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 63%.

- Caracterització:

4d+PPh₃:



5d

IR (KBr, cm⁻¹): 1704 (C=O st); 1206 (C-O st as); 1097 (P-C st).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ vs TMS_{int}), composició: **5d**: 7,63 - 7,20 (21H, H⁶-H¹⁰ i H de la PPh₃); 7,14 t ³J_{H-H} ≈ 7,7 Hz (1H, H⁵); 6,98 t ³J_{H-H} ≈ 7,7 Hz (1H, H⁴); 6,22 d ³J_{H-H} ≈ 7,7 Hz (1H, H³); 4,60 senyal ample (2H, H¹ i H²); 3,37 s (OMe a); 3,25 s (OMe b).

RMN ³¹P (101,2 MHz, C₆D₆, δ vs C₆D₆): 29,82 s.

EM-FAB(+) (NBA, m/z): 728 ([M-OMe]⁺); 678 ([M-Br]⁺); 416 ([M-Br-PPh₃]⁺); 368 ([PdC₆H₄PPh₂]⁺).

Anàlisis elementals de C, H i N: %C teòric: 56,97 (trobat: 57,1); %H teòric: 4,12 (trobat: 4,3); %N teòric: 1,84 (trobat: 1,9).

4.9.- Estudis cristal·logràfics.

Els cristalls de **3a** i **3d** adequats per a ser estudiats per difracció de Raigs X de monocristall es van obtenir per evaporació lenta de dissolucions saturades dels compostos en diclorometà/metanol (1/1).

Es va seleccionar en cada cas un cristall prismàtic (0,1 x 0,1 x 0,2), i es va muntar en un difractor Philips PW-1100 de quatre cercles. Els paràmetres de la cel·la unitat es van

determinar per centrat automàtic de 25 reflexions ($8 < \Theta < 12^\circ$) i es van refinar pel mètode de mínims quadrats.

Les intensitats es van recollir amb la radiació Ka del Mo monocromatitzada per grafit fent servir la tècnica $w / 2\Theta$ -scan. Es mesuraren 9937 reflexions en el rang $2,15 < \Theta < 30,06$ per **3a**, i 7219 en el rang $2,08 < \Theta < 30,01$ per **3d**. 3577 (**3a**) o 6085 (**3d**) d'elles es van considerar com a observades sota la condició $I > 2\sigma(I)$. Es van mesurar tres reflexions cada dues hores en els dos casos, per tal de controlar la intensitat i la orientació, i no se'n van observar variacions significatives. S'efectuaren les correccions convenients de polarització de Lorentz, i, en el cas de **3d**, també es van fer correccions d'absorció.

Les estructures es van resoldre segons el mètode de Patterson, amb el programa SHELXS,⁷⁶ i es van refinar pel mètode de mínims quadrats aplicat a una matriu completa amb el programa SHELX93,⁷⁷ usant 6181 reflexions per **3a** i 7166 per **3d** (les intensitats molt negatives no es van tenir en compte). La funció minimitzada va ser: $\sum w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2$, on $w = [\sigma^2(I) + (0,2341 P)^2 + 2,2217 P]^{-1}$ per **3c** i $w = [s^2(I) + (0,1377 P)^2 + 0,9322 P]^{-1}$, per **3d**; essent $P = (|F_o|^2 + 2 |F_c|^2) / 3$, f , f' i f'' es van prendre de les taules internacionals de cristal·lografia per raigs X.⁷⁸ El coeficient d'extinció trobat va ser de 0,0000(7) per **3a** i de $1,1 \times 10^{-5}$, per **3d**.

Els àtoms d'hidrogen al compost **3d** es van localitzar a partir de la diferència de síntesi, i es van refinar amb un factor de temperatura isotròpic global, i no es van localitzar en el cas del compost **3a**. Els valors finals del factor R (en F) van ser de 0,048 per **3a** i de 0,032 per **3d**; els de wR (en $|F|^2$), 0,134 per **3a** i 0,085 per **3d**; i la qualitat de l'ajust 0,635 per **3a** i 0,519 per **3d**, per totes les reflexions observades. El nombre de paràmetres refinats va ser de 426 per **3a** i 366 per **3d**. El màxim desplaçament/desviació estandard va ser de 0,5 per **3a** i 0,3 per **3d**; el mínim, de 0,09 per **3a** i 0,006 per **3d**. Els pics màxim i mínim a la diferència de síntesi final van ser 1,444 i -0,662 $e\text{\AA}^{-3}$ per **3a** i 0,631 i -0,597 $e\text{\AA}^{-3}$, per **3d**, respectivament.

