



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Síntesis y caracterización de nuevos paladaciclos tipo imina con bases de Schiff como ligando auxiliar

Titulación: Grado en Ingeniería
Química Industrial

Alumno/a: Alba Jiménez Pagán
Director/a/s: José Luis Serrano Martínez
José Pérez Pérez

Cartagena, 15 de Julio de 2014

Agradecimientos

A Dr. José Luis Serrano por darme la oportunidad de trabajar con él y transmitirme sus conocimientos.

A los Dres. José Pérez Pérez, Luis García, Eduardo Pérez Pardo y a la oficial de laboratorio Ana Pineda, por la ayuda prestada durante la elaboración de este proyecto.

A los profesores que he tenido en el transcurso de la carrera por la formación académica que me han proporcionado.

Al personal del S.A.I.T y el S.A.I. por el soporte técnico cedido.

A mis familiares, amigos, compañeros y demás personas con las que he coincidido durante estos años en la Universidad Politécnica de Cartagena.

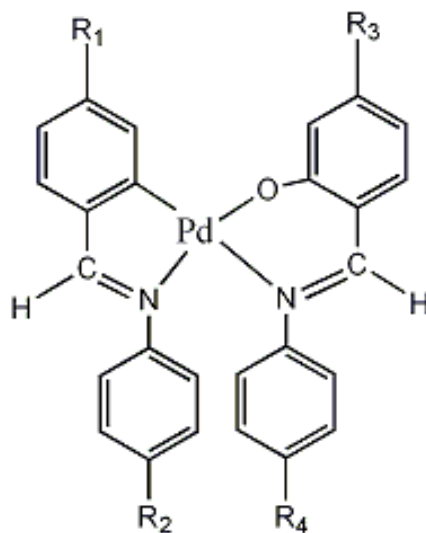
ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Complejos ciclometalados de paladio(II)	5
1.1.1. Tipos de paladaciclos	10
1.1.2. Métodos de preparación y reactividad	14
1.1.3. Aplicaciones de paladaciclos	17
1.2. Bases de Schiff.....	31
1.3. Objetivos y estructuración del trabajo.....	37
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
2.1. Síntesis de bases de Schiff	38
2.2. Síntesis de los complejos precursores [Pd(Bza)(μ -AcO)] ₂ , [Pd(C [^] N-OCH ₃)(μ -AcO)] ₂ y [Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ -AcO)] ₂	47
2.3. Síntesis de complejos ortometalados de paladio con bases de Schiff como ligando auxiliar	53
3. PARTE EXPERIMENTAL	65
3.1. Técnicas experimentales	65
3.1.1. Espectroscopía infrarroja.....	65
3.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	65
3.1.3. Espectroscopía de masas	65
3.1.4. Difracción de rayos X.....	65
3.2. Preparación de bases de Schiff.....	66
3.2.1. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)	66
3.2.1. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)	66
3.2.2. Preparación de N-benciliden-p-anisidina	69

3.2.3. Preparación de bencilidenanilina	71
3.2.4. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)	73
3.2.5. Preparación de N-4metoxibencilidenanilina.....	75
3.2.6. Preparación de N-saliciliden-p-anisidina.....	77
3.2.7. Preparación de N-saliciliden(4-cloroanilina)	80
3.2.8. Preparación de N-saliciliden-4sulfonatoanilina	82
3.3. Preparación de los complejos precursores.....	84
3.3.1. Preparación de $[Pd(\mu\text{-AcO})(bza)]_2$	84
3.3.2. Preparación de $[Pd(\mu\text{-AcO})(C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)]_2$	88
3.3.3. Preparación de $[Pd(\mu\text{-AcO})(CH_3O\text{-}C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)]_2$	92
3.4. Preparación y espectros de nuevos complejos ortometalados de paladio (II) con bases de Schiff como ligando auxiliar	96
3.4.1 Preparación de $[Pd(CH_3O\text{-}C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)(O^{\wedge}N\text{-Cl})]$	96
3.4.2 Preparación de $[Pd(CH_3O\text{-}C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)(O^{\wedge}N\text{-CH}_3O)]$	100
3.4.3 Preparación de $[Pd(C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)(O^{\wedge}N\text{-Cl})]$	105
3.4.4 Preparación de $[Pd(C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)(O^{\wedge}N\text{-CH}_3O)]$	109
3.4.5 Preparación de $[Pd(C^{\wedge}N)(O^{\wedge}N\text{-CH}_3O)]$	113
3.4.6 Preparación de $[Pd(C^{\wedge}N)(O^{\wedge}N\text{-Cl})]$	117
3.4.7 Preparación de $[Pd(CH_3O\text{-}C^{\wedge}N\text{-OCH}_3)(O^{\wedge}N\text{-NaSO}_3)]$	122
4. CONCLUSIONES.....	123

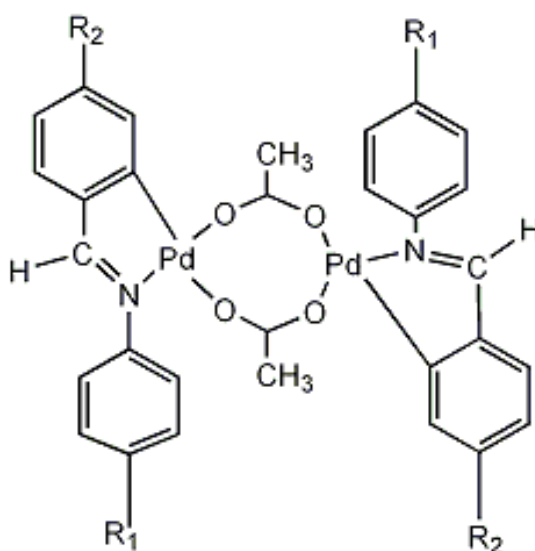
CAPÍTULO 1

El objetivo del presente Proyecto Fin de Grado es la síntesis y caracterización de nuevos complejos ortometalados de paladio (II) con bases de Schiff, actuando bien como ligandos ortometalados C[^]N o como auxiliares O[^]N.



Esquema 1.1

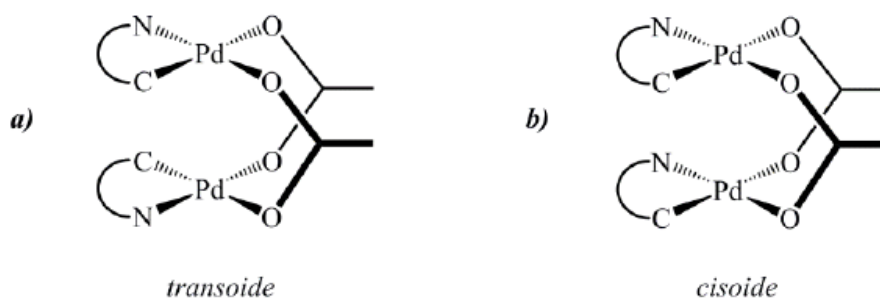
Para ello partiremos de los correspondientes acetato-complejos con ligandos ortometalados, que son precursores bien conocidos y ampliamente utilizados.



Esquema 1.2

El acetato de paladio (II) destaca por su gran eficiencia¹ en reacciones de ortometalación, que es atribuida a que el anión acetato –además de actuar como ligando a paladio- puede asistir la desprotonación intramolecular del sustrato orgánico. Otra ventaja es que su ácido conjugado –que resulta como subproducto de la activación C-H - es débil por lo que no interfiere en la formación del enlace C-M. Además los precursores alternativos con halógenos son marcadamente menos solubles² que su análogo puente acetato, lo que limita la caracterización de estos productos por resonancia magnética nuclear e impide, en la gran mayoría de casos su purificación mediante cromatografía en columna³.

La coordinación con puentes de acetato puede dar lugar a dos isómeros geométricos (cisoide y transoide). Ambos isómeros configuracionales adoptan, tanto en estado sólido como en solución, la conformación plegada característica de complejos ciclometalados con acetatos puente (también llamada “libro abierto”).



Esquema 1.3

Como ligandos hemos utilizado bases de Schiff sintetizadas por condensación de aldehído salicílico con una amina, quedando por tanto un grupo –OH con hidrógeno ácido susceptible de ser desprotonado. Los anillos derivados del aldehído salicílico son usados en diversos campos como óptica^{4 5 6}, catálisis⁷, magnetismo⁸ y

¹ F. S. Mancilha, L. Barloy, F. S. Rodembusch, J. Dupont, M. Pfeffer, *Dalton Trans.*, 40, (2011) 10535

² H. Onoue and I. Moritani, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)

³ Tesis Rodríguez-Vida, L., Universidad Barcelona (2013)

⁴ T. Fujiwara, J. Hadara, K. Ogawa, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4035.

⁵ A. Plaquet, M. Guillaume, B. Champagne, L. Rougier, F. Mancois, V. Rodriguez, J.-L. Pozzo, L. Ducasse, F. Castet, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5638.

⁶ M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson, A. Idrissi, S. Aloise, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 661.

⁷ C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3987.

⁸ F. Robert, B. Tinant, R. Clerac, P.-L. Jacquemin, Y. Garcia, *Polyhedron* 29 (2010) 2739.

biología⁹. También han sido propuestos para aplicaciones como sensores químicos¹⁰, para estimular la respuesta de los polímeros¹¹, y en máquinas moleculares¹²; pero la aplicación más prometedora presumiblemente es el almacenamiento de datos y la habilidad de estas moléculas en cuanto a emisión gracias a sus propiedades termo y fotocromáticas^{13 14 15}.

Las bases de Schiff y sus complejos tienen gran importancia en química y cada año se escriben numerosas publicaciones sobre la preparación de estos compuestos y sus aplicaciones en reacciones químicas¹⁶. Estos ligandos se encuentran entre los más utilizados en química de coordinación¹⁷.

⁹ R.K. Parashar, R.C. Sharma, A. Kumar, G. Mohan, *Inorg. Chim. Acta* 151 (1988) 201.

¹⁰ Z. Cimmerman, N. Galic, B. Bosner, *Anal. Chim. Acta* 343 (1997) 145.

¹¹ F.D. Jochum, P. Theato, *Macromolecules* 42 (2009) 5941.

¹² B.L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 504.

¹³ S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1777.

¹⁴ B.L. Feringa, W.F. Jager, B. De Lange, *Tetrahedron* 49 (1993) 8267.

¹⁵ M. D. Santana, R. García, G. García, G. Sánchez, J. García, J. Pérez, L. García, J. L. Serrano, *Inorg. Chim. Acta*, 378 (2011) 49–55

¹⁶ M. Shamsipur, A. R. Ghasvand, H. Sharghi, H. Naeimi, *Anal Chim Acta*, 408 (2000) 271.

¹⁷ N. Nimitsirwat, C. Vernon, *J Am Chem Soc*, 32 (2004) 126.

1.1 COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE PALADIO (II)

En los últimos cincuenta años la química organometálica de metales de transición ha experimentado un importante crecimiento, tanto en su aspecto de disciplina científica como en el tema de investigación y aplicaciones en la industria. Los compuestos de organopaladio tienen una química muy rica y se encuentran entre los más habituales por su relativamente fácil preparación y manejo. La existencia de dos estados de oxidación estables Pd(II)/Pd(0), y su compatibilidad con la mayoría de grupos funcionales sin duda marcan la diferencia respecto a otros metales¹⁸. Entre los compuestos organometálicos de paladio, aquellos que contienen al menos un enlace metal-carbono estabilizado de forma intramolecular con uno o más átomos dadores se encuentran entre los más populares y se denominan paladacilos o compuestos ciclotmetalados de paladio.

Las reacciones de ciclotmetalación son reacciones bien conocidas que representan un camino clásico para la activación de enlaces C-H en moléculas orgánicas heterosustituidas¹⁹. Los primeros compuestos ciclotmetalados fueron descritos a mediados de 1960²⁰ y desde entonces, estas reacciones han sido extensamente estudiadas ganando un gran interés debido al gran número de aplicaciones de los metalacilos en áreas como: síntesis orgánica, catálisis, metalomesógenos, síntesis asimétrica, resolución de ligandos racémicos, activación de enlaces C-H y en la síntesis y reactividad de los complejos organometálicos con ligandos relevantes biológicamente. El uso de compuestos ciclotpaladados como fármacos antitumorales es una de las aplicaciones más interesantes de estos derivados.

¹⁸ (a) J. Tsuji, *Palladium. Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*; Wiley: Chichester, U.K., (1995).

(b) L.S. Hegedus, *In organometallics in Synthesis, Eds. A. Manual, Shlosser., Wiley: Chichester, U.K., (1994).*

¹⁹ (a) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *J Chem. Rev.* 105 (2005) 2527.

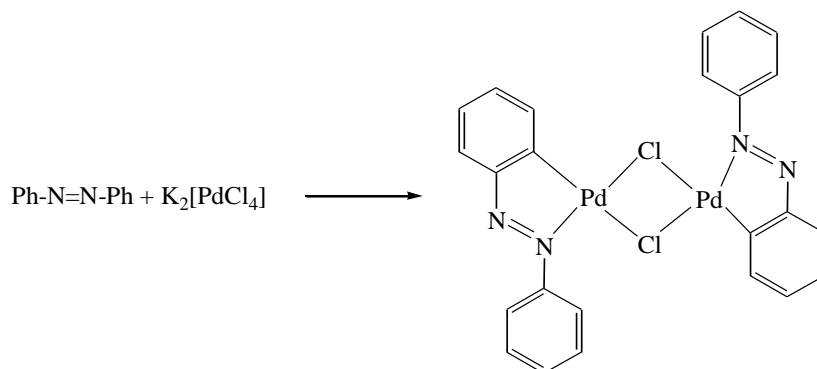
(b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* 110 (2010) 576.

(c) Palladacycles; Eds J. Dupont, M. Pfeffer, Wiley-VCH: Weinheim, (2005).

²⁰ (a) J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1544.

(b) A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 327

La primera descripción de estos compuestos se debe a Cope y Siekman²¹ que, en 1965, utilizando azobenceno y tetracloropaladato (II) de potasio como precursor, prepararon un compuesto dinuclear con puentes de cloro, según el Esquema 1.4 de reacción:



Esquema 1.4

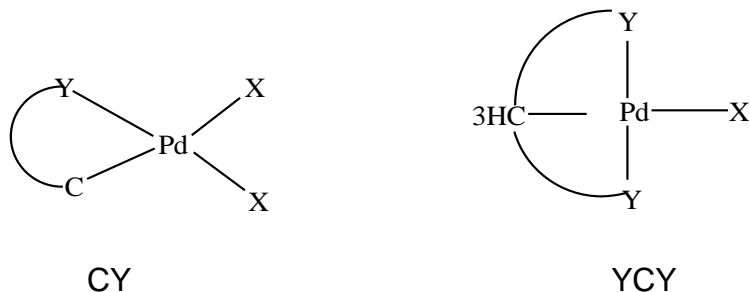
Desde entonces se han publicado numerosas revisiones dedicadas a su síntesis y a la reactividad del enlace Pd-C²² (a-o, z). Otras se han centrado en la aplicación de los paladaciclos en síntesis orgánica^{44(j,m-o,y)}, catálisis^{44(q,s,t,w,x,y)} y, más recientemente, a nuevos tipos de paladaciclos como los denominados “pincer”^{44(p,r,u,v)}.

²¹A.C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3272.

²²(a)G.W. Parshall, *Acc.Chem. Res.* 3 (1970) 139. (b) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 327. (c) M.I. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 73. (d) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 97. (e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1979) 287. (f) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 32 (1980) 325. (g) I. Omae, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 40 (1982) 174. (h) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 42 (1982) 245. (i) E.C. Constalbe, *Polyhedron* 3 (1984) 1037. (j) A. D. Ryabov, *Synthesis*. (1985) 233. (k) I.P. Rothwell, *Polyhedron*, 4 (1985) 177. (l) G.R. Newkone, W.E. Puckett, V.K. Gupta, G.E. Kiefer, *Chem Rev.* 86 (1986) 451. (m) M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 109 (1990) 567. (n) M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.* 64 (1992) 335. (o) J. Spencer, M. Pfeffer, *Adv. Met. Org. Chem*, 6 (1998) 103. (p) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 759. (q) W.A. Herrmann, V.P.W. Bohm, C.P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 23. (r) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem, Int. Ed.* 40 (2001)3750. (s) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1917. (t) R. B. Bedford, *Chem. Commun.* 103 (2003) 1759. (u) M.E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* 59 (2003) 1837. (v) J.T. Singleton, *Tetrahedron*, 59 (2003)1837. (w) F. Bellina, A. Carpita, B. Rossi, *Synthesis*, 15 (2004) 2419. (x) R.B.F. Bedford; C.S.J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2283. (y) I.P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4055. (z) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*105 (2005) 2527

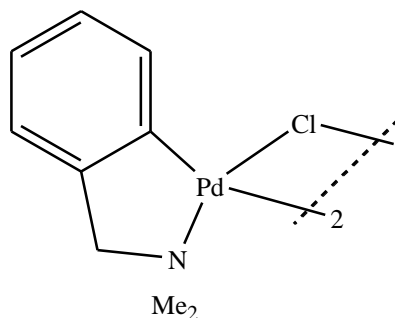
1.1.1 TIPOS DE PALADACICLOS

Inicialmente los paladaciclos se pueden dividir en dos tipos, aniónicos dadores de cuatro electrones (CY) o dadores de seis electrones (YCY).



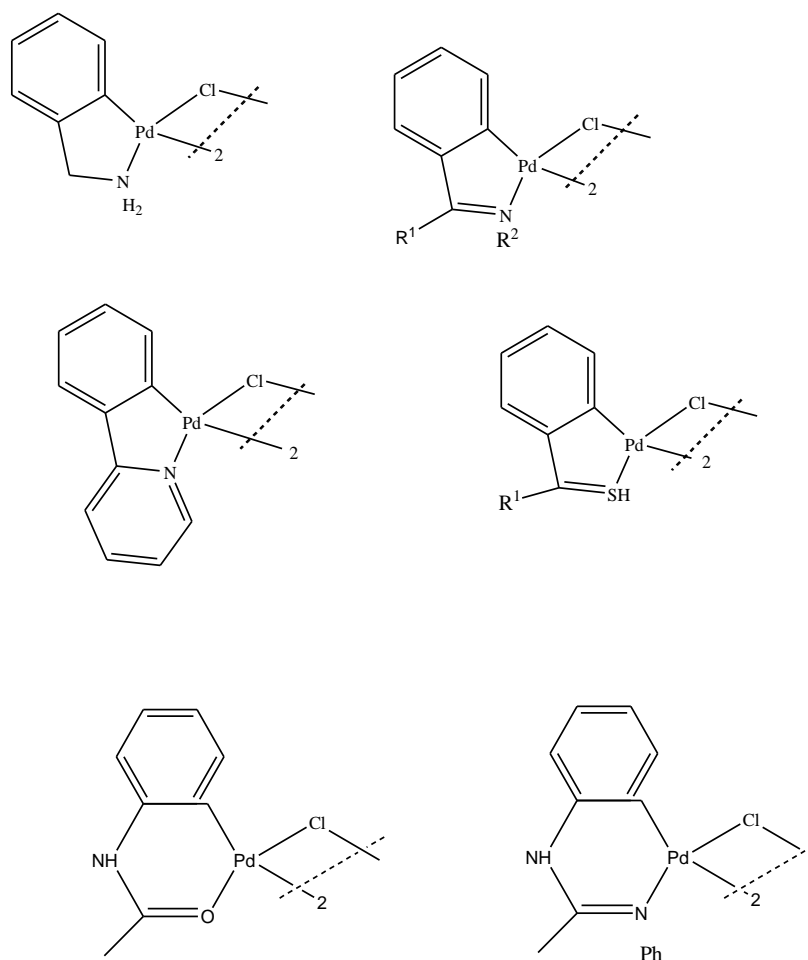
Esquema 1.5

Los primeros se pueden encontrar como dímeros con puentes de halógeno o acetato y en conformación *cisoide* o *transoide*, y también son frecuentes otras formas como las que se presentan en el Esquema 1.6.