Dades cristal·logràfiques i de refinament per a l'estructura del compost **3a**:

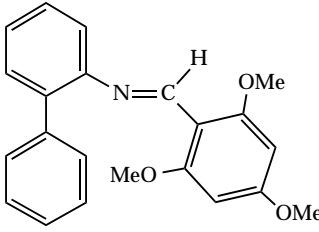
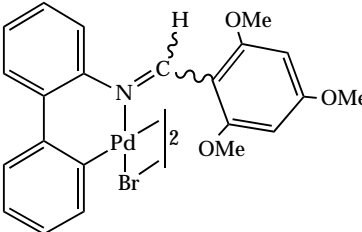
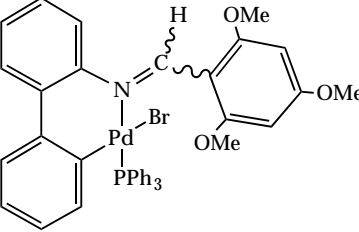
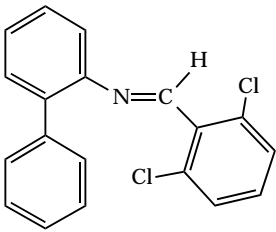
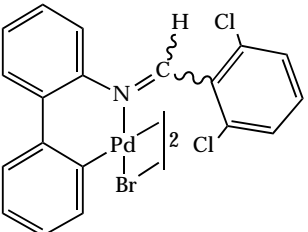
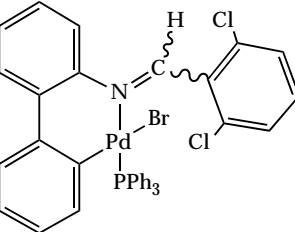
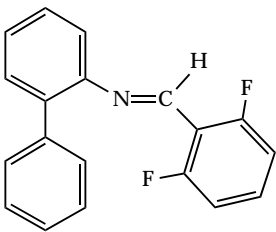
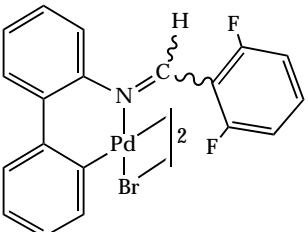
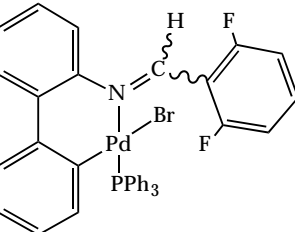
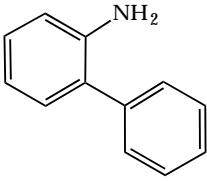
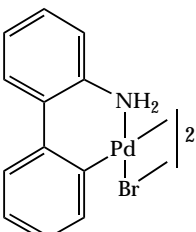
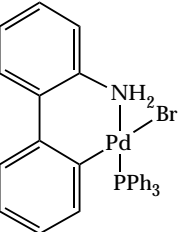
| | |
|------------------------------|-------------------------|
| Formula empírica | $C_{40}H_{35}BrNO_3PPd$ |
| Dimensions del cristall (mm) | 0,1 x 0,1 x 0,2 |
| Massa molecular (g/mol) | 794,97 |
| Sistema cristal·lí | Monoclínic |
| Grup espacial | $P2_1/a$ |
| a (Å) | 19,258 (3) |
| b (Å) | 13,177 (2) |
| c (Å) | 14,660 (2) |