Esquema 1.6

El carbono ortometalado es normalmente aromático sp^2 , y son más raros los ejemplos de carbonos sp^3 y sp^2 vinílicos. Con respecto al átomo dador, normalmente lo aportan diferentes grupos que se han recogido en el Esquema 1.7:

**Esquema 1.7**

Aunque el anillo ortometalado puede variar entre 3 y 11 miembros, los más habituales son los de cinco o seis miembros, típicamente derivados de aminas terciarias e iminas. En cuanto a los paladaciclos YCY, son habitualmente simétricos con dos anillos de cinco miembros equivalentes, aunque se han caracterizado compuestos asimétricos con anillos de cinco y de seis miembros.

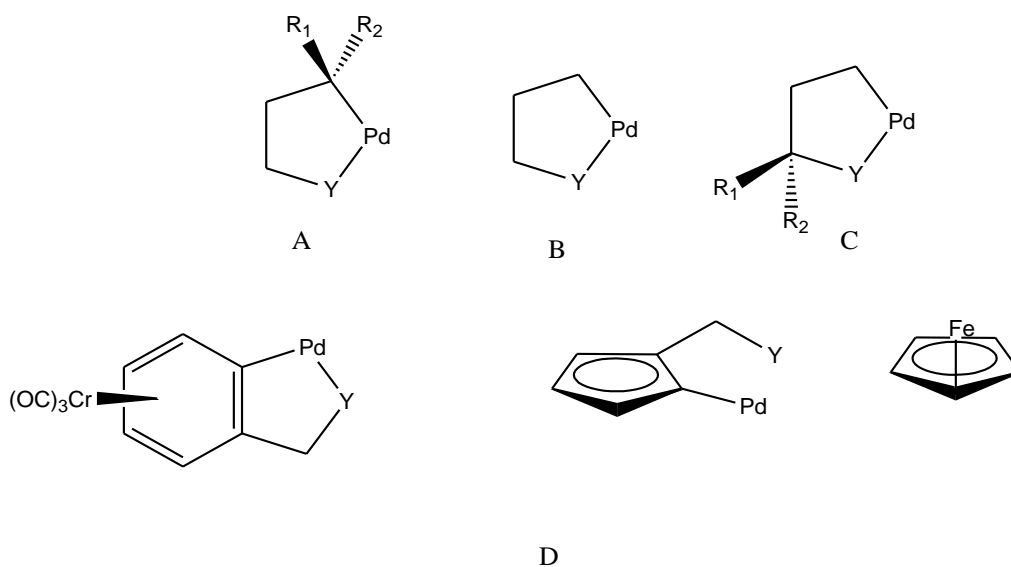
En el presente proyecto nos hemos centrado en paladaciclos de tipo aniónico dadores de 4 electrones con anillos ortometalados tipo imina de seis miembros.

La ciclopaladación es considerada generalmente una reacción en dos pasos, consiste en un ligando sujeto al centro del metal que se encuentra cercano a un enlace C-H y el posterior cerramiento del anillo por la formación del enlace M-C. La formación del enlace σ por la sustitución electrófila ha sido descrita en estudios de derivados del azobenceno con paladio (II) donde la ciclopaladación ocurre en el anillo bencénico que comparte los electrones donados por los sustituyentes.

Los sustratos N-dadores como azobencenos, iminas, fenilpiridinas y benzoquinolina han sido extensamente usados en reacciones de ciclometalación y han mostrado una fuerte tendencia a formar, con precursores de paladio, anillos de 5 miembros ciclopaladados con centros cuadrado planares de paladio (II).

La estabilidad del anillo que contiene al metal es la razón motivadora de numerosas investigaciones de mecanismos de importancia en procesos catalíticos²³.

De forma general, en el Esquema 1.8 se representan los diferentes tipos de quiralidad que pueden exhibir los paladaciclos.



Esquema 1.8

Es bastante inusual encontrar un carbono estereogénico directamente enlazado vía σ al metal (**A**). En **B** el centro estereogénico que se enlaza de forma directa al paladio es un átomo dador asimétricamente sustituido, como una amina, fosfina o tioéter. El tipo de complejo conformacionalmente más estable y que ofrece mayores aplicaciones se muestra en **C**, con un centro quiral en el anillo ortometalado pero no directamente enlazado al metal. Por último en **D** se observa quiralidad planar exhibida por la molécula, normalmente debido a grupos ferrocenilo o η^6 -carbonilos de cromo. Este último tipo ha crecido mucho recientemente y presentan aplicaciones importantes en síntesis asimétrica²⁴.

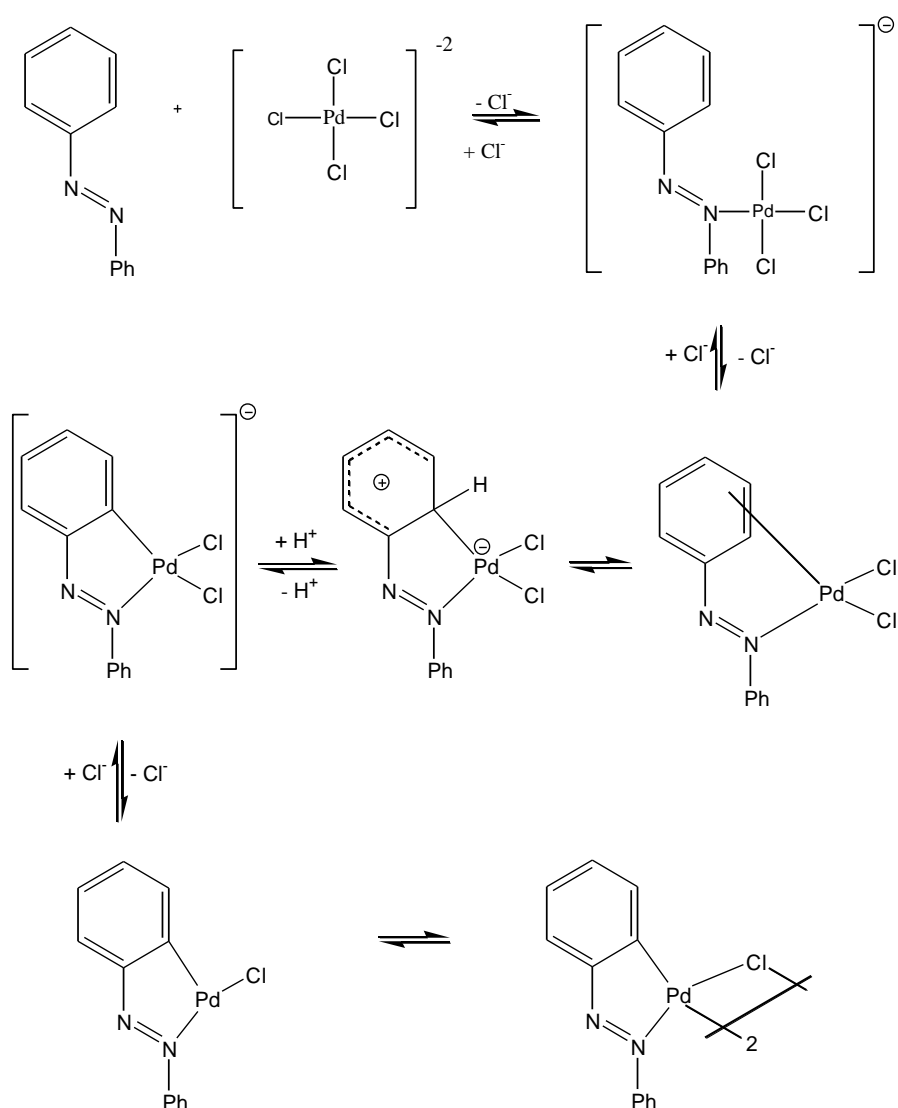
²³ M. Ghedini, L. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 1373–1390

²⁴ T.K. Hollis, L.E. Overman, *J Organomet. Chem.* 576 (1999) 290.

En general, los paladacillos quirales se pueden usar para determinar el exceso enantiomérico de varias especies en disolución, resolución de ligandos bidentados enantiopuros tipo P-P, P-N, P-S y, como se ha comentado, en síntesis asimétrica, bien como catalizadores o como plantatos estequiométricos. En estos casos el ligando quiral permanece unido al Pd(II) ofreciendo un buen nivel de discriminación, mientras que ésta no se observa en otros casos en los que haya procesos redox Pd(II)/Pd(0) implicados y el ligando es liberado, como en la reacción de Heck.

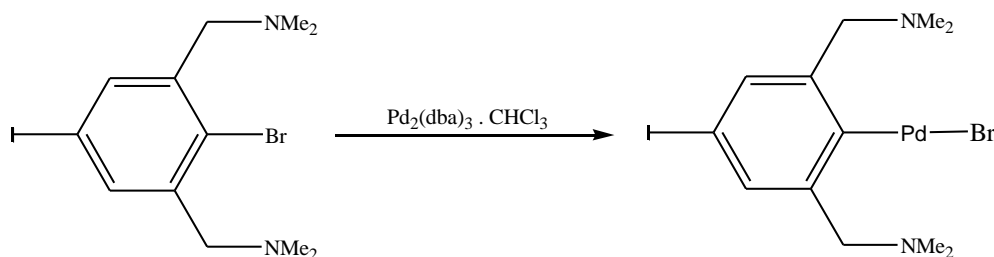
1.1.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y REACTIVIDAD

En la actualidad se conocen diferentes rutas sintéticas para la preparación de estos compuestos: activación térmica de un enlace C-H, adición oxidativa, transmetalación o adición nucleófila sobre un enlace insaturado. El primer método es el más simple y directo, utilizando como precursores sales de tetracloropaldato con una base o bien acetato de paladio en ácido acético o benceno. En el presente proyecto hemos utilizado este método con acetato de paladio en ácido acético como precursor. Se asume un mecanismo de sustitución aromática electrofílica que se muestra en el Esquema 1.9:



Esquema 1.9

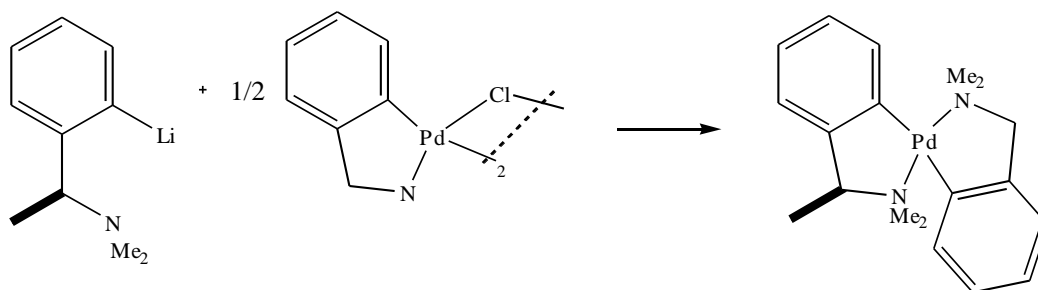
Por su parte, la adición oxidativa de haluros de arilo es un método útil para generar paladacilos que no se pueden obtener por activación directa. En este caso los compuestos de partida habituales son $\text{Pd}(\text{dba})_2$ o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ que dan lugar a diferentes paladacilos según los ligandos empleados.



Esquema 1.10

Esta ruta sintética es importante en la generación de paladacilos que contienen funcionalidades reactivas y que por tanto pueden experimentar más reacciones sobre el ligando metalado, como la síntesis de sistemas heterobimetálicos o dendrímeros²⁵.

La reacción de transmetalación se usa frecuentemente en la generación de paladacilos, siendo los reactivos de organolitio y organomercurio los más habituales. Por ejemplo, los compuestos de bis-ciclopaladato se preparan fácilmente por transmetalación vía ligandos organolitados que contienen átomos de nitrógeno u oxígeno, tal y como se muestra en el Esquema 1.11:

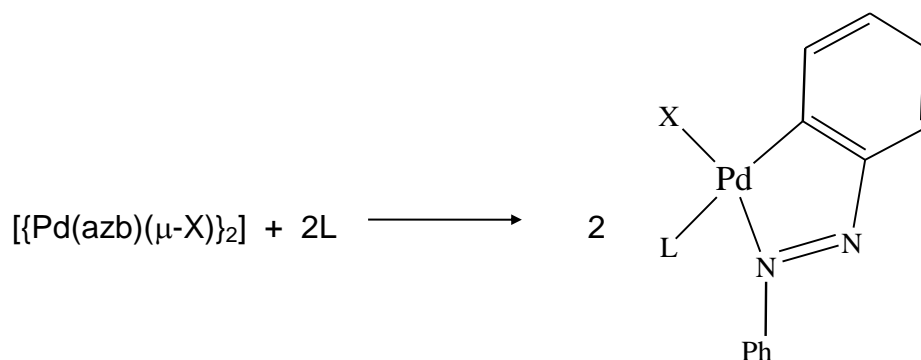


Esquema 1.11

²⁵ G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *J Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5127.

Una característica común de los complejos ortometalados (C-N) de paladio(II) con puentes de halógeno es su elevada estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición que pueden ir desde los 280 °C del complejo con 2-fenilazofenilo hasta los 327 °C del complejo con 2-piridifenilo. Además, estos compuestos suelen ser muy insolubles en los disolventes orgánicos habituales, lo que en algunos casos puede dificultar su caracterización en disolución o su utilización como precursores en determinadas vías sintéticas. No obstante, su uso como compuestos de partida en la preparación de nuevos organoderivados de paladio (II) se encuentra ampliamente descrito en la bibliografía.

Así, el di- μ halocomplejo con azobenceno reacciona con ligandos neutros (L) como fosfinas terciarias, piridinas, etc., para dar complejos mononucleares²⁶ según el Esquema 1.13:



Esquema 1.13

Por lo que respecta a los demás di- μ halocomplejos mencionados, el proceso de síntesis se lleva a cabo partiendo de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ cuando el ligando ortometalado es la benzoquinolina o sus derivados²⁷ ó bien $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$. Como en el caso anterior, los compuestos dinucleares con puentes de halógeno se pueden utilizar como precursores de nuevos complejos mononucleares con ligandos fosfina^{48,28}, NH_3 ⁴⁹ y monóxido de carbono^{29,30} o complejos dinucleares con puentes de acetato o tiocianato⁴⁹.

²⁶ T. B. Crociani, R. Boschi, *J. Chem. Soc. (1975)* 531.

²⁷ G. E. Hartell; R. V. Lawrence; M.J. Smas, *Chem Comm.*, (1970) 912.

²⁸ M.A. Gutierrez, G.R. Newkome y J. Selbin, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 341.

²⁹ M.M. Mdleleni, J.S. Bridgewater, R.J. Watts, P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2334.

³⁰ C.A. Craig, R.J. Watts, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 309.

1.1.3 APLICACIONES DE LOS PALADACICLOS

- **PALADACICLOS CON APLICACIONES EN QUÍMICA MÉDICA**

El éxito clínico del cisplatino y sus derivados ha tenido un enorme impacto en la investigación de nuevos fármacos basados en metales. Desde su descubrimiento en 1965, se ha extendido significativamente la variedad de estructuras y metales de compuestos organometálicos con actividad anticancerígena.

El descubrimiento del cisplatino³¹ revolucionó la terapia contra el cáncer y muchos compuestos análogos al cisplatino han sido evaluados biológicamente desde entonces. Sin embargo, pocos de ellos poseen ventajas farmacológicas respecto al compuesto original. Sólo tres compuestos basados en platino (cisplatino, carboplatino y oxaliplatino) han sido reconocidos mundialmente.

Los derivados del paladio han sido estudiados como alternativa a los compuestos basados en platino ya que los complejos de platino (II) y paladio (II) tienen una estructura y termodinámica análoga. Sin embargo, la hidrólisis de los compuestos de paladio (II) es mucho más rápida (10^5 veces más rápido) por lo que es más complicada su investigación con propósitos farmacológicos. Aun así, los complejos ciclopaladados son menos tóxicos, por lo que son compuestos prometedores para aplicaciones antitumorales³².

En este contexto, los compuestos organometálicos, al tener propiedades intermedias propias de compuestos inorgánicos y de fármacos orgánicos se han empezado a considerar recientemente como una alternativa prometedora en química médica. Además de su capacidad para enlazarse con moléculas biológicas diana, estos compuestos poseen interesantes propiedades redox del catión metálico y una estereoquímica versátil. Hay que destacar que las especies organometálicas son relativamente lipofílicas y pueden ser combinadas con una gran variedad de ligandos orgánicos funcionales con reactividades muy específicas.

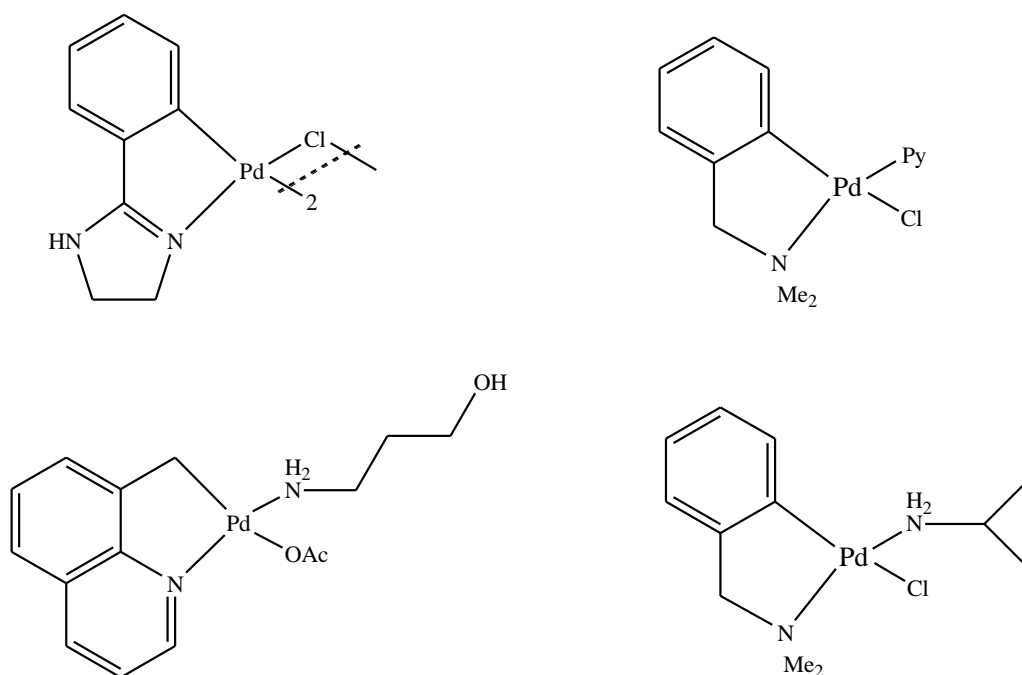
³¹ Krakoff, I. H., *Martinus Nijhoff Publishers* (1988) 351.