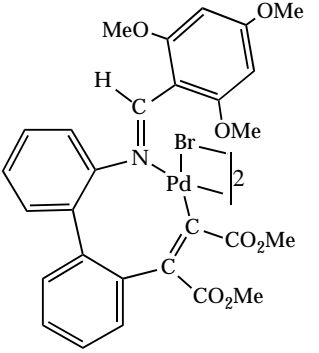
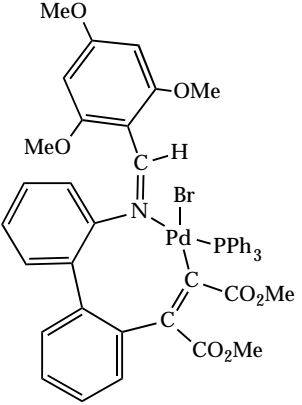
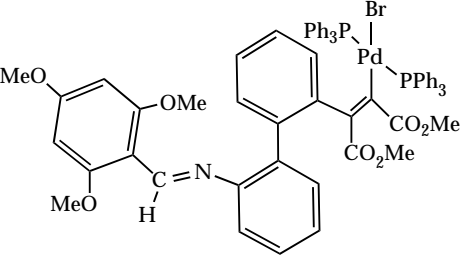
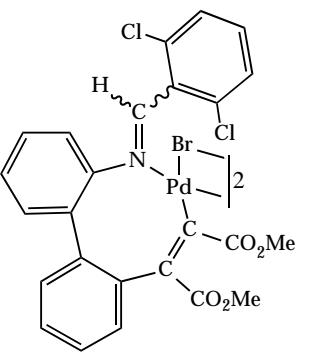
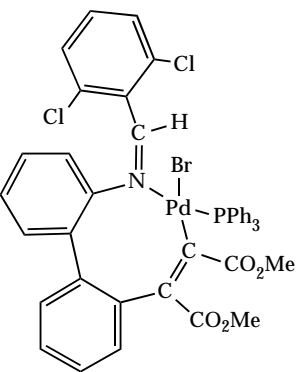
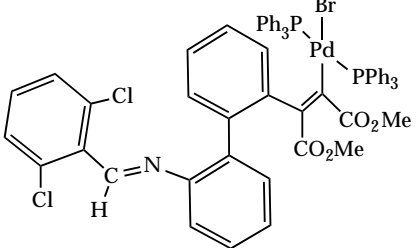
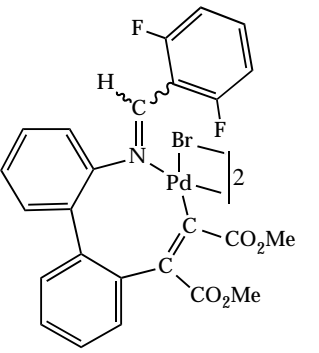
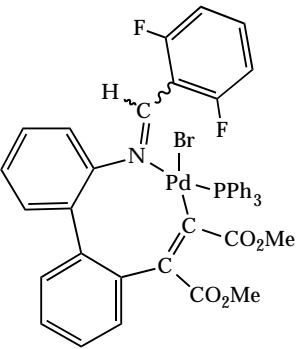
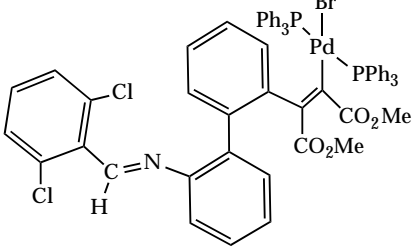
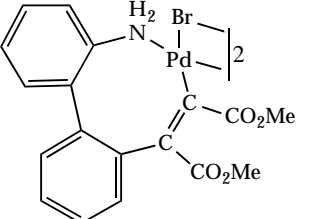
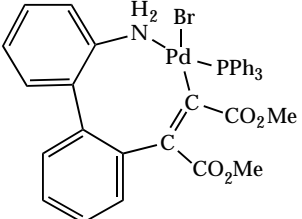
| | |
|---|------------|
| α (°) | 90 |
| β (°) | 113,78 (2) |
| γ (°) | 90 |
| Volum (Å ³) | 3404,3 (9) |
| Z | 4 |
| r_{calc} (mg/cm ³) | 1,551 |
| Coeficient d'absorció (mm ⁻¹) | 1,806 |
| F (0 0 0) | 1608 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0,71069 |

Dades cristal·logràfiques i de refinament per a l'estructura del compost **3d**:

| | |
|---|--|
| Formula empírica | C ₃₀ H ₂₅ BrNPPd |
| Dimensions del cristall (mm) | 0,1 x 0,1 x 0,2 |
| Massa molecular (g/mol) | 616,79 |
| Sistema cristal·lí | Triclínic |
| Grup espacial | P-1 |
| a (Å) | 12,182 (3) |
| b (Å) | 10,502 (2) |
| c (Å) | 9,998 (2) |
| α (°) | 99,24 (2) |
| β (°) | 94,69 (2) |
| γ (°) | 99,13 (2) |
| Volum (Å ³) | 1238,9 (5) |
| Z | 2 |
| r_{calc} (mg/cm ³) | 1,653 |
| Coeficient d'absorció (mm ⁻¹) | 2,446 |
| F (0 0 0) | 616 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0,71069 |

5) APÈNDIX 1: GUIA DE COMPOSTOS.

| Imines i amina. | Dímers ciclopalladats. | Monòmers amb trifenilfosfina. |
|--|--|--|
|  <p>1a</p> |  <p>2a</p> |  <p>3a</p> |
|  <p>1b</p> |  <p>2b</p> |  <p>3b</p> |
|  <p>1c</p> |  <p>2c</p> |  <p>3c</p> |
|  <p>2-fenilnilina</p> |  <p>2d</p> |  <p>3d</p> |

| Dímers inserits. | Monòmers amb una trifenilfosfina per Pd. | Monòmers amb dues trifenilfosfines per Pd. |
|--|--|---|
|  <p>4a</p> |  <p>5a</p> |  <p>6a</p> |
|  <p>4b</p> |  <p>5b</p> |  <p>6b</p> |
|  <p>4c</p> |  <p>5c</p> |  <p>6c</p> |
|  <p>4d</p> |  <p>5d</p> | |

6) APÈNDIX 2: ESTRUCTURES CRISTAL·LINES.

Coordenades atòmiques fraccionàries ($\times 10^4$) i paràmetres de desplaçament isotròpic equivalent ($\text{Å}^2 \times 10^3$), per als compostos **3a** i **3d**.*

Compost **3a**.

| Àtom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|---------|----------|----------|----------|
| Pd | 2421(1) | 1788(1) | 2237(1) | 34(1) |
| Br | 2930(1) | 25(1) | 2718(1) | 64(1) |
| P | 3287(1) | 2479(2) | 3624(2) | 33(1) |
| N | 1712(3) | 1258(5) | 812(4) | 33(1) |
| O(1) | 1085(4) | 1028(5) | 2283(5) | 62(2) |
| O(2) | 161(5) | -2201(5) | 2546(6) | 73(2) |
| O(3) | 730(4) | -1290(4) | -259(5) | 54(2) |
| C(1) | 1868(4) | 3110(6) | 1718(6) | 36(2) |
| C(2) | 1609(5) | 3702(6) | 2298(7) | 45(2) |
| C(3) | 1183(5) | 4564(6) | 1898(7) | 44(2) |
| C(4) | 1024(5) | 4828(7) | 944(8) | 57(3) |
| C(5) | 1283(6) | 4252(7) | 374(7) | 53(2) |
| C(6) | 1714(5) | 3394(6) | 750(7) | 45(2) |
| C(7) | 1990(5) | 2802(7) | 106(6) | 51(2) |
| C(8) | 2215(6) | 3237(7) | -569(7) | 52(2) |
| C(9) | 2476(5) | 2669(7) | -1157(6) | 50(2) |
| C(10) | 2491(5) | 1651(7) | -1091(6) | 45(2) |
| C(11) | 2245(5) | 1177(6) | -425(6) | 43(2) |
| C(12) | 1973(5) | 1735(6) | 144(5) | 38(2) |
| C(13) | 1249(5) | 533(6) | 500(6) | 44(2) |
| C(14) | 924(5) | -154(6) | 1031(6) | 43(2) |
| C(15) | 895(6) | 77(7) | 1939(7) | 51(2) |
| C(16) | 630(5) | -616(8) | 2427(7) | 53(2) |
| C(17) | 413(6) | -1564(7) | 1993(8) | 56(2) |

* U_{eq} està definit com un terç de la traça del tensor U_{ij} ortogonatitzada.