³² N. Cutillas, S. Y. Gorakh, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodríguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2784– 2797

Otra ventaja de los compuestos ciclometalados es que se pueden ajustar sus propiedades por modificación/sustitución en el propio esqueleto ortometalado o del ligando auxiliar, con la posibilidad de mejorar su citotoxicidad y farmacocinética.

La estructura y las interacciones “regioespecíficas”, resultado de los tipos de ligando y especificidad, también juegan un papel importante en el mecanismo de acción de estos compuestos. Conviene destacar que estos compuestos se comportan como profármacos (son fármacos que se administran en una forma inactiva, la cual con la metabolización se transforma en activa). Además, generalmente son bastante estables y por ello son fáciles de caracterizar.

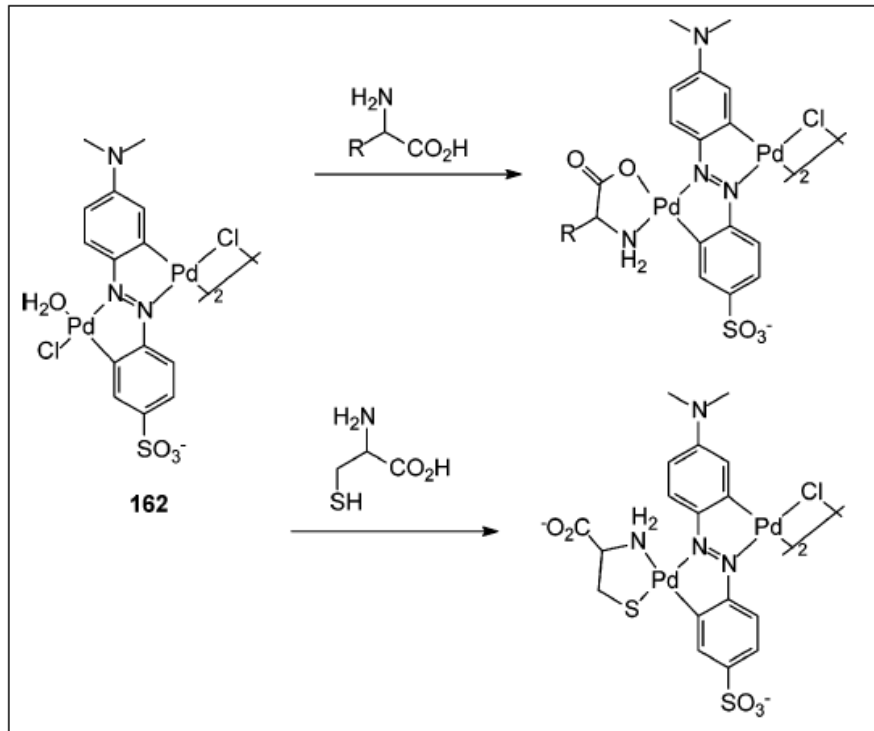
En el esquema se muestran algunos complejos de actividad probada, en los que destaca la mejora en la solubilidad una vez coordinados los ligandos amina, en comparación con los precursores de puentes de cloro.



Esquema 1.14

Entre otras aplicaciones no relacionadas con el cáncer, se puede destacar que paladaciclos de tipo oxima solubles en agua se han utilizado como catalizadores verdes en la degradación de pesticidas de tiofosfato y neurotoxinas.

Otros azo-paladaciclos con grupos sulfonato se pueden emplear como sensores cromogénicos de aminoácidos en disolución acuosa. De ese modo se han seguido algunos restos específicos de metionina (relacionado con el Alzheimer) o la deficiencia de cisteína implicada en daños en el hígado o lesiones en la piel³³.

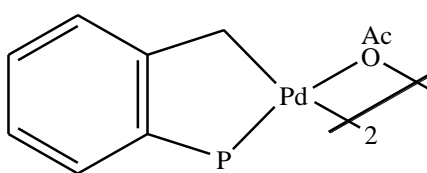


Esquema 1.15

³³ J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Am. Chem. Soc., Chem. Rev.* (2005)

• PALADACICLOS COMO PRECURSORES DE CATALIZADORES

Las primeras aplicaciones en catálisis de algunos paladaciclos son relativamente recientes. Así, a mediados de los 80 se utilizó un trifenílfosfito ortometalado en hidrogenación de dobles enlaces³⁴ y poco después complejos de azobenceno y paladio en la reducción selectiva de diferentes funciones³⁵. No obstante, fue la síntesis y aplicación como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del paladaciclo de Herrman-Beller³⁶ (Esquema 1.16) lo que renovó el interés en estos compuestos como catalizadores, interés mantenido y aumentado hasta hoy.



Esquema 1.16

En los últimos años ha habido cientos de referencias sobre nuevos paladaciclos como precursores de estas reacciones, sobre todo las de tipo Heck y Suzuki. Es importante destacar que, tal y como se refleja en una revisión reciente^{22(y)}, en la gran mayoría de los casos los paladaciclos sirven como reserva de las especies catalíticamente activas de Pd(0).

Por lo que respecta a la reacción de Heck, casi cualquier paladaciclo promueve el acoplamiento de yodo y bromoarenos con alquenos a temperaturas relativamente elevadas, frecuentemente con la ayuda de una base y bromuro de tetrabutilamonio. Es sabido que en estas condiciones de reacción (> 100° C) incluso trazas de paladio en los matraces pueden catalizar la reacción³⁷, lo que refuerza la tesis mencionada sobre el papel de los paladaciclos como reserva de Pd(0) y apunta a la existencia de un ciclo catalítico clásico Pd(0)/Pd(II)³⁸.

³⁴ L.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 743, (1986), 108.

³⁵ P. K. Santra, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.* 279, (1987) 39. A. Bose, C.R. Saha, *J. Mol. Catal.* 271, (1989) 49.

³⁶ M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1848, (1995) 34.

³⁷ A.S. Gruber, D. Pozebon, A.L. Monteiro, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* 7345 (2001) 42.

³⁸ M.T. Reetz, J.G. de Vries, *Chem. Commun.* (2004) 1559. A.H.M. de Vries, J.M.C.A. Mulders, J.H.M. Mommers, H.J.W. Henderickx, J.G. de Vries, *Org. Lett.* 5 (2003) 3285.

Por estos y otros datos, las diferencias entre catalizadores se han racionalizado en términos de preactivación³⁹, asignando la etapa clave a la lenta liberación de especies de Pd(0) débilmente coordinadas. Por otra parte, sólo unos pocos paladacilos catalizan la reacción de Heck con cloroarenos⁴⁰ y en la mayoría de los casos se requieren temperaturas superiores a 150° C, siendo esta reacción uno de los retos importantes, junto a la inmovilización y al reciclado de los catalizadores.

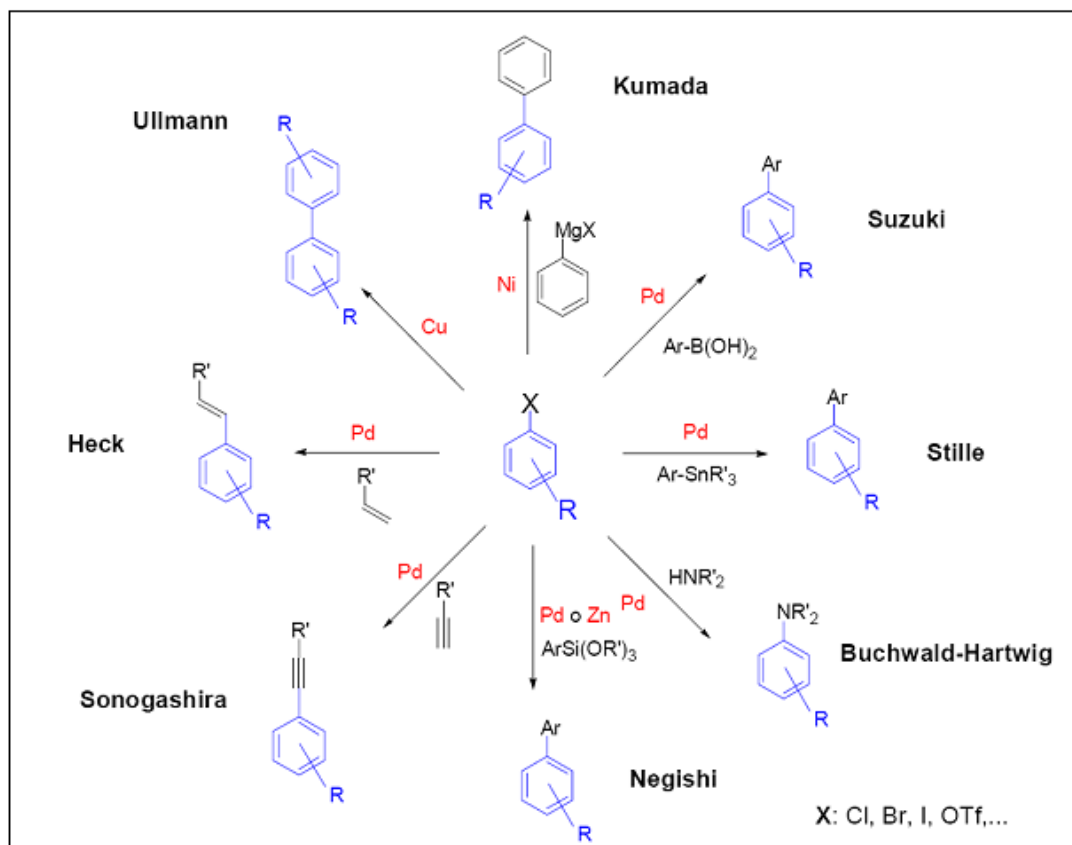
Los paladacilos son también buenos precursores de catalizadores para el acoplamiento de ácidos arilborónicos y haluros de arilo bajo condiciones de reacción suaves (reacción de Suzuki)^{22(w)}. De nuevo casi todos los paladacilos promueven el acoplamiento de bromuros y yoduros de arilo activados a temperaturas por encima de 80° C, con variaciones en función del disolvente y la base utilizados. Los principales retos en el acoplamiento de Suzuki son el uso de haluros de arilo poco reactivos, de los que hay pocos ejemplos⁴¹ principalmente con fosfapaladacilos o con paladacilos modificados con carbonos, y el acoplamiento de dos sustratos con elevado impedimento estérico⁴². Es interesante mencionar que distintos paladacilos han mostrado su utilidad en otras reacciones catalíticas de formación de enlaces C-C, C-N ó C-P, como son las de Ullman, Stille, Kumada, Negishi o Sonogashira que se muestran en el Esquema 1.17:

³⁹ I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* (2000) 100, 3009 b) Beletskaya, I.P.; Kashin, A.N.; Karlstedt, N.B.; Mitin, A.V.; Kazankov, G.M. *J. Organomet. Chem.* 622 (2001) 89.

⁴⁰ For a review of the reactivity of chloroarenes, see: A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 4176.

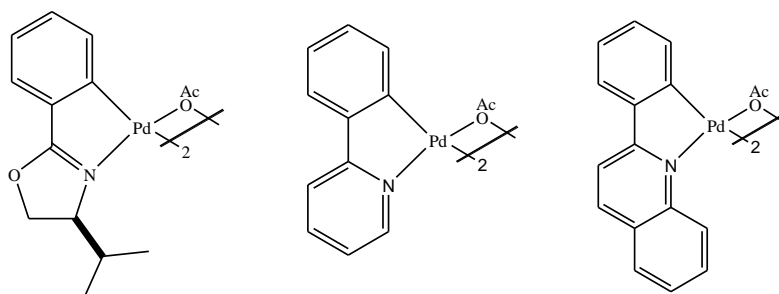
⁴¹ a) D.A. Alonso, C. Najera, M.C. Pacheco, *J. Org. Chem* 67 (2002) 5588. b) R.B. Bedford, C.S.J. Cazin, *Chem. Commun.* (2001) 1540 c) T. Mino, Y. Shirae, M. Sakamoto, T. Fujita, *Synlett.* (2003) 882 d) D. Zim, A.S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont, A.L. Monteiro, *Org. Lett.* 2 (2000) 2881. e) S. Gibson, D.F. Foster, G.R. Eastham, R.P. Tooze, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* (2001) 779 f) O. Navarro, R.A. Kelly, S.P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16194.

⁴² G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, *F. J. Glorius, Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15195.



Esquema 1.17

Por otra parte, es destacable la participación de algunos paladaciclos en reacciones de oxidación que emplean oxígeno a presión atmosférica. Estos sistemas no son tan tóxicos como los oxidantes clásicos y presentan un mayor respeto medioambiental. Así, algunos paladaciclos derivados de 2-fenilpiridina, quinolina y oxazoles (Esquema 1.18) se han mostrado como catalizadores eficientes para oxidación de alcoholes primarios y secundarios a los correspondientes aldehídos y cetonas sin la adición de reoxidantes⁴³.



Esquema 1.18

⁴³ K. Hallman, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 260 b) S. Paavola, K. Zetterberg, T. Privalov, I. Csoregh, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 237.

- **PALADACICLOS MESOGÉNICOS (CRISTALES LÍQUIDOS)**

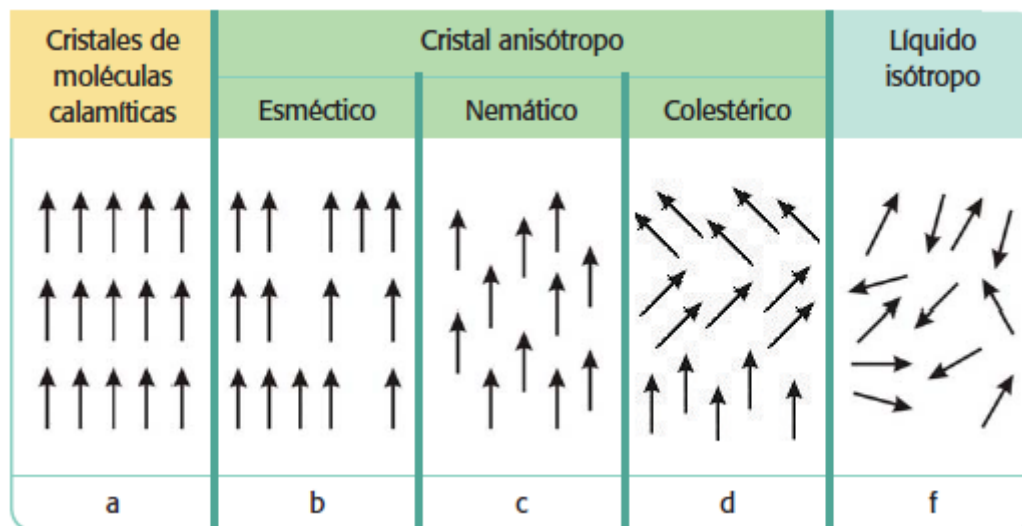
Un cristal líquido se define como una estructura en la cual se encuentran estados de organización con simetría menor que un cristal y mayor que un líquido. Por esta razón estos compuestos comparten algunas características físicas propias de los sólidos (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.) debidas al ordenamiento tridimensional de las moléculas en el cristal y otras propias de los líquidos, especialmente su fluidez, lo que los hace interesantes para diversas aplicaciones tecnológicas.

La historia de los cristales líquidos se remonta a 1888, cuando el botánico austríaco Otto Reinitzer trabajaba con derivados del colesterol para determinar sus propiedades químicas y biológicas. Reinitzer se sorprendió al encontrar un componente que parecía tener dos puntos de fusión constantes, en lugar de tener un único punto de fusión que determine el paso del estado sólido al líquido. Primero, los cristales se fundían dando lugar a un fluido denso y opaco, y luego éste, a temperaturas superiores, se convertía en un líquido transparente parecido al agua. Estimulados por esto, los científicos comenzaron la búsqueda de otras sustancias similares. Se encontraron varios derivados del colesterol y de tintes que se comportaban así. Se concluyó que éstas muestran una mesofase, es decir, una fase intermedia en ciertos rangos de temperatura; son sustancias líquidas que poseen una estructura interna típica de los sólidos en esos rangos de temperatura.

Respecto a los tipos de cristales líquidos existen varias clasificaciones posibles no excluyentes: por geometría molecular (calamíticos –relación longitud/diámetro muy alta, forma de varilla, listón o elipsoide - ; y discóticos – relación longitud/diámetro muy baja), por causa de aparición (liotrópicos -se forman al destruir la red cristalina del compuesto por adición de un disolvente- ; y termotrópicos - se forman por fusión de la fase sólida) y según el tipo de enlace (moleculares o iónicos).

Se distinguen además tres tipos de estructuras supraorganizativas dentro de los cristales termotrópicos:

- **Esmécticos:** la regularidad de posición molecular está parcialmente abolida. Las moléculas se sitúan al azar en estratos paralelos que distan entre sí unos 2 Amströng. La orientación molecular es constante.
- **Nemáticos:** ya no existen estratos. La posición de las moléculas es completamente desordenada, pero éstas tienen forma de varilla y están apuntando en la misma dirección. La única regularidad es la constancia de orientación.
- **Colestéricos:** estos cristales son llamados así debido a que poseen una estructura molecular similar a la del colesterol. Si bien los cristales líquidos colestéricos se asemejan a los nemáticos, el eje molecular cambia secuencialmente de dirección. Este efecto es explicado mediante el análisis de la estructura molecular del cristal, y produce la rotación del eje de orientación, que al pasar de un plano a otro describe una trayectoria en forma de hélice.⁴⁴

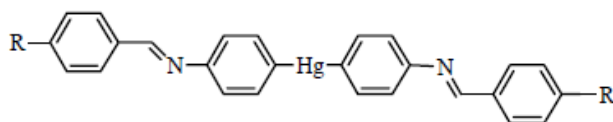


Esquema de ubicación y características de los estados posibles en las moléculas calamíticas.

⁴⁴ Riachi, S. M., Carreño, C., Constable, L., Tarabaín, P., Freites, M., Guilevski, C. G. (*Programa de divulgación científica para la enseñanza de las ciencias Cordobensis*) (2005).

Desde el descubrimiento del primer compuesto con comportamiento de cristal líquido y hasta hace pocos años, la mayoría de los compuestos con estas características eran moléculas puramente orgánicas. En los últimos años, sin embargo, los cristales líquidos que contienen átomos metálicos han sido también objeto de investigación y desarrollo. Estos compuestos reciben el nombre de metalomesógenos.

Los primeros metalomesógenos descritos en la bibliografía datan de 1923, y fueron descubiertos por Vorländer⁴⁵. Estos complejos son derivados bis(aril)mercúricos y destacan por ser de los pocos compuestos con comportamiento de cristal líquido que contienen enlaces σ (M-C).



Primeros metalomesógenos descritos en 1923 por Vorländer

La mayoría de los metalomesógenos descritos en la bibliografía no contienen enlaces σ (M-C)⁴⁶, probablemente debido a la baja estabilidad de los compuestos que contienen estos enlaces a temperaturas elevadas y, por tanto, a la falta de la estabilidad para actuar como metalomesógenos termotrópicos. Aun así, existen algunos metalomesógenos formados por compuestos organometálicos, como por ejemplo un amplio grupo de derivados ciclopaladados^{47 48}, algunos derivados del ferroceno⁴⁹ y algunos complejos de platino y paladio que contienen olefinas⁵⁰ o grupos acetileno⁵¹. La característica común de todos ellos es que contienen cadenas alifáticas largas⁵².

⁴⁵ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 105 (1923) 211.

⁴⁶ a) A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 375.

b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, 117 (1992) 215.

⁴⁷ a) M. J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 1899.

b) M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1201.

c) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 711.

⁴⁸ V. Cîrcu* and C. M. Simonescu, *Cryst. Res. Technol.*, 45.5 (2010) 512 – 516

⁴⁹ a) J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, C.-D. Poon, *Chem. Commun.*, (1988) 1439.

b) R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, *Chem. Commun.*, (1991), 909.

c) R. Deschenaux, J. Santiago, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 219.

⁵⁰ a) J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, N. J. S. Salt, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, (1990) 229.

b) J. P. Rourke, F. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 3009

⁵¹ a) T. Kaharu, H. Matusubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, 1(1991) 145.

Además, la presencia del átomo del metal aporta a los mesógenos propiedades características de los complejos tales como el color o conductividad. Dentro de este campo, los complejos ciclometalados de Hg(II), Mn(I), Re(I) y especialmente de Pd(II) constituyen uno de los grupos más extensamente estudiados.

Los paladaciclos mesogénicos han recibido mucha atención durante los últimos años debido a sus prometedoras propiedades⁵³. La reacción de metalación de un ligando particular se lleva a cabo con el propósito de mejorar alguna propiedad como la conductividad o el comportamiento redox.

En la mayoría de los casos los cristales líquidos que involucran a paladio son complejos dímeros o monómeros con anillos ortopaladados de cinco miembros derivados de iminas aromáticas⁵⁴, fenilpiridina⁵⁵ o fenilpirimidina⁵⁶ y fueron introducidos por su elevada estabilidad térmica y la versatilidad de ortometalación a la hora de construir paladaciclos de diferentes geometrías.

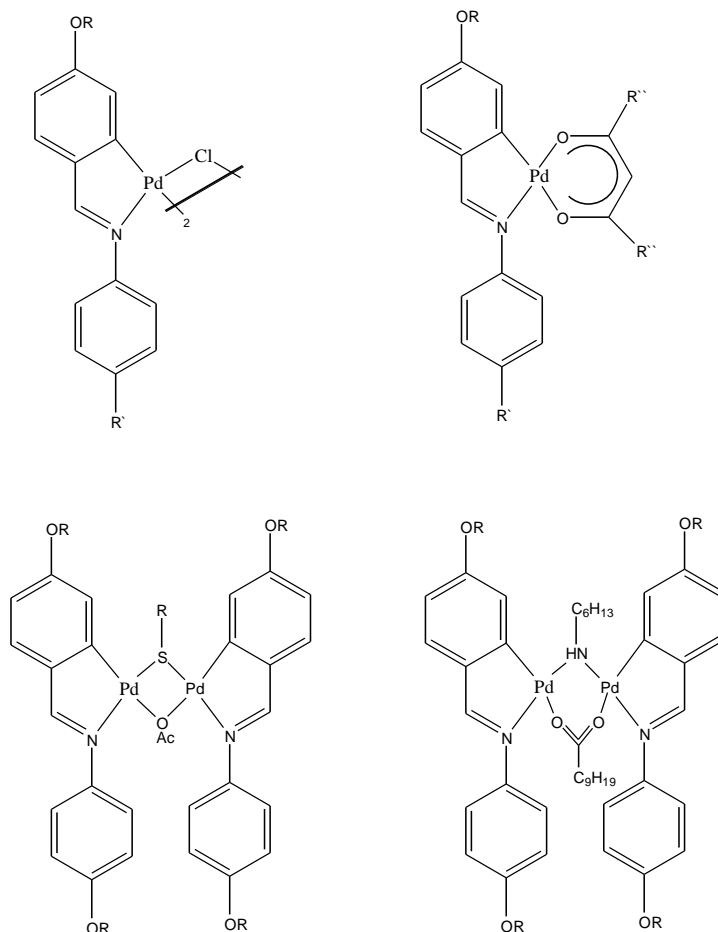
Este tipo de paladaciclos fueron los primeros ejemplos de cristales líquidos ferroeléctricos⁵⁷ y colestéricos que contenían metales⁵⁸.

Con diferencia la clase más común de cristales líquidos a partir de paladaciclos derivan de ligandos imina y algunos se muestran en el siguiente Esquema^{59 60}. En este esquema se aprecia el esfuerzo por disminuir la simetría de

b) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *Chem. Commun.*, (1984) 3.
⁵² Proyecto M. Mounir, Universidad de Barcelona, (2005)
⁵³ R. Gimenez, D.P. Lydon, J.L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.* 6 (2002) 527.
⁵⁴ M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 711.
⁵⁵ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 991.
⁵⁶ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzt, C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 887.
⁵⁷ P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Rémon, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1065.
⁵⁸ M.J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.S. Kitzrow, G. Heppke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1201.
⁵⁹ M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 711.
⁶⁰ (a) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1203. (b) M. J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* (1994) 116, 1899. (c) J. Buey, G. A. Díez, P. Espinet, S. García-Granda, E. Pérez-Carreno, *Eur.J.Inorg.Chem* (1998) 1235 (d) L. Díez, P. Espinet, J.A. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton trans.* (2001) 1189. (e) M. J Baena, J. Buey, P. Espinet, C. E. García-Pietro, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 998.

los primeros paladaciclos mesógenos, sobre todo cambiando la estructura de los puentes o rompiéndolos por reacción con ligandos dicetonato.

Las propiedades mesogénicas de estos paladaciclos también se han mejorado utilizando puentes de carboxilato voluminosos⁶¹.



Esquema 1.19

En los últimos años ha habido muchos estudios relativos a diseño de cristales líquidos debido a su gran potencial en un amplio rango de aplicaciones como sensores, almacenamiento de información, en mejora de contraste en pantallas y OLEDs. En este proyecto fin de grado intentaremos sintetizar nuevos compuestos similares a los del esquema que potencialmente se podrían comportar como cristales líquidos.

⁶¹ L. Díez, P. Espinet, J.A. Miguel, M.P. Rodríguez-Medina, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 261

- **PALADACICLOS FOTOLUMINISCENTES**

Durante las últimas décadas los compuestos orgánicos y organometálicos luminiscentes han despertado una atención considerable, sobre todo enfocada a sus aplicaciones prácticas en dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs)⁶². Así, algunos usos estudiados en los últimos diez años son la aplicación en pantallas planas por su elevada luminiscencia, rápida respuesta y abundante rango de colores. Dado que el fuerte acoplamiento spin-orbital de iones de metales pesados permite un eficiente cruzamiento entre estados excitados triplete y singulete, se puede obtener una elevada eficiencia cuántica, lo que ha llevado a una considerable investigación sobre complejos de metales pesados como dopantes de OLEDs⁶³. En concreto, algunos complejos ciclometalados de iridio han demostrado ser dopantes emisores muy eficientes en comparación con los utilizados en OLEDs fluorescentes convencionales. En este contexto, los paladaciclos luminiscentes son excepciones si se compara con la gran cantidad de compuestos de platino e iridio que muestran esta propiedad. De hecho es frecuente encontrar que la ciclopaladación de ligandos luminiscentes provoca una drástica disminución de esta propiedad. No obstante, los paladaciclos pueden encontrar aplicación si se comparan algunas propiedades estructurales y fotofísicas con las de compuestos análogos de platino e iridio⁶⁴.

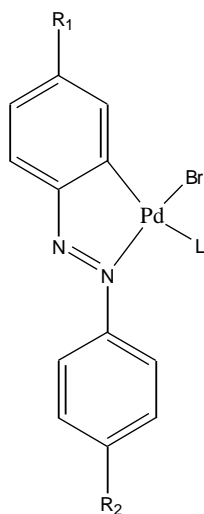
Los primeros ejemplos de paladaciclos que exhibían luminiscencia a temperatura ambiente fueron descritos por Kutal y colaboradores⁶⁵. Sintetizaron una serie de paladaciclos derivados de la ortometalación de azobencenos sustituidos de forma asimétrica (Esquema 1.20) y determinaron sus propiedades fotoquímicas. A los espectros de absorción de estos complejos se les atribuyó un carácter de intraligando (IL).

⁶² C.H. Chen, J. Shi, *J. Coord. Chem. Rev.* (1998) 171, 161. Richtner, M.M. *Chem Rev.* 104 (2004) 3003.

⁶³ (a) S. Lammansky, P. Diurovick, D. Murphy, F. Adbel-Razzaq, R. Kwang, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1704. (b) J. Li, P.I. Djurovich, B.D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *Polyhedron* 23 (2004) 419. (c) Wei. Lu, B.-X Mi, M.C.W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S. -T Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4958.

⁶⁴ (a) Kwon, T.H.; Cho, H.S.; Kim, M.K.; Kim, J.W.; Kim, J.J.; Lee, K.H.; Park, S.J.; Shin, I.K.; Kim, H.; Shin, D.M.; Chung, Y.K.; Hong, J.I. *Organometallics* 24 (2005) 1578. (b) Q.D. Liu, W.L. Jia, S. Wang, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1332.

⁶⁵ Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P.A. Grutsh, M. Santhanam, C. Kutal, *J Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8153.



247 $R_1 = \text{NMe}_2$, $R_2 = \text{NO}_2$, $L = \text{cis-4-stilbazole}$

248 $R_1 = \text{NMe}_2$, $R_2 = \text{NO}_2$, $L = \text{trans-4-stilbazole}$

249 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OMe}$, $L = \text{trans-4-stilbazole}$

Esquema 1.20

La emisión de paladaciclos que contenían el 4-nitro4'-(dimetilamino) azobenceno tenía lugar en la misma región y se atribuyó a una transición intraligando $\pi-\pi^*$, mientras que los paladaciclos de 4-metoxiazobenceno tienen una emisión atribuida a fluorescencia $n-\pi^*$ centrada en el ligando. Ghedini y colaboradores han realizado un excelente estudio comparativo sobre las propiedades fotoluminiscentes de esta clase de paladaciclos derivados de azobenceno⁶⁶. Estas propiedades se han investigado en disolución a temperatura ambiente, mostrando en algunos casos elevados rendimientos cuánticos. El mejor resultado se obtuvo con el paladaciclo derivado del pigmento Nile Red (compuesto 252) ($\Phi_{em} = 0.23$, $\lambda_{em} = 660 \text{ nm}$ a temperatura ambiente en disolución de CH_2Cl_2) con una emisión superior a la del ligando libre. Algunos de estos resultados se muestran a continuación.

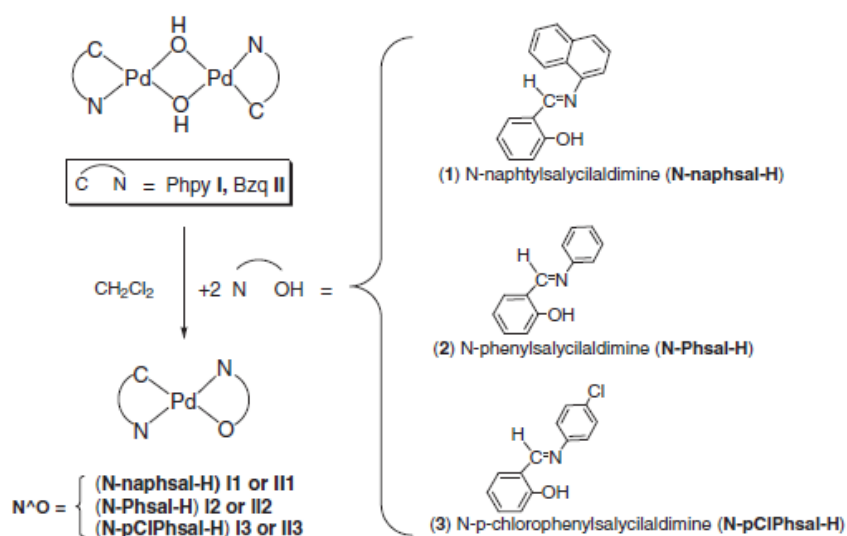
⁶⁶ (a) M. Ghedini, D. Pucci, G. Calogero, F. Barigelletti, *Chem. Phys. Lett.* (1997) 267, 341. (b) I. Aiello, M. Guedini, M. La Deda, *J. Luminescence* 96 (2002) 249.

Paladaciclo	$\lambda_{\text{máx}} \text{ emisión (nm)}$	T (°C)	Tiempo de vida	Φ	ref.
247	639	25			311
248	638	25	63 ps		311
249	550	25	α		311
250	560	25	1.7 ns	4.7×10^{-4}	312
251	600	25	< 0.5 ns	0.001	312
252	660	25	4.4 ns	0.23	313

Tabla 1.1

La composición y geometría de los compuestos descritos en este proyecto también los hace buenos candidatos para presentar propiedades luminiscentes análogas a las de los compuestos aquí presentados.

Nuestro grupo de investigación ha estudiado las propiedades luminiscentes de paladaciclos (C^N=fenilpiridina o benzoquinolina) con bases de Schiff. Los complejos objeto de este estudio mostraron un comportamiento inusual en términos de luminiscencia, algunos mostraron emisiones en disolución a temperatura ambiente y todos en disolución congelada en cloroformo y también en estado sólido⁶⁷.



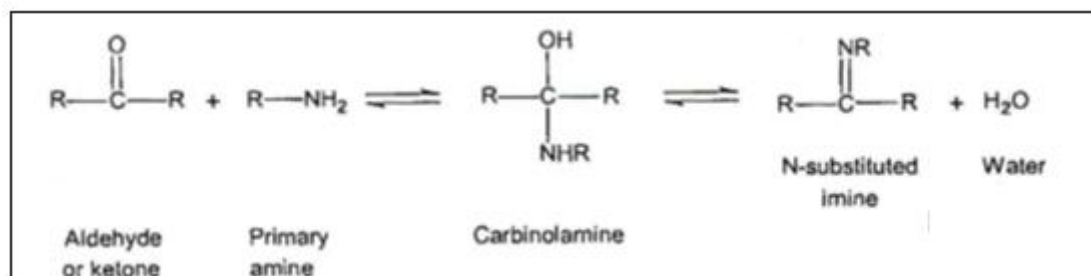
⁶⁷ M.D. Santana, R. García-Bueno, G. García, G. Sánchez, J. García, J. Pérez, L. García, J. L. Serrano, *Inorg. Chim. Acta*, 378 (2011) 49–55

1.2. BASES DE SHIFF

En el presente proyecto se han utilizado bases de Schiff como ligandos auxiliares para formar los complejos ortometalados de paladio objeto de estudio.

Las bases de Schiff fueron descubiertas por el químico alemán Hugo Schiff en 1864. El grupo característico de estos compuestos es el grupo azometino $RHC=N-R'$, donde R y R' corresponden a grupos alquilo, arilo, cicloalquilo o grupos heterocíclicos. Los distintos sustituyentes afectan a la estabilidad de estos compuestos; las bases de Schiff que contienen sustituyentes orgánicos son sustancialmente más estables y más fáciles de sintetizar que aquellas que contienen sustituyentes alquilo y de igual forma las bases de Schiff de aldehídos alifáticos son más inestables⁶⁸ y polimerizables⁶⁹ que las que tienen aldehídos aromáticos.

La formación de bases de Schiff a partir de aldehídos o cetonas es una reacción reversible que se lleva a cabo con catálisis ácida, básica o con aporte de calor.



Esquema 1.21

En el mecanismo de formación por adición nucleófila hay dos pasos a seguir para la exitosa formación de la base de Schiff. En un primer paso la amina reacciona con el aldehído o cetona dando un compuesto inestable llamado carbinolamina. Ésta pierde el agua por catálisis ácida o básica. Este paso de deshidratación es determinante en la reacción ya que si la concentración de ácido es demasiado alta la

⁶⁸ a) H. Tazoki, K. Miyano, *J. Chem. Soc.*, 9769(1959)

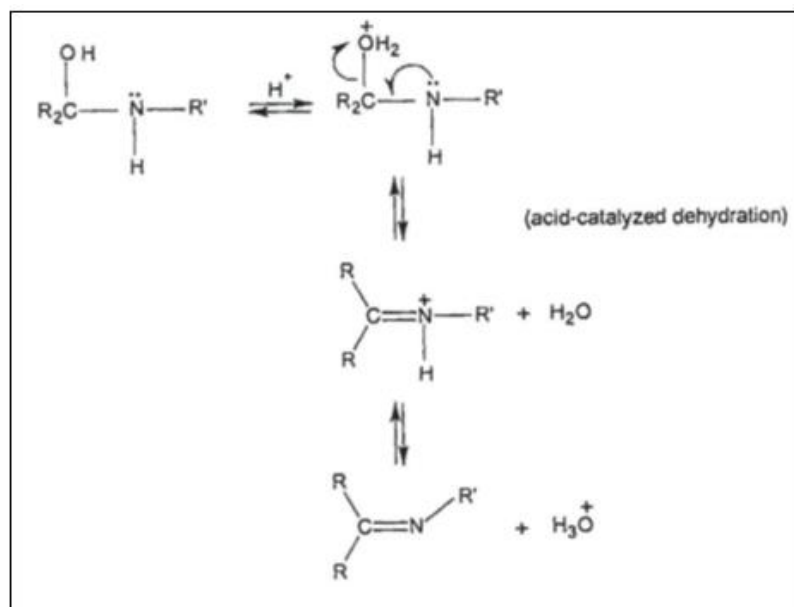
b) D.N. Robertson, *U.S.P.*, 2, 920,101(1960). c) C.M. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924)2463

d) C. Munir, S.M. Yousaf, N. Ahmad *J. Chem. Soc. Pak.*, 7(1985) 301

⁶⁹ a) K.N. Campbell, H. Sommers, B.K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 82

b) J. Hine, C.Y. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967). 2669

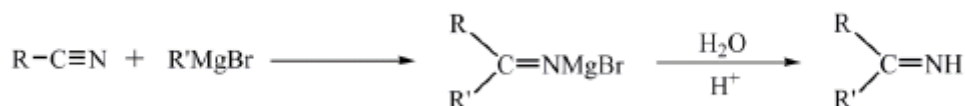
amina se protona y deja de ser nucleófila, por lo que el equilibrio tiende a la izquierda y no se forma la carbinolamina⁷⁰.