| C(18) | 418(6) | -1822(7) | 1099(9) | 61(3) |
|-------|---------|----------|----------|-----------------|
| C(19) | 672(5) | -1113(7) | 599(7) | 51(2) |
| C(20) | 1049(7) | 1289(9) | 3208(9) | 72(3) |
| Àtom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} |
| C(21) | -116(8) | -3156(8) | 2160(11) | 84(4) |
| C(22) | 479(7) | -2265(8) | -703(9) | 74(3) |
| C(23) | 3550(4) | 3784(6) | 3576(6) | 36(2) |
| C(24) | 3854(6) | 4400(7) | 4415(7) | 55(2) |
| C(25) | 4123(6) | 5364(8) | 4368(9) | 68(3) |
| C(26) | 4129(6) | 5702(8) | 3496(11) | 77(4) |
| C(27) | 3824(6) | 5121(9) | 2681(9) | 73(4) |
| C(28) | 3562(5) | 4188(7) | 2727(7) | 51(2) |
| C(29) | 4223(5) | 1897(6) | 4034(7) | 46(2) |
| C(30) | 4473(7) | 1544(8) | 3318(10) | 70(3) |
| C(31) | 5170(7) | 1185(9) | 3575(13) | 83(4) |
| C(32) | 5661(8) | 1133(10) | 4533(16) | 108(6) |
| C(33) | 5430(7) | 1482(10) | 5271(12) | 89(4) |
| C(34) | 4738(5) | 1871(8) | 5002(8) | 64(3) |
| C(35) | 3035(4) | 2297(6) | 4690(5) | 31(2) |
| C(36) | 2755(5) | 3080(7) | 5095(7) | 50(2) |
| C(37) | 2567(7) | 2845(9) | 5880(8) | 69(3) |
| C(38) | 2644(7) | 1901(9) | 6273(8) | 68(3) |
| C(39) | 2859(7) | 1137(9) | 5803(7) | 71(3) |
| C(40) | 3073(6) | 1351(7) | 5051(6) | 51(2) |

Compost **3d**.

| Àtom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} |
|------|---------|----------|---------|-----------------|
| Pd | 3294(1) | 2006(1) | 1731(1) | 27(1) |
| Br | 3451(1) | 710(1) | -599(1) | 44(1) |
| P | 1956(1) | 3077(1) | 1006(1) | 29(1) |
| N | 4529(2) | 1057(2) | 2521(2) | 34(1) |
| C(1) | 4024(2) | 227(2) | 3393(2) | 32(1) |
| C(2) | 4068(2) | -1101(3) | 3134(3) | 43(1) |
| C(3) | 3589(3) | -1903(3) | 3973(4) | 53(1) |

| | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|-----------------------|
| C(4) | 3090(2) | -1377(3) | 5078(4) | 50(1) |
| C(5) | 3063(2) | -47(3) | 5336(3) | 40(1) |
| C(6) | 3516(2) | 779(2) | 4487(2) | 29(1) |
| C(7) | 3493(2) | 1107(2) | 4752(2) | 29(1) |
| C(8) | 3624(2) | 2840(3) | 6106(2) | 38(1) |
| <u>Àtom</u> | <u>x/a</u> | <u>y/b</u> | <u>z/c</u> | <u>U_{eq}</u> |
| C(9) | 3622(2) | 4171(3) | 6447(3) | 42(1) |
| C(10) | 3493(2) | 4888(3) | 5425(3) | 41(1) |
| C(11) | 3384(2) | 4263(2) | 4062(3) | 37(1) |
| C(12) | 3367(2) | 2929(2) | 3692(2) | 31(1) |
| C(13) | 1012(2) | 2267(2) | -529(2) | 33(1) |
| C(14) | 1400(2) | 2282(3) | -1798(3) | 43(1) |
| C(15) | 710(3) | 1724(3) | -2971(3) | 53(1) |
| C(16) | -381(3) | 1123(3) | -2898(4) | 61(1) |
| C(17) | -773(3) | 1088(4) | -1661(4) | 62(1) |
| C(18) | -67(2) | 1654(3) | -465(3) | 49(1) |
| C(19) | 2567(2) | 4618(2) | 531(2) | 33(1) |
| C(20) | 3707(2) | 5089(2) | 864(2) | 34(1) |
| C(21) | 4188(2) | 6260(3) | 502(3) | 41(1) |
| C(22) | 3539(3) | 6966(3) | -171(3) | 46(1) |
| C(23) | 2412(3) | 6504(3) | -502(3) | 50(1) |
| C(24) | 1917(2) | 5332(3) | -162(3) | 44(1) |
| C(25) | 966(2) | 3446(2) | 2212(2) | 35(1) |
| C(26) | 543(2) | 4599(3) | 2412(3) | 42(1) |
| C(27) | -324(3) | 4747(4) | 3205(3) | 55(1) |
| C(28) | -769(3) | 3715(4) | 3823(3) | 56(1) |
| C(29) | -338(3) | 2577(4) | 3657(3) | 55(1) |
| C(30) | 537(3) | 2458(3) | 2886(3) | 48(1) |