Esquema 1.22

También existen otras alternativas a la descrita por Hugo Schiff como la adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo, la condensación de nitrocompuestos aromáticos y un grupo de metileno activado, la oxidación de aminas, la reducción de alcoxiazidas o la reducción de oximas. No obstante el método clásico de formación de iminas es la condensación entre una amina primaria y un aldehído o cetona⁷¹

• Adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo



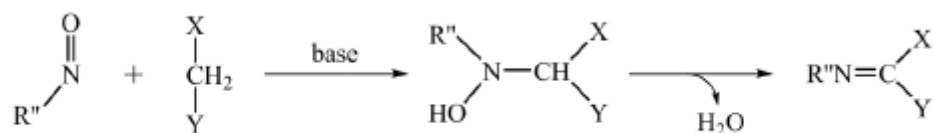
⁷⁰ N.Mishra, K.Poonia, D.Kumar, *International Journal of Advancements in Research & Technology*, 2 (2013) 52

⁷¹ a) S.I. Murahashi, T. Naota, and H. Taki, *J. Chem. Soc.*, 9 (1985) 613

b) G. Chu and C. Li, *Org. Biomol. Chem*, 8(20), (2010) 4716

c) Tesis Rodríguez-Vida, L., Universidad Barcelona (2013)

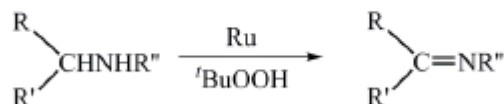
• **Condensación de nitrosocompuestos aromáticos y un grupo metileno activado**



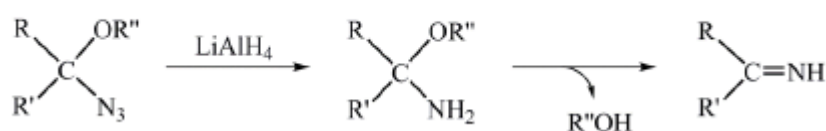
X, Y = grupos electroatrayentes

R'' = arilo

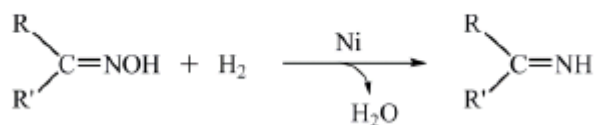
• **Oxidación de aminas**



• **Reducción de alcoxiázidas**



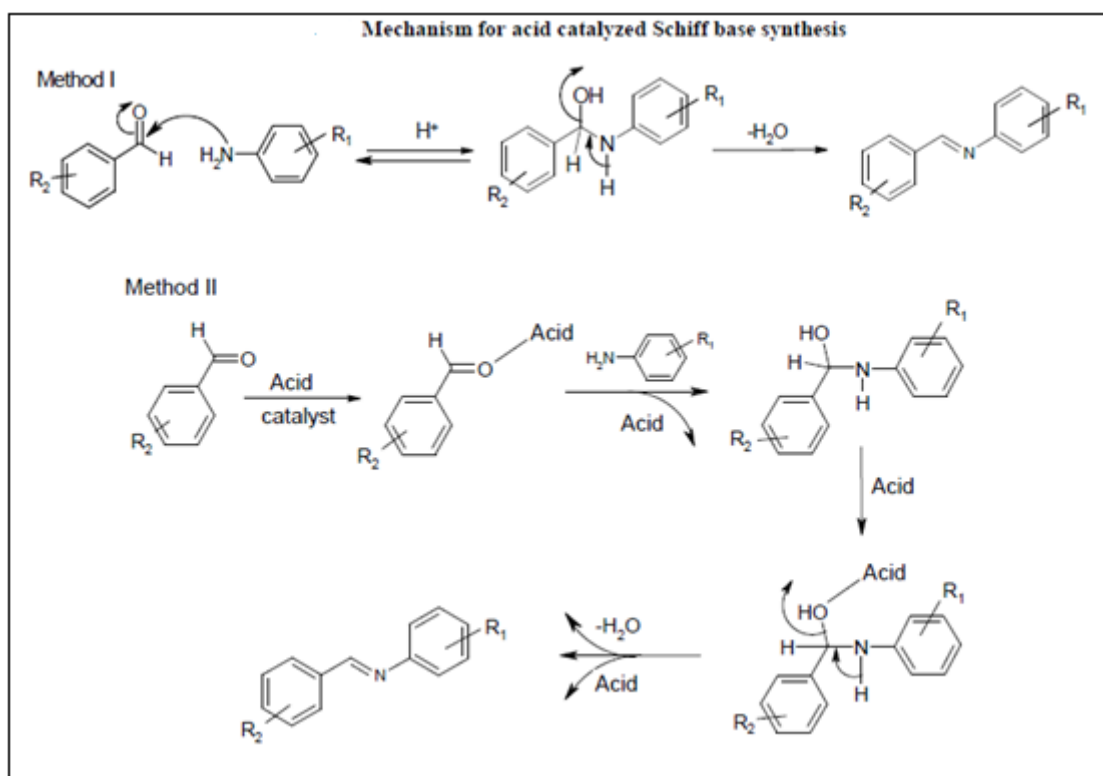
• **Reducción de oximas**



Esquema 1.23

Si nos centramos en el mecanismo de formación de bases de Schiff a partir de aminas y aldehídos existen dos métodos de síntesis. El método I, consiste en un ataque nucleófilo de la amina primaria al carbonilo que forma el intermedio α -aminoalcohol que en su degradación da una base de Schiff. La formación de la base de Schiff en el segundo paso depende de la eliminación de agua de la reacción de mezcla. Originalmente, la ruta clásica de síntesis descrita por Schiff involucraba la condensación de una amina primaria con compuestos carbonilo con una destilación azeotrópica simultánea para la eliminación de agua. La eliminación del agua también puede facilitarse mediante tamices, aparatos Dean-Stark o empleando disolventes deshidratadores como ortosilicato de tetrametilo y ortoformiato de trimetilo.

Para superar las dificultades de la eliminación de agua, la alternativa II emplea un ácido de Lewis para acelerar el ataque nucleófilo de la imina⁷².



Esquema 1.24

Las bases de Schiff derivadas de aminas y aldehídos aromáticos son muy importantes debido a sus aplicaciones en numerosos campos: biológico^{73 74}, inorgánico y en química analítica, componentes versátiles en adición nucleófila con reactivos organometálicos y en reacciones de cicloadición.

La química del doble enlace C=N juega un papel vital en el progreso de la ciencia química.⁷⁵

La presencia de un par de electrones en un orbital híbrido sp² del átomo de nitrógeno en el grupo azometino le confiere una excelente habilidad quelante a estos compuestos, sobre todo cuando son utilizados en combinación con uno o más átomos dadores cerca del grupo azometino. La combinación de la habilidad quelante de las bases de Schiff junto con su sencilla preparación y la flexibilidad de ambiente

⁷² S. Patil, S. D. Jadhav, U. P. Patil, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2012, 4 (2):1074-1078

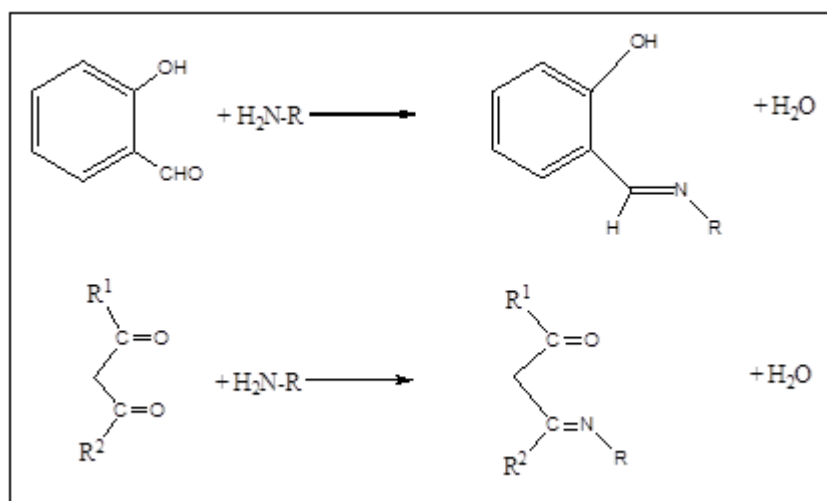
⁷³ Z. Yang, P. Sun, *Molbank*, 6 (2006), M514

⁷⁴ A. Prakash, D. Adhikari, *International Journal of Chem Tech Research*, 3,4 (2011) 1891-1896,

⁷⁵ D. Shrikrishna, V. Dinesh, A. Satish, P. Rajendra, *Int. J. Chem. Sci.*: 10(4), (2012) 1837-1843

químico del grupo C=N ha convertido a estos compuestos en ligandos de notable interés en la química de coordinación. Este tipo de complejos ha sido objeto de estudio en numerosos artículos y reviews, la mayoría de ellos centrados en la actividad catalítica de los complejos de bases de Schiff en numerosas reacciones homogéneas y heterogéneas⁷⁶. Además forman complejos estables con la mayoría de metales de transición exhibiendo diferentes modos de coordinación y funcionalidades.⁷⁷

Del elevado número de bases de Schiff que se conocen, las salicilaldiminas y las β -cetoiminas son de las más características. Estas bases de Schiff se forman por condensación del aldehído salicílico y β -dicetonas con aminas según las ecuaciones:



Esquema 1.25

Durante los últimos 25 años se han preparado numerosos complejos de níquel(II) con salicilaldiminas y β -cetoiminas que han sido recogidos extensamente en artículos de revisión⁷⁸.

⁷⁶ Tesis V Arun, Dr. M. Yusuff, Cochin University of Science and Technology, (2009)

⁷⁷ M. D. Santana, R. García, G. García, G. Sánchez, J. García, J. Pérez, L. García, J. L. Serrano, *Inorg. Chim. Acta*, 378 (2011) 49–55

⁷⁸ (a) R. H. Holm, G. W. Everett y A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, 7 (1966) 83.

(b) L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, 1, 192 (1966) 126.

(c) S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1966) 415.

(d) L. Sacconi, *Transition Met. Chem.* 4 (1968) 415.

(e) S. Yamada, E. Ohomo, Y. Kuge, A. Takanchi, K. Yamanonchi, K. Iwasaki, *Coord. Chem. Rev.*, 3 (1968) 199.

(f) M. D. Hobday y T.D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (1972) 311.

(g) R.H. Holm y M.J. O'Connord, *Prog. Inorg. Chem.*, 14 (1971) 14.

La mayor parte de estos complejos se han preparado por los tres métodos generales siguientes:

1. Reacción de una sal de níquel(II), habitualmente el acetato de Ni(II) hidratado, con la base de Schiff previamente preparada.
2. Reacción de condensación del bis(salicilaldehidato)-níquel(II) con la amina apropiada a reflujo en etanol o etanol/agua.
3. Por la denominada reacción "template" del aldehído con la amina en presencia de una sal de níquel(II).

Sin embargo, a pesar de la amplia química de la coordinación que producen estas bases de Schiff son prácticamente desconocidos complejos iónicos de los metales del grupo del níquel (catiónicos y aniónicos) en los que estén presentes, además de la salicilaldiminas o β -cetoiminas cualquier otro ligando, debido, probablemente a la dificultad de encontrar una vía de síntesis adecuada.

Como ya hemos mencionado anteriormente, la aplicación principal de los complejos de bases de Schiff se da en el ámbito de la catálisis. Pero existen otras aplicaciones en el campo de materiales electroluminiscentes, óptica no lineal, sensores electroquímicos, encapsulación, cristales líquidos y química médica.

3. OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

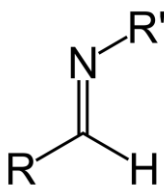
Con los antecedentes señalados, el objetivo del presente trabajo se centró en la síntesis y caracterización por diversas técnicas analíticas, espectroscópicas (IR, RMN, Masas) y de difracción de rayos X de monocristal de nuevos complejos ortometalados de Pd (II) con bases de Schiff como ligandos:

- I. Revisión bibliográfica sobre bases de Schiff, paladaciclos y acetato-complejos de Pd (II) como precursores en síntesis.
- II. Preparación de precursores metálicos dinucleares de tipo μ -acetato con bases de Schiff.
- III. Preparación de nuevos complejos por reacción de los precursores mencionados con ligandos con hidrógenos ácidos derivados de la condensación del aldehído salicílico y aminas aromáticas, potencialmente luminiscentes y con propiedades de cristales líquidos. Para ello se prepararán compuestos con baja simetría para conseguir un alto momento dipolar.
- IV. Caracterización por técnicas analíticas y espectroscopia IR, ^1H -RMN de los complejos aislados. (disponibles en la U.P.C.T y en la U.M).
- V. Estudio estructural, por difracción de rayos X de monocristal, de algunos de los complejos preparados.

CAPÍTULO 2

2.1 SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF

Como ya comentamos en la introducción, la condensación de grupos carbonilos con aminas primarias fue descubierta en 1864 por Hugo Schiff. Los productos de esta reacción contienen un enlace doble carbono-nitrógeno, con el átomo de nitrógeno conectado a un grupo arilo o alquilo y la fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 es un grupo arilo o alquilo que hace que se obtenga una imina estable. En un sentido estricto se conocen por bases de Schiff aquellos compuestos en los que R_2 es hidrógeno.



Esquema 2.1

Los ligandos del tipo bases de Schiff y sus complejos metálicos tienen una gran importancia en química de la coordinación, con numerosas publicaciones cada año acerca de su forma de preparación y de las distintas aplicaciones que tienen en reacciones químicas.

Respecto a su síntesis, las bases de Schiff se preparan normalmente por la condensación de una amina primaria o diamina con compuestos con un grupo carbonilo activo usando disolventes orgánicos como metanol, tetrahidrofurano y 1,2-dicloroetano, aunque durante los últimos años se han realizado investigaciones dirigidas al desarrollo de nuevos procesos tecnológicos benévolos con el medioambiente (química verde) que son factibles económica y tecnológicamente.

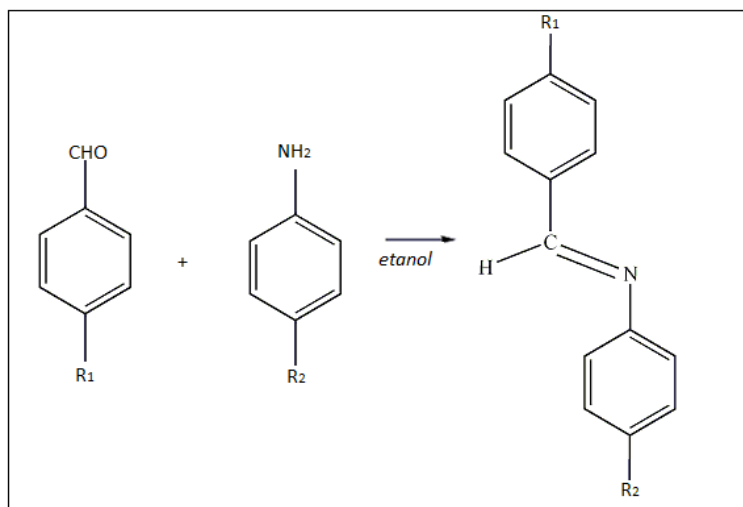
En la bibliografía podemos encontrar varios métodos de síntesis de bases de Schiff respetuosos con el medioambiente, centrados en la minimización de disolventes. Hossein⁷⁹ *et al.* realizaron la síntesis de bases de Schiff en estado sólido con P_2O_5/Al_2O_3 como catalizador obteniendo buenos rendimientos. Otro

⁷⁹H.Naeimi, H.Sharghi, F.Salimi, and K.Rabiei, *Heteroat. Chem.*, 19 (2008) 43

método posible es la irradiación con microondas, que está incrementando su popularidad ya que es un método limpio, barato y a menudo ofrece altos rendimientos y cortos tiempos de reacción.⁸⁰ También resulta atractiva la síntesis de bases de Schiff en medio acuoso donde se han obtenido buenos resultados con respecto a rendimientos y selectividad con una preparación sencilla y condiciones simples.⁸¹ ,o la síntesis de bases de Schiff empleando zumo de limón como catalizador ácido.⁸²

Algunas de estas metodologías presentan desventajas, como largos tiempos de reacción, altas temperaturas, costes altos de reactivos y catalizadores deshidratantes, catalizadores sensibles a la humedad, uso de aparatos especiales, etc. por lo que la optimización de las condiciones es un tema sujeto a estudio continuo.

En nuestro caso hemos realizado la síntesis de bases de Schiff por condensación de un aldehído y una amina con etanol como disolvente, según el método descrito en la parte Experimental que se resume en el siguiente esquema:



Esquema 2.2

En concreto hemos preparado las siguientes bases de Schiff, que posteriormente se harán reaccionar con acetato de paladio para conformar el esqueleto ortometalado de todos los compuestos sintetizados en el transcurso del proyecto:

⁸⁰Z. Yang*, P. Sun, *MDPI*, 4 (2006) 1075

⁸¹S.Bhagat, N. Sharma, and T.Singh Chundawat, *J. Chem.*,2013 (2013) 2

⁸² S. Patil*, S. D. Jadhav and U. P. Patil,*J. Sch. Res. Lib*, 4 (2012)1074-1078

N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina): $R_1=CH_3O$; $R_2=Cl$

N-4metoxibencilidenanilina: $R_1=CH_3O$; $R_2=H$

N-bencilidenanilina: $R_1=H$; $R_2=H$

N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina): $R_1=CH_3O$; $R_2=CH_3O$

N-benciliden-p-anisidina: $R_1=H$; $R_2=CH_3O$

En las Tablas 2.1 y 2.2 se muestran los datos más relevantes de la caracterización de estos compuestos por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.

Datos de R.M.N.-1H $\delta(SiMe_4)$ en acetona de bases de Schiff	
Compuesto	1H $\delta(SiMe_4)$
N-bencilidenanilina	8.43 (s, 1H, N=CH) 7.89 (m, 2H) 7.46 (m, 3H) 7.38 (m, 2H) 7.22 (m, 1H) 7.20 (m, 2H)
N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)	8.40 (s, 1H, N=CH) 7.83 (m, 2H) 7.20 (m, 2H) 6.95 (m, 4H) 3.87 (s, 3H, CH_3O) 3.83 (s, 3H, CH_3O)
N-benciliden-p-anisidina	8.50 (s, 1H, N=CH) 7.91 (m, 2H) 7.48 (m, 3H) 7.27 (m, 2H) 6.96 (m, 2H) 3.85 (s, 3H, CH_3O)
N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)	8.35 (s, 1H, N=CH) 7.84 (m, 2H) 7.33 (m, 2H) 7.13 (m, 2H) 6.98 (m, 2H) 3.87 (s, 3H, CH_3O)
N-4metoxibencilidenanilina	8.39 (s, 1H, N=CH) 7.86 (m, 2H) 7.38 (m, 2H) 7.21 (m, 3H) 6.99 (m, 2H) 3.88 (s, 3H, CH_3O)

Tabla 2.1

Con respecto a los datos observados en el espectro de ^1H -RMN podemos afirmar que la reacción ha tenido lugar, ya que aparece una señal a 8.35 ppm correspondiente al enlace tipo imina $\text{CH}=\text{N}$ (8-8.5 ppm). El área bajo las señales integra igual al número de hidrógenos que tiene ésta base de Schiff y aparece una señal correspondiente al radical CH_3O en 3.87 ppm.

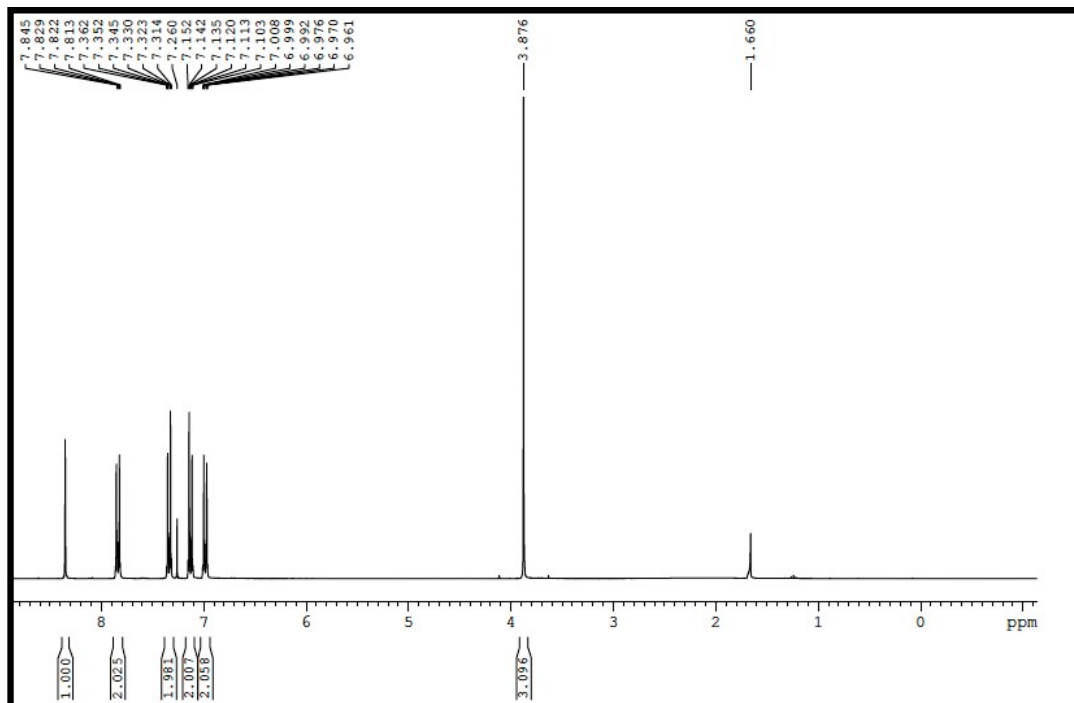


Figura 2.1 ^1H -RMN de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina

Datos de I.R. (cm^{-1} , Nújol) para vibraciones características de las bases de Schiff	
Compuesto	Vibraciones (cm^{-1})
N-bencilidenanilina	1631 s; 1585 s; 1314 m; 1198 s 1174 m ;1076 m; 976 m; 909 m 765 m; 549 s; 442 m
N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)	1625 m; 1604 m; 1579 m;1509 m 1308 m; 1290 s; 1250 s; 1183 m 1113 m; 1027 s; 970 m; 842 s 634 m; 552 s; 497 m
N-benciliden-p-anisidina	1607 s; 1580 m; 1515 s; 1296 m 1250 s; 1180 m; 1110 m; 1037 s 841 s; 762 m; 552 s; 497 m
N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)	1604 m; 1579 m; 1512 m;1320 m 1259 s; 1168 m; 1101 m; 1027 s 985 m; 842 s; 549 s
N-4metoxibencilidenanilina	1594 m; 1515 m; 1302 s; 1250 s 1165 s; 1021 s; 829 m; 695 m; 549 m

Tabla 2.2

En el espectro de infrarrojo (Figura 2.2) aparecen bandas intensas en 1604 y 1625 cm^{-1} que muestran la absorción característica de las iminas por la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ que aparece teóricamente en torno a 1600-1700 cm^{-1} . Además no observamos bandas de los grupos amino $\nu(\text{NH}_2)$ en 3300 cm^{-1} , ni del aldehído $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1700 cm^{-1} , lo que indica que no quedan compuestos de partida y se ha obtenido la base de Schiff. Otra característica a señalar son dos bandas intensas en 1027 y 842 cm^{-1} que aparecen en aquellos ligandos con anillos sustituidos en posición *-para*. A modo de comparación, en la figura 2.3 se muestra el espectro IR de N-bencilidenanilina que no tiene este tipo de sustitución y en el que esas bandas desaparecen.

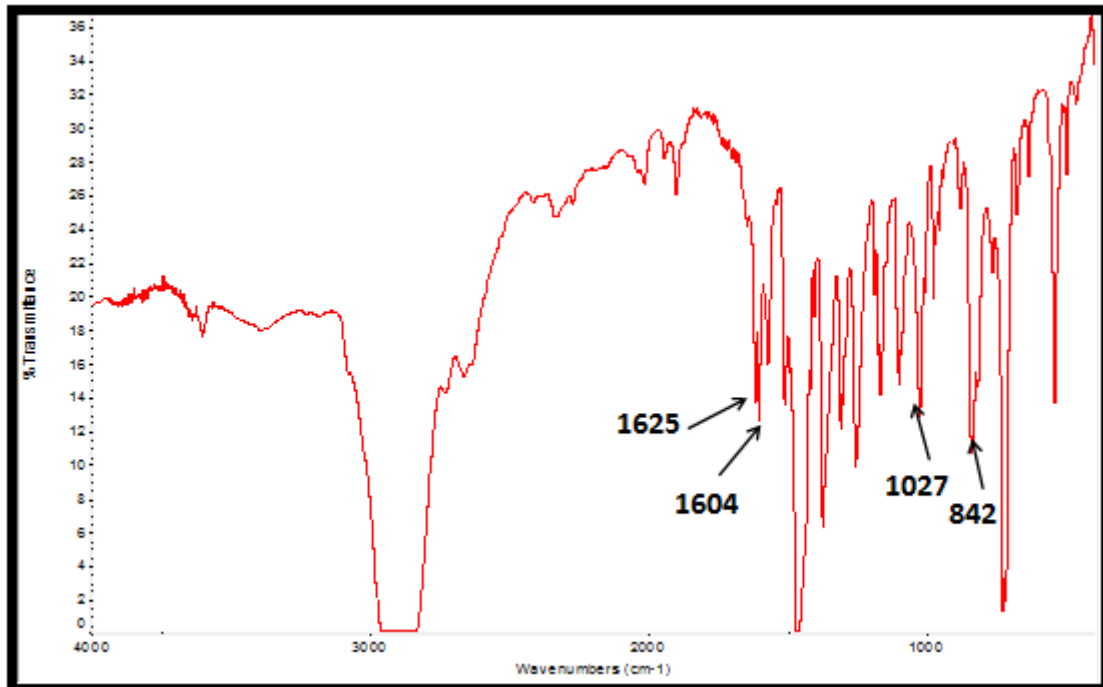


Figura 2.2 IR de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina

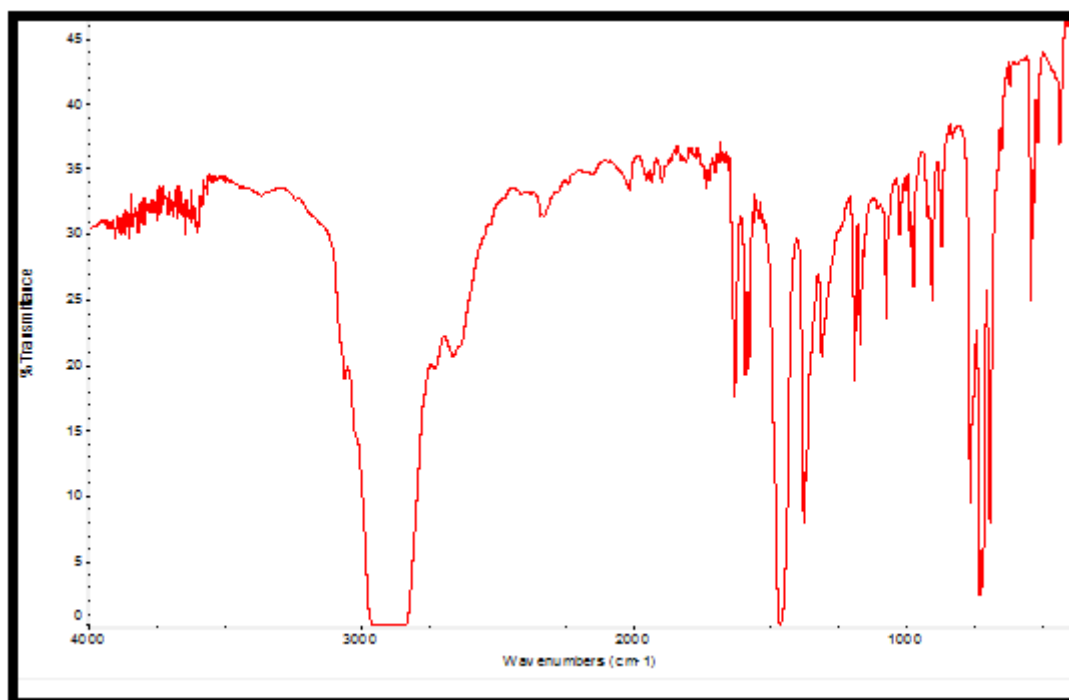


Figura 2.3 IR de N-bencilidenanilina

Los productos finales que nos planteamos sintetizar también contienen otras bases de Schiff como ligandos que se prepararon previamente. En este caso la síntesis de ligandos se ha realizado por condensación de aldehído salicílico con una amina, quedando por tanto un grupo $-OH$ con hidrógeno ácido susceptible de ser desprotonado (esquema 2.3).

Las bases de Schiff derivadas del aldehído salicílico han sido objeto de numerosos estudios debido a sus diversas aplicaciones en química, biología y tecnología^{83 84}. Las propiedades de estas bases están directamente relacionadas con la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular y la transferencia de protón en el equilibrio: $OH - - - N=C \rightleftharpoons O - - - HN$ ⁸⁵. En estas bases se ha confirmado la existencia de un equilibrio tautomérico, a temperatura ambiente mediante estudios espectroscópicos de RMN^{86 87}.

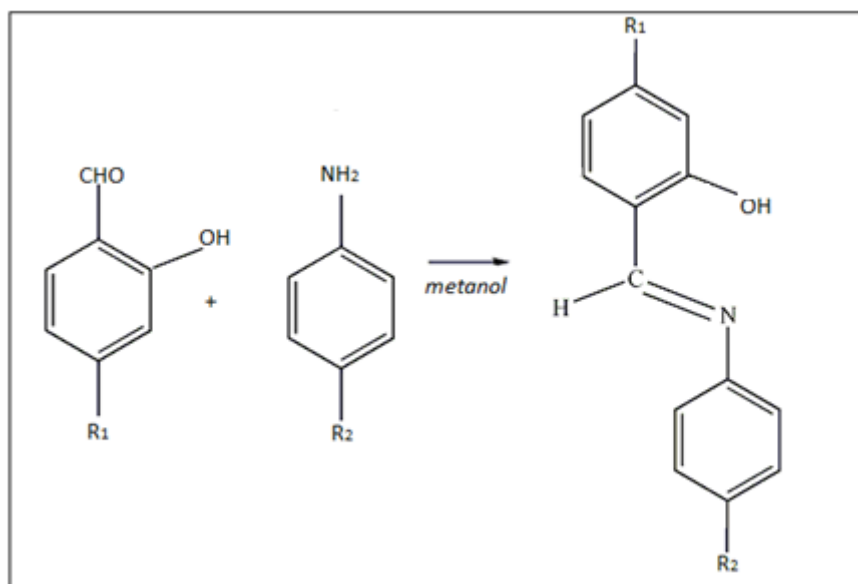
⁸³ E. Hadjoudis, *Mol. Engng.* 5 (1995) 301

⁸⁴ T. Dziembowska, *Polish. J. Chem.* 72 (1998)193

⁸⁵ W. Schilf, B. Kamiński, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Szady-Chelmieńska, *J. Mol. Struct.* 552 (2000) 33

⁸⁶ Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, *Magn. Reson. Chem.* 37 (1999) 274

⁸⁷ Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, E. Majewski, P. E. Hansen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000) 2



Esquema 2.3

En el presente proyecto hemos preparado las siguientes bases de Schiff derivadas del aldehído salicílico:

N-saliciliden(4-cloroanilina): R₁=H; R₂=Cl

N-saliciliden-p-anisidina: R₁=CH₃O; R₂=Cl

N-saliciliden-4sulfonatoanilina: R₁=H; R₂=SO₃Na

En concreto cabe mencionar la distinta síntesis de la base de Schiff N-saliciliden-4sulfonatoanilina en la que el ácido sulfanílico fue suspendido en metanol y desprotonado por adición de hidróxido sódico durante una hora a reflujo. En la parte experimental se puede encontrar más información relativa a la preparación de este compuesto.

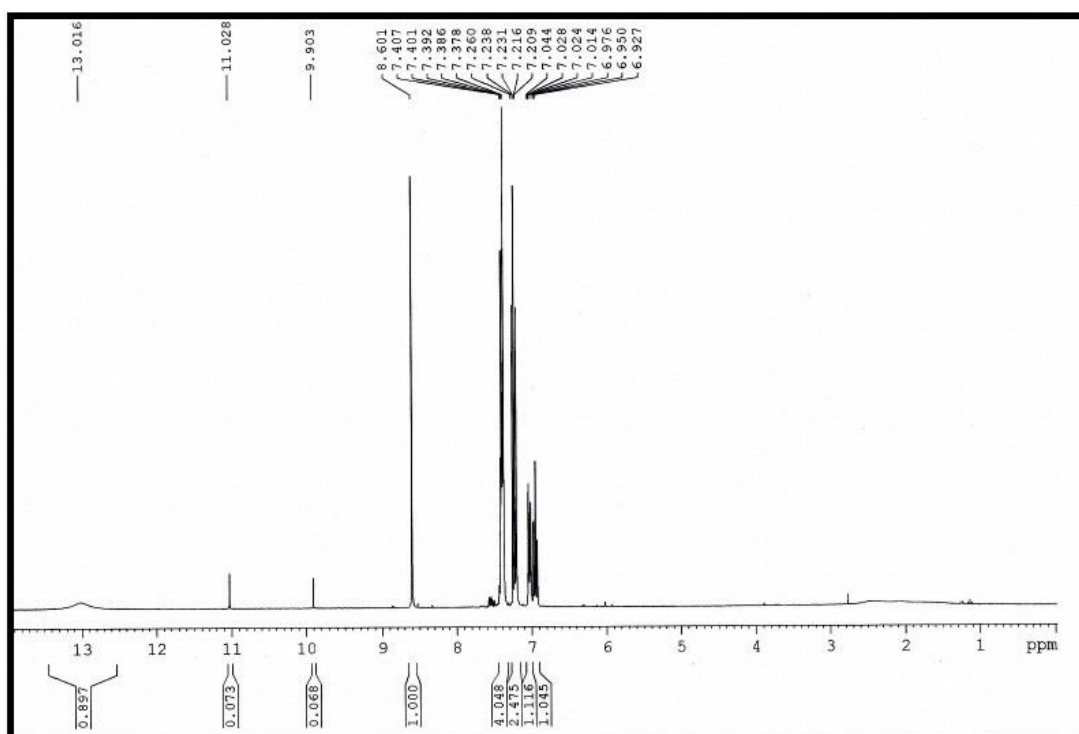
La presencia de uno o mas grupos sulfonato en la base de schiff favorece la solubilidad en agua de los complejos organometalicos que de este modo podrían utilizarse con éxito como catalizadores activos y reciclables para reacciones de Suzuki en disolventes acuosos ⁸⁸.

En las Tablas 2.3 y 2.4 se muestran los datos más relevantes de la caracterización de estos compuestos por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas:

⁸⁸ J.Zhou, X. Li , H. Sun , *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 297–303

Datos de R.M.N.- ^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$ en cloroformo de bases de Schiff	
Compuesto	^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$
N-saliciliden-p-anisidina	8.61 (s, 1H, N=CH) 7.35 (m, 3H) 6.97 (m, 4H) 3.84 (s, 3H, CH ₃)
N-saliciliden(4-cloroanilina)	13.01 (s, 1H, OH) 8.60 (s, 1H, N=CH) 7.39 (m, 4H) 7.23 (m, 2H) 7.03 (d, 1H, J=9 Hz)
N-saliciliden-(4sulfonato)anilina	11.01 (s, 1H, OH) 9.90 (s, 1H, CH=N) 7.54 (m, 3H) 7.26 (m, 2H) 7.02 (m, 3H)

Tabla 2.3

Figura 2.4 Espectro ^1H -RMN de N-saliciliden(4-cloroanilina)

Del RMN de las bases de Schiff utilizadas como ligandos auxiliares, puede destacarse la señal debida al enlace $-\text{OH}$ en torno a 13 ppm que no aparecía en los compuestos descritos en el apartado anterior debida al grupo $-\text{OH}$ aldehído salicílico utilizado como reactivo.