7) BIBLIOGRAFIA.

- (1) A. D. Ryabov *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- (2) A. D. Ryabov *Synthesis* **1985**, 233.
- (3) M. Pfeffer *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *108*, 317.
- (4) M. Pfeffer *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 335.
- (5) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano and E. Sola *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215.
- (6) H. Onoue and I. Moritani *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 431.
- (7) S. F. Dyke and S. N. Quessy *Trans. Metal. Chem.* **1982**, *7*, 233.
- (8) J. Albert, J. Granell and J. Sales *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 393.
- (9) P. W. Clark, S. F. Dyke, G. Smith and C. H. L. Kennard *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 447.
- (10) J. Albert, M. Gómez, J. Granell, J. Sales and X. Solans *Organometallics* **1990**, *9*, 1405.
- (11) J. Albert, R. M. Ceder, M. Gómez, J. Granell and J. Sales *Organometallics* **1992**, *11*, 1536.
- (12) J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. C. Rodríguez, J. M. Ortiueira and M. Thornton-Pett *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 267.
- (13) J. Albert, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardía and X. Solans *Organometallics* **1995**, *14*, 1393.
- (14) J. P. Kleiman and M. Dubeck *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544.
- (15) M. I. Bruce *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73.
- (16) I. Omae *Organometallic Intramolecular-coordination Compounds*; Elsevier Publishers: Amsterdam: New York, 1986.

- (17) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta and G. E. Kiefer *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451.
- (18) I. Omae *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 137.
- (19) V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya and V. M. Potapov *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57(3)*, 250.
- (20) A. D. Ryabov *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1252.
- (21) A. Avshu, R. D. O'Sullivan, A. W. Parkins, N. W. Alcock and R. M. Countryman *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1619.
- (22) J. Vicente, I. Saura-Llamas and P. G. Jones *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3619.
- (23) J. Albert, J. Barro and J. Granell *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 115.
- (24) J. M. Valk, F. Maassarani, P. v. d. Sluis, A. L. Spek, J. Boersma and G. v. Koten *Organometallics* **1994**, *13*, 2320.
- (25) J. Selbin, K. Abboud, S. F. Watkins, M. A. Gutiérrez and F. R. Fronczek *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 259.
- (26) A. Albinati, P. S. Pregosin and R. Ruedi *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2046.
- (27) B. Galli, F. Gasparini, B. E. Mann, L. Maresca, G. Natile, A. M. Manotti-Lanfredi and A. Tiripicchio *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1155.
- (28) G. Balavoine, J. C. Clinet, P. Zerbib and K. Boubeukur *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 259.
- (29) J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Romar, J. J. Fernández and M. Thornton-Pett *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 385.
- (30) E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, T. A. Leese, D. F. G. Reese and D. A. Tocher *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 93.
- (31) A. Crispini, G. d. Munno, M. Ghedini and F. Neve *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 409.
- (32) J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger and J. H. Rodríguez *Organometallics* **1992**, *11*, 3013.
- (33) A. Crispini, M. Ghedini and F. Neve *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 241.