Datos de I.R. (cm^{-1} , Nújol) para vibraciones características de las bases de Schiff	
Compuesto	Vibraciones (cm^{-1})
N-saliciliden-p-anisidina	1619 s; 1576 m; 1280 s; 1247 s 1192 s; 1152 m; 1113 m; 1034 s 985 m; 912 m; 845 s; 549 s; 439 m
N-saliciliden(4-cloroanilina)	1613 s; 1588 m; 1280 s; 1180 s 1152 s; 1095 s; 1030 m; 1012 m 960 m; 845 s; 760 s; 695 m 564 m; 518 s; 448 m; 421 m
N-saliciliden-(4sulfonato)anilina	1631 s; 1576 s; 1408 m; 1378 s 1287 s; 1238 s; 1189 s; 1134 s 1055 s; 1018 m; 985 m; 918 m 857 s; 835 s; 653 s; 579 s

Tabla 2.4

En el espectro de infrarrojo (Figura 2.5) del ligando N-saliciliden-4-sulfonatoanilina podemos observar intensas bandas a 1134 y 1055 cm^{-1} correspondientes al enlace $\nu(\text{S}=\text{O})$ que aparece entre 850-1200 cm^{-1} ; así como también una banda muy fuerte en 659 cm^{-1} correspondiente al enlace $\nu(\text{C}-\text{S})$ y una a 1631 cm^{-1} del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$.⁸⁹

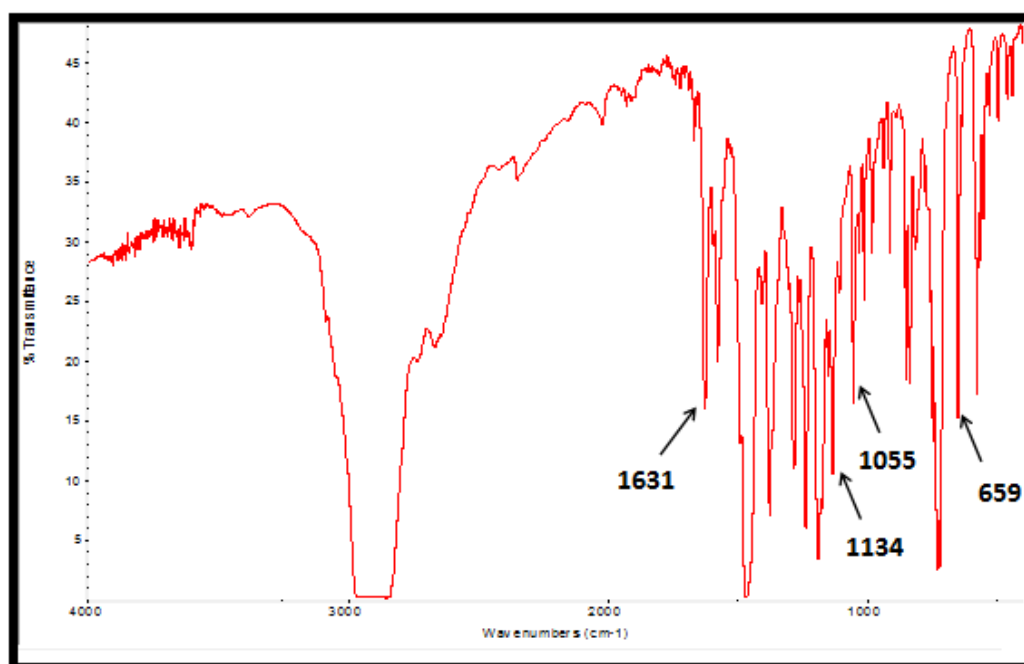


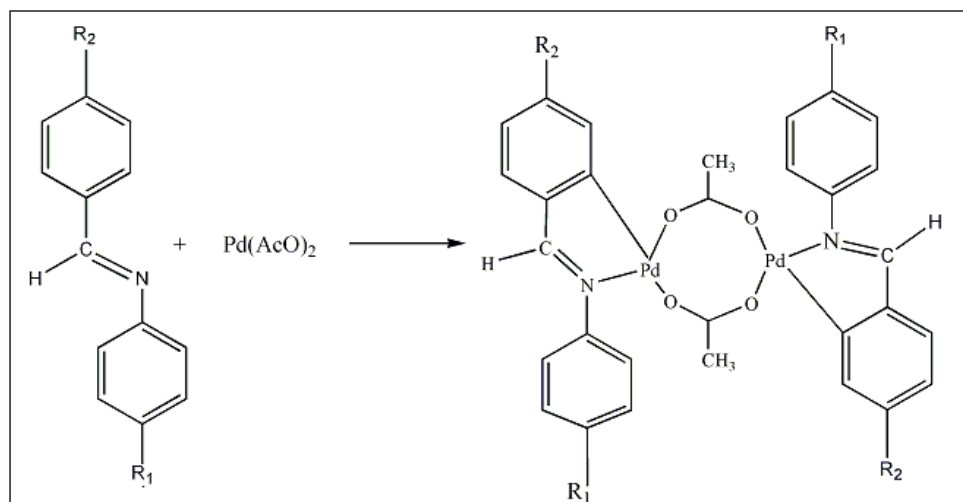
Figura 2.5 Espectro IR de N-saliciliden-4-sulfonatoanilina

⁸⁹P. Jacquemin, Y.Garcia* and M.I Devillers, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014)1815

2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES [Pd(Bza)(μ-AcO)]₂, [Pd(C[^]N-OCH₃) (μ-AcO)]₂ y [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃) (μ-AcO)]₂ (bza= N-bencilidenanilina ; C[^]N-OCH₃= N-benciliden-p-anisidina ; CH₃O-C[^]N-OCH₃= N-4metoxibenciliden-p-anisidina)

Como se ha comentado en la introducción, los complejos de paladio (II) con unidades puente “Pd(μ- AcO)Pd” son buenos precursores en síntesis inorgánica. Las reacciones de estos compuestos con ligandos que poseen hidrógenos ácidos han permitido aislar numerosos complejos con buenos rendimientos y en condiciones suaves.

En nuestro caso, conseguimos aislar el complejo [{Pd(Bza)(μ-AcO)]₂ y derivados en buenos rendimientos (60-70%) haciendo la reacción en ácido acético y manteniéndola en un baño de aceite a 50°C a reflujo durante 14 h.



Esquema 2.4

En las Tablas 2.5, 2.6 y 2.7 se muestran los datos más relevantes de la caracterización de este compuesto por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas:

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los precursores	
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)
[Pd(μ-AcO)(bza)] ₂ R ₁ = R ₂ = H	7.64 (s, 2H, N=CH) 7.18-7.24 (m, 8H, 6H arom + 2H ⁶ C [^] N) 7.06 (m, 2H, H ⁵ C [^] N) 6.95 (m, 2H, H ⁴ C [^] N) 6.84 (dd, 4H, arom, J=8.04 Hz, J*=1.5 Hz) 6.64 (d, 2H, H ³ C [^] N, J=7.20) 1.80 (s, 6H, CH ₃ COO)
[Pd(μ-AcO)(C [^] N-OCH ₃)] ₂ R ₁ =CH ₃ O R ₂ = H	7.56 (s, 2H, N=CH) 7.17 (dd, 2H, 2H ⁶ C [^] N, J=7.4 Hz, J*=1.6 Hz) 7.04 (m, 2H, H ⁵ C [^] N) 6.93 (m, 2H, H ⁴ C [^] N) 6.78 (m, 4H, arom) 6.68 (m, 4H, arom) 6.63 (dd, 2H, H ³ C [^] N, J=8 Hz, J*=0.8 Hz) 3.81 (s, 6H, CH ₃ O) 1.86 (s, 6H, CH ₃ COO)
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)] ₂ R ₁ =CH ₃ O R ₂ = CH ₃ O	7.51 (s, 2H, N=CH) 7.14 (d, 2H, 2H ₆ C [^] N, J=8.4 Hz) 6.65 (m, 8H, arom) 6.56 (dd, 2H, H ⁵ C [^] N, J=8.4 Hz J*=2.4 Hz) 6.00 (d, 2H, H ³ C [^] N, J=2.4 Hz) 3.80 (s, 6H, CH ₃ O) 3.55 (s, 6H, CH ₃ O) 1.91 (s, 6H, CH ₃ COO)

Tabla 2.5

Datos de I.R.(cm ⁻¹ , Nújol) para vibraciones características de los precursores			
Compuesto	Vibraciones (cm ⁻¹)		
[Pd(μ-AcO)(bza)] ₂	1579	695	CH ₃ COO
	1548		(C [^] N)
[Pd(μ-AcO)(C [^] N-OCH ₃)] ₂	1571	688	CH ₃ COO
	1544	1509	(C [^] N)
	1030	832	sustitución para
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)] ₂	1575	684	CH ₃ COO
	1548	1505	(C [^] N)
	1034	839	sustitución para

Tabla 2.6

Datos de espectrometría de masas de los compuestos finales		
Compuesto	Fragmento	m/z
[Pd(μ -AcO)(bza)] ₂	[Pd ₂ (bza) ₂ (μ -HCOO)]	618
	[[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314
[Pd(μ -AcO)(C [^] N-OCH ₃)] ₂	[Pd(C [^] N-OCH ₃)(μ -HCOO)] ₂ + Na *	747
	[Pd ₂ (C [^] N-OCH ₃) ₂ (μ -HCOO)]	679
	[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344
[Pd(μ -AcO)(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)] ₂	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ -HCOO)] ₂	739
	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374

Tabla 2.7

El espectro de infrarrojo (Figura 2.6) muestra las absorciones características del ortometalado en torno a 1548 y 1505 cm⁻¹ además de la fuerte banda de absorción de carbonilo que aparece centrada en 1575 y 684 cm⁻¹. La presencia o ausencia de esta banda en los espectros IR, como veremos más adelante, aporta una información rápida y eficaz cuando el complejo se utiliza como precursor de nuevos órgano-derivados de Pd (II). Como hemos comentado anteriormente, también salen dos bandas intensas propias de la *sustitución -para* en 1034 cm⁻¹ y 839 cm⁻¹ en el caso de los dos precursores que poseen grupos *metoxi-* en esa posición.

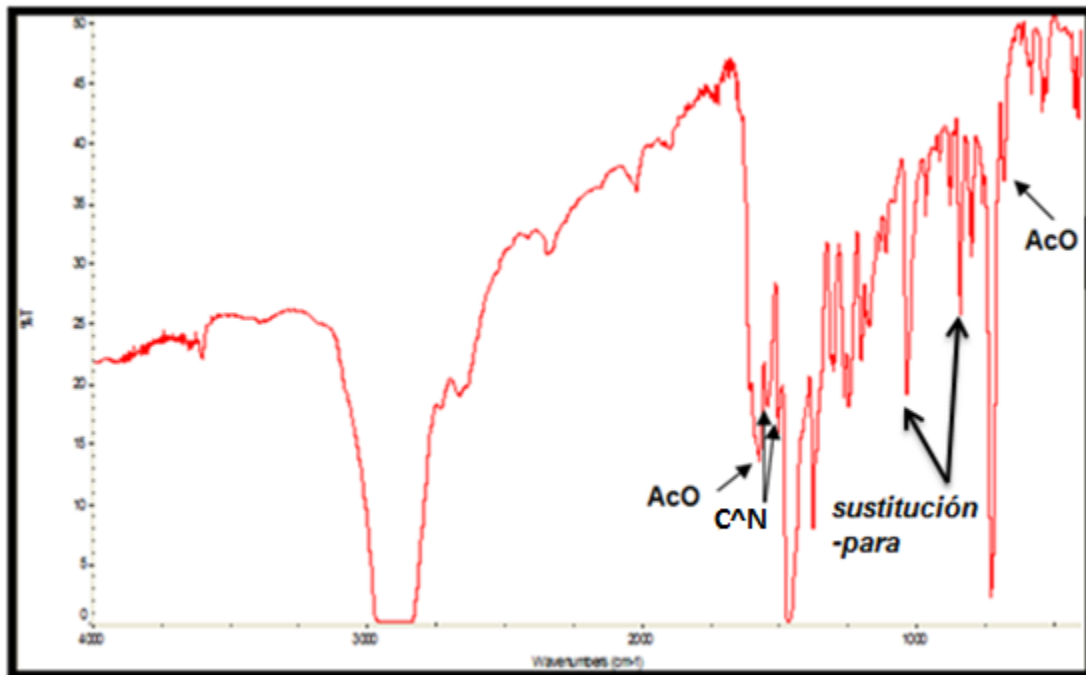


Figura 2.6 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})_2]$

En la Figura 2.7 se muestra un detalle en la zona aromática del espectro ^1H -RMN en cloroformo del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})_2]$

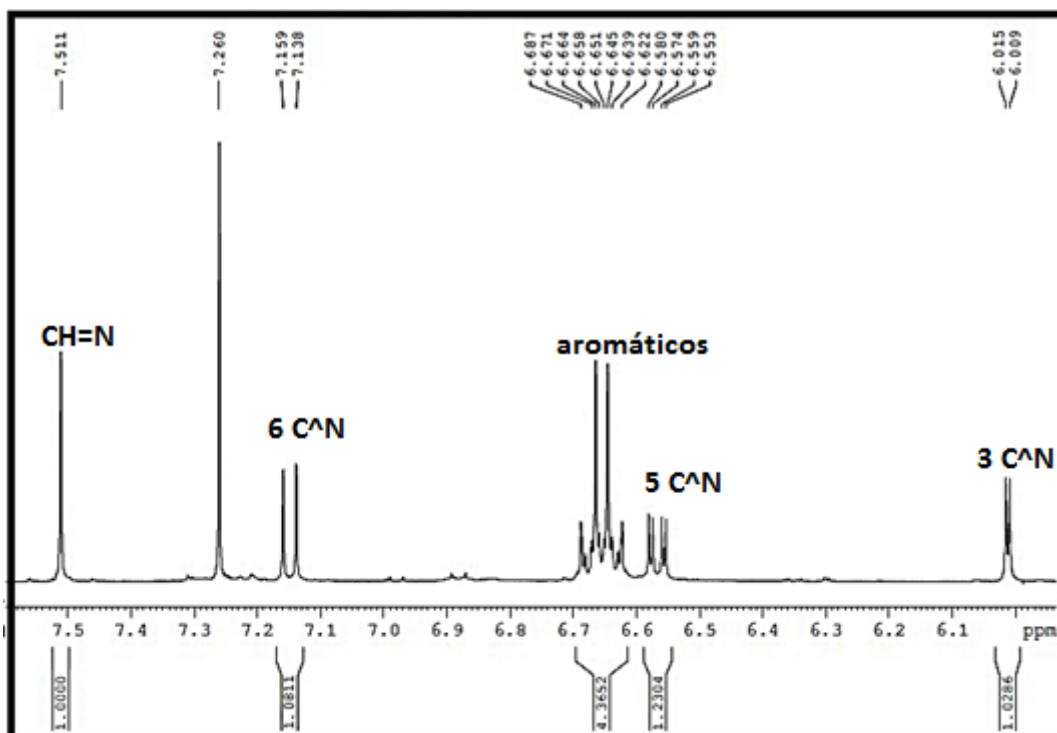
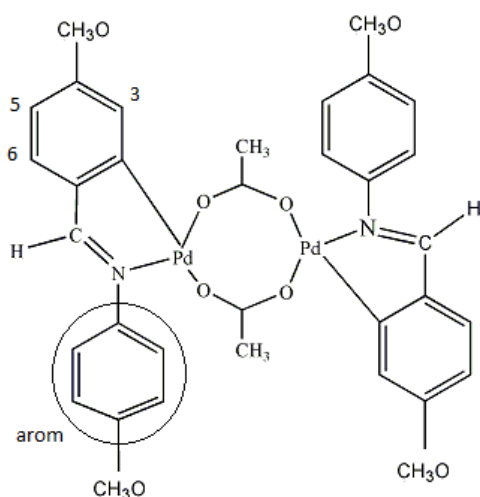


Figura 2.7 Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})_2]$

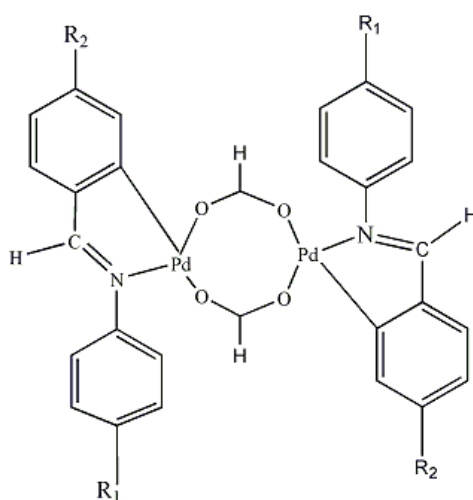
La asignación de hidrógenos se ha realizado de la siguiente forma:



Esquema 2.5

En el espectro están asignados los hidrógenos correspondientes al ortometalado y la señal correspondiente al enlace CH=N. Esta asignación se estipuló en base a investigaciones anteriores sobre compuestos ortometalados de paladio con sistemas de tipo imina⁹⁰.

En la espectrometría de masas, el tampón utilizado (fórmico/formiato) reaccionó con los precursores sustituyendo los puentes de acetato por puentes formiato (esquema 2.6), por lo que hubiera sido más conveniente utilizar otro disolvente para mejorar los resultados obtenidos con esta técnica.



Esquema 2.6

⁹⁰ J. Buey , P. Espinet , *J.Organomet.Chem.* 507 (1996) 137-145

Los picos obtenidos corresponden a distintas combinaciones del puente de fórmico; la señal de 678.99 corresponde al M^+ menos un fórmico, el 746.98 al M^+ de formiato + Na y el 344 al $M^+/2$ menos un oxígeno. En el caso de los otros dos precursores ortometalados (μ -AcO) las señales que aparecen son análogas a las descritas para este caso.

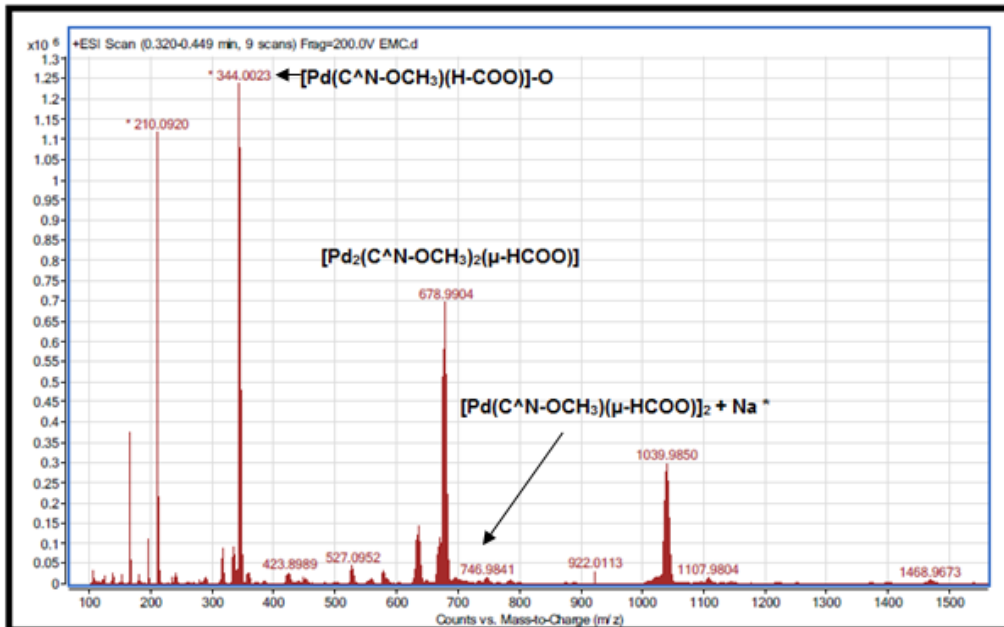


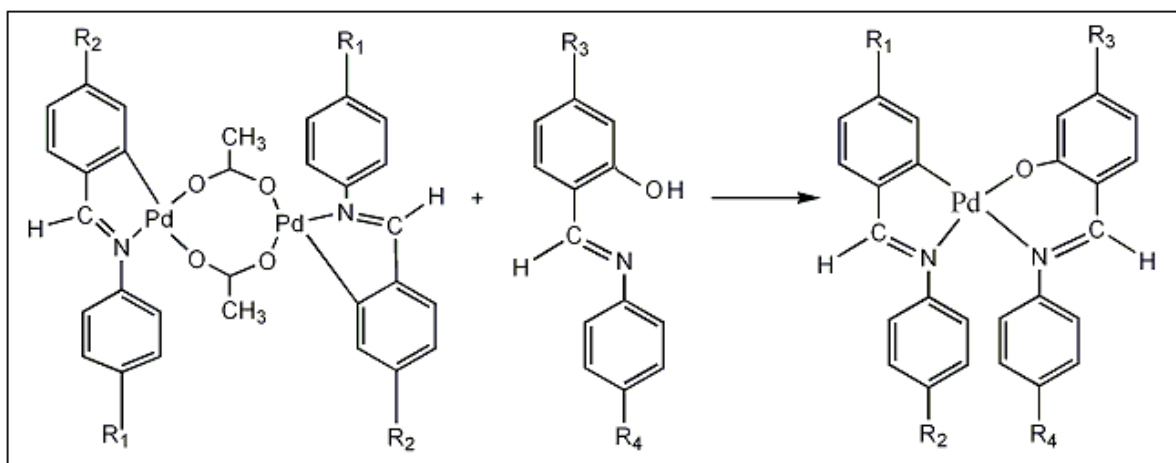
Figura 2.8 Espectro ESI de $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$

2.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO CON BASES DE SCHIFF COMO LIGANDO AUXILIAR

El principal objetivo de este proyecto es preparar nuevos compuestos ortometalados con ligandos de tipo imina que contuviesen ligandos auxiliares derivados del aldehído salicílico. De esta manera sería esperable que los nuevos compuestos presentaran propiedades luminiscentes y un elevado momento dipolar, con potenciales propiedades de cristal líquido.