- (34) J. Barro, J. Granell, D. Sainz and J. Sales *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 147.
- (35) A. G. Constable, W. S. McDonald, L. C. Sawkins and L. Shaw *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1992.
- (36) J. Dupont, M. Pfeffer, L. Theruel, M. A. Rotteveel, A. d. Cian and J. Fischer *New J. Chem.* **1990**, 15, 551.
- (37) A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya and A. K. Yatsimirsky *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2629.
- (38) Y. Fuchita and H. Tsuchiya *Polyhedron* **1993**, 12, 2079.
- (39) Y. Fuchita and H. Tsuchiya *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 209, 229.
- (40) A. C. Cope and E. C. Friedrich *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 909.
- (41) H. Takahashi and J. Tsuji *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 511.
- (42) A. D. Ryabov *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1252.
- (43) J. Granell, D. Sainz and J. Sales *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1785.
- (44) M. Crespo, M. Martínez and J. Sales *Organometallics* **1992**, 11, 1288.
- (45) C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, A. Álvarez-Valdés, J. H. Rodríguez-Ramos, J. R. Masaguer, J. L. García-Ruano and X. Solans *Organometallics* **1993**, 12, 4104.
- (46) J. Granell, J. Albert, R. Moragas, M. Font-Bardía and X. Solans *J. Organomet. Chem.* En prensa.
- (47) M. Crespo, M. Martínez and J. Sales *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 822.
- (48) M. Crespo, M. Martínez and J. Sales *Organometallics* **1993**, 12, 4297.
- (49) C. López, R. Bosque, J. Sales, D. Tramuns and X. Solans *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2445.
- (50) J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardía and X. Solans *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1237.
- (51) A. D. Ryabov, R. v. Eldik, G. L. Borgne and M. Pfeffer *Organometallics* **1993**, 12, 1386.

- (52) J. Albert, J. Granell, J. Sales and X. Solans *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 177.
- (53) A. Albinati, P. S. Pregosin and R. Ruedi *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 2016.
- (54) G. Wu, A. L. Rheingold, S. J. Geib and R. F. Heck *Organometallics* **1987**, 6, 1941.
- (55) G. Wu, S. J. Geib, A. L. Rheingold and R. F. Heck *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3238.
- (56) A. Bahsoun, J. Dehand, M. Pfeffer and M. Zinsius *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 547.
- (57) C. López, X. Solans and D. Tramuns *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 265.
- (58) C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Silver and G. Fern *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1839.
- (59) J. Vicente, I. Saura-Llamas and M. C. R. d. Arellano *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2529.
- (60) F. Abbenhuis, M. Pfeffer, J. P. Sutter, A. D. Cian, J. Fischer, H. L. Ji and J. H. Nelson *Organometallics* **1993**, 12, 4464.
- (61) J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas and J. Fischer *Organometallics* **1995**, 14, 2214.
- (62) G. Tennant In *Comprehensive Organic Chemistry*; 1^a ed.; P. P. Ed., Ed.; O. Sutherland: Oxford, 1979; Vol. 2; pp 383.
- (63) R. W. Layer *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489.
- (64) J. March In *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure.*; 3^a ed. Wiley-Interscience Publishers: New York, 1985; pp 796.
- (65) J.-P. Anselme, R. Bonnett and i. altres In ; S. Patai, Ed.; Interscience: 1970; pp 39.
- (66) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*; Alhambra: Madrid, 1991.
- (67) J. Bjørge, D. R. Boyd, C. G. Watson, W. B. Jennings and D. M. Jerina *J. Chem. Soc. Perkin II* **1974**, 1081.
- (68) M. A. Cinellu and G. Minghetti *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 161, 57.
- (69) J. Granell, G. Muller, M. Rocamora and J. Vilarrasa *Magnetic Resonance in Chemistry* **1986**, 24, 243.

- (70) G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.
- (71) R. Bosque Thesis, Universitat de Barcelona, 1994.
- (72) J. Albert, R. M. Ceder, M. Gómez, J. Granell and J. Sales *Organometallics* **1992**, *11*, 1536.
- (73) V. A. Polyakov and A. D. Ryabov *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 589.
- (74) J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardía and X. Solans *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 359.
- (75) A. Cotton In *Advanced Inorganic Chemistry*; 15 ed.; J. W. & Sons, Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1988; pp 1297.
- (76) G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.
- (77) G. M. Sheldrick *En preparació* **1994**,
- (78) *International Tables of X-Ray Crystallography*; 1974; Vol. IV