En nuestro caso, hemos realizado la reacción de síntesis de estos complejos en acetona manteniendo la mezcla en agitación y posteriormente filtrando a vacío en baño maría como se describe con más detalle en la parte experimental.

El esquema de reacción es el siguiente:



Esquema 2.7

En concreto hemos preparado los siguientes complejos ortometalados de paladio [Pd(R₁-C^N- R₂)(R₃-O^N- R₄)]:

- R₁=CH₃O; R₂= CH₃O; R₃=H; R₄= Cl;
- R₁=H; R₂= CH₃O; R₃=H; R₄= Cl
- R₁=H; R₂= CH₃O; R₃=H; R₄= CH₃O
- R₁=H; R₂=H; R₃=H; R₄= CH₃O
- R₁=H; R₂=H; R₃=H; R₄= Cl

En las Tablas 2.8, 2.9 y 2.10 se muestran los datos más relevantes de la caracterización de este compuesto por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas:

Datos de R.M.N. ^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$ en cloroformo de los compuestos finales	
Compuesto	^1H $\delta(\text{SiMe}_4)$
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$	7.98 (s, 1H, HC=N, O $^{\wedge}$ N) 7.90 (s, 1H, HC=N, C $^{\wedge}$ N) 7.94 (s, 1Htrans, HC=N, O $^{\wedge}$ N trans) 7.73 (s, 1Htrans, HC=N, C $^{\wedge}$ N trans) 7.56 (d, 2H, arom, J=8.8 Hz) 7.53 (d, 1Htrans, J=2.4 Hz) 7.35 (m, 4H, arom) 7.14-7.31 (m, 4H+5Htrans) 6.97 (m, 2H+2Htrans, arom) 6.89 (m, 2Htrans) 6.64-6.73 (m, 4Htrans) 6.58 (d, 1H, H 3 C $^{\wedge}$ N J=8 Hz) 6.48 (m, 2H+1Htrans) 3.99 (s, 3Htrans, CH $_3$ O trans) 3.88 (s, 3H, CH $_3$ O) 3.79 (s, 3Htrans, CH $_3$ O trans) 3.36 (s, 3H, CH $_3$ O)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$	7.99 (s, 1H, HC=N, O $^{\wedge}$ N) 7.97 (s, 1Htrans, HC=N, O $^{\wedge}$ N trans) 7.96 (s, 1H, HC=N, C $^{\wedge}$ N) 7.74 (s, 1Htrans, HC=N, C $^{\wedge}$ N trans) 7.54 (d, 2H+1Htrans, arom, J=9.2 Hz) 7.36 (d, 2H+1Htrans, arom, J=8.8 Hz) 7.11-7.31 (m, 4H+ 3Htrans) 6.97 (d, 2H+2Htrans, arom, J=8.8 Hz) 6.89 (d, 2H+2Htrans, arom, J=9 Hz) 6.74 (d, 1Htrans, J=8.8 Hz) 6.65 (m, 1Htrans) 6.59 (d, 1H+1Htrans, H 3 C $^{\wedge}$ N, J=8 Hz) 6.45 (m, 2H+3Htrans) 3.99 (s, 1Htrans, CH $_3$ O trans) 3.88 (s, 3H, CH $_3$ O) 3.82 (s, 3H, CH $_3$ O) 3.74 (s, 3Htrans, CH $_3$ O trans) 3.72 (s, 3Htrans, CH $_3$ O trans) 3.33 (s, 3H, CH $_3$ O)

Tabla 2.8

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los compuestos finales	
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(O [^] N- Cl)]	8.07 (s, 1H, HC=N, C [^] N) 7.98 (s, 1H, HC=N, O [^] N) 7.94 (s, 1Htrans, HC=N, C [^] N trans) 7.85 (s, 1Htrans, HC=N, O [^] N trans) 7.51 (m, 2H, arom) 7.10-7.45 (m, 7H+7Htrans) 6.94 (m, 4H+2Htrans) 6.75 (m, 1H+2Htrans) 6.54 (m, 1H+5Htrans) 5.80 (d, 1H, H ³ C [^] N, J=7.6 Hz) 3.89 (s, 3H, CH ₃ O) 3.84 (s, 3Htrans, CH ₃ O trans)
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(O [^] N- CH ₃ O)]	8.07 (s, 1H, HC=N, C [^] N) 8.00 (s, 1H, HC=N, O [^] N) 7.98 (s, 1Htrans, HC=N, C [^] N trans) 7.86 (s, 1Htrans, HC=N, O [^] N trans) 7.49 (d, 2H+2Htrans, arom, J=8.8 Hz) 7.40 (d, 2H+2Htrans, arom, J=9 Hz) 7.10-7.30 (m, 4H+3Htrans) 6.99 (d, 2H+2Htrans, arom, J=9 Hz) 6.89 (d, 2H+2Htrans, arom, J=8.6 Hz) 6.70 (m, 1H+1Htrans, 1H ⁵ C [^] N) 6.60 (m, 3Htrans) 6.48 (m, 2H+1Htrans, 1H ⁴ C [^] N + 1H ⁴ O [^] N) 5.82 (d, 1H, H ³ C [^] N, J=7.8 Hz) 3.85 (d, 6H, 2 CH ₃ O) 3.73 (d, 6Htrans, 2 CH ₃ O trans)

Continuación Tabla 2.8

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los compuestos finales	
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)
[Pd(C [^] N)(O [^] N- CH ₃ O)]	8.10 (s, 1H, HC=N, C [^] N) 8.00 (s, 1H, HC=N, O [^] N) 7.96 (s, 1Htrans, HC=N, C [^] N trans) 7.88 (s, 1Htrans, HC=N, O [^] N trans) 7.30-7.49 (m, 5H+7Htrans) 7.21-7.29 (m, 1H+3Htrans) 7.08-7.28 (m, 3H+2Htrans) 6.99 (m, 1H+1Htrans) 6.90 (m, 3H+2Htrans) 6.72 (m, 1H, H ⁵ C [^] N) 6.40-6.59 (m, 2H+2Htrans) 5.82 (d, 1H, H ³ C [^] N, J=7.6 Hz) 3.84 (s, 3H, CH ₃ O) 3.71 (s, 3Htrans, CH ₃ O trans)
[Pd(C [^] N)(O [^] N- Cl)]	8.10 (s, 1H, HC=N, C [^] N) 7.98 (s, 1H, HC=N, O [^] N) 7.94 (s, 1Htrans, HC=N, C [^] N trans) 7.87 (s, 1Htrans, HC=N, O [^] N trans) 7.10-7.50 (m, 9H+9Htrans) 6.70-7.10 (m, 5H+6Htrans) 6.60 (m, 1Htrans) 6.50 (m, 2H+1Htrans) 5.79 (d, 1H, H ³ C [^] N, J=8.1 Hz)

Continuación Tabla 2.8

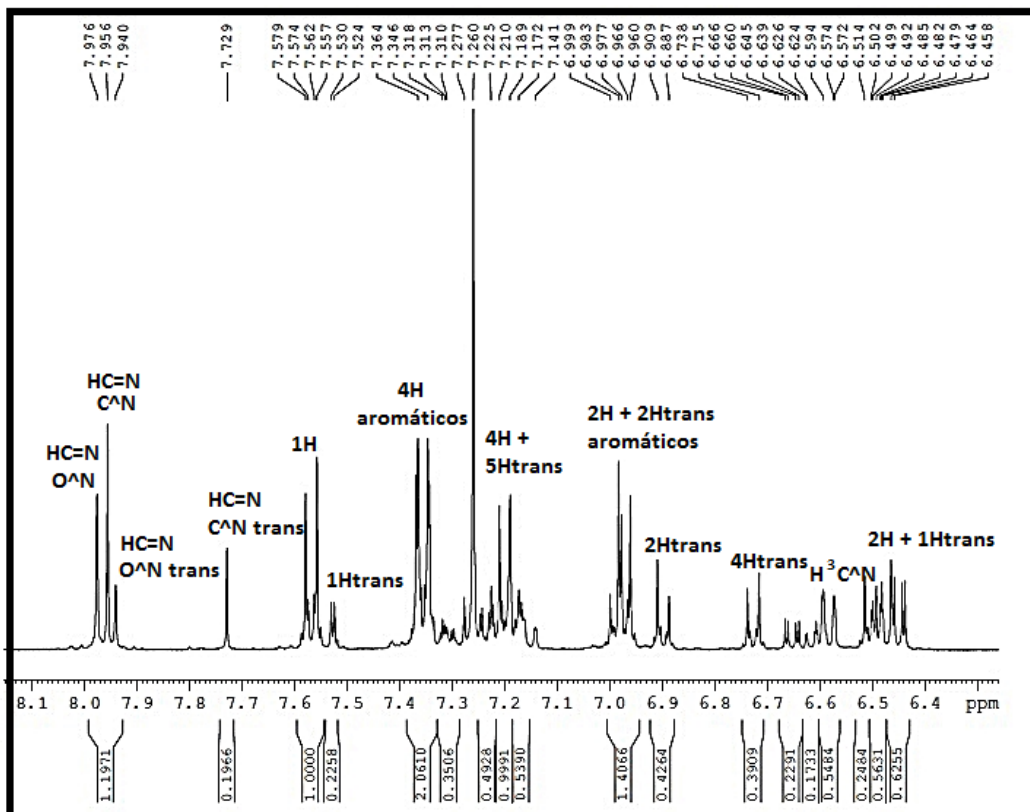
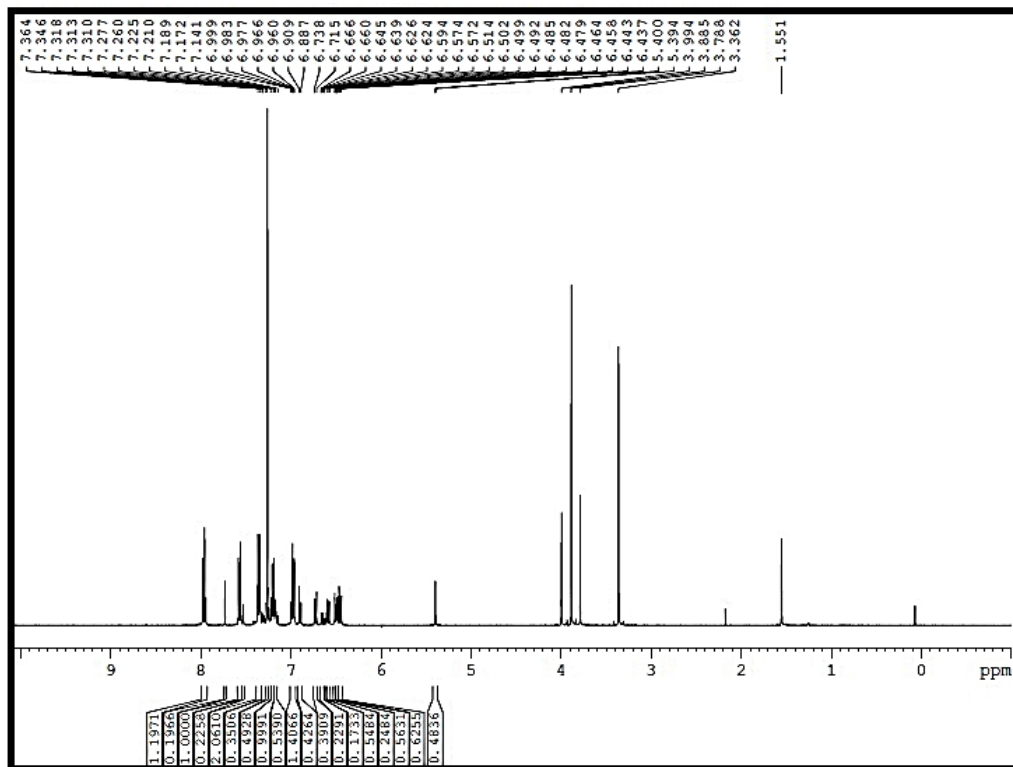
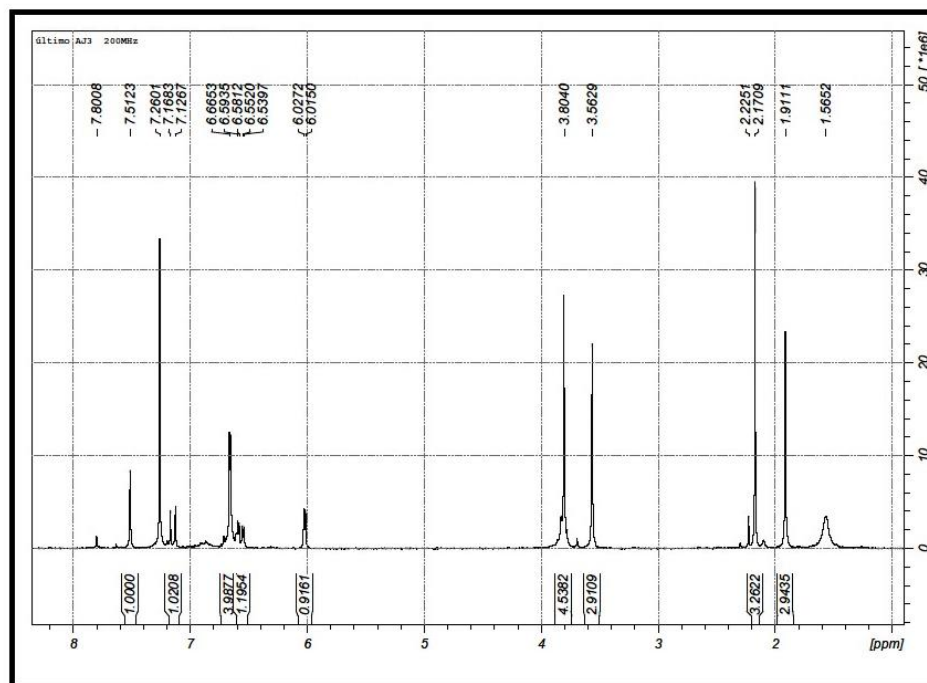


Figura 2.9 Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$

Si comparamos el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto ortometalado de paladio (figura 2.9) con el precursor dinuclear (figura 2.7) podemos confirmar que no quedan restos del compuesto de partida ya que la señal que generaba el puente de acetato en 1.91 ppm ha desaparecido. Además ha habido un desplazamiento químico de los CH_3O que en el precursor se encontraban en 3.55 y 3.80 y en el compuesto $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N-Cl})]$ se encuentran a 3.36 y 3.88 ppm.

En el espectro se pueden observar también dos juegos de señales, que se atribuyen a la presencia de los dos posibles isómeros en disolución: *cisoide* y *transoide*. Esta situación es común en paladaciclos. Cálculos teóricos han demostrado que el isómero cis C-Pd-L es más estable que su homólogo trans C-Pd-L⁹¹. Además la caracterización de compuestos análogos por difracción de rayos X nos ayuda a confirmar la estabilidad superior del isómero cis.

A partir del ligando N-saliciliden-4sulfonatoanilina preparamos la reacción descrita en el apartado 3.4 para $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N-Cl})]$ con el precursor $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ con el fin de preparar complejos ortometalados de Paladio (II) solubles en agua.



Espectro $^1\text{H-RMN}$ de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N-NaSO}_3)]$

⁹¹ J. Dupont, C.S. Consorti, J.Spencer, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Rev.*, 105 (2005) 2527-2572

Sin embargo, a pesar de que la reacción se realizó en condiciones más energéticas (1h de reflujo durante la primera etapa de agitación), como se puede observar en el espectro RMN, la reacción no tuvo lugar ya que a 1.91 ppm sale la señal característica del puente de acetato y las señales de los radicales metoxi- no se han desplazado.

Datos de I.R. (cm⁻¹, Nújol) para vibraciones características de los compuestos finales	
Compuesto	Vibraciones (cm⁻¹)
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(O [^] N-Cl)]	1607 ; 1585 (O [^] N) 1540 ; 1506 (C [^] N)
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(O [^] N- CH ₃ O)]	1610 ; 1585 (O [^] N) 1537 ; 1506 (C [^] N)
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(O [^] N- Cl)]	1607 ; 1585 (O [^] N) 1537 ; 1503 (C [^] N)
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(O [^] N- CH ₃ O)]	1610 ; 1585 (O [^] N) 1530 ; 1506 (C [^] N)
[Pd(C [^] N)(O [^] N- CH ₃ O)]	1616 ; 1580 (O [^] N) 1546 ; 1506 (C [^] N)
[Pd(C [^] N)(O [^] N- Cl)]	1613; 1583 (O [^] N) 1542; 1506 (C [^] N)

Tabla 2.9

El espectro de infrarrojo (Figura 2.10) muestra las absorciones características del ortometalado en torno a 1537 y 1506 cm⁻¹, también aparecen señales asociadas al esqueleto O[^]N. La desaparición de la banda de carbonilo en los espectros IR que aparecía en los precursores estudiados anteriormente, aporta una información rápida y eficaz para confirmar que la reacción esperada había tenido lugar. En el compuesto [Pd(C[^]N)(O[^]N-CH₃O)] hemos tenido que utilizar condiciones más energéticas para que desapareciera completamente la banda de acetato.

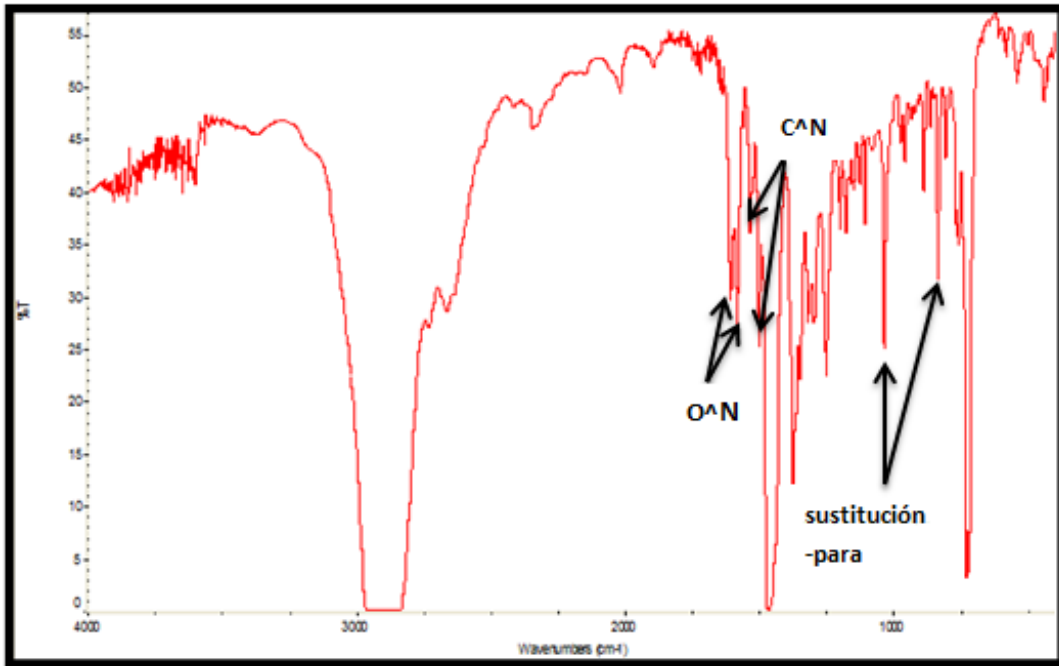


Figura 2.10 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^-\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$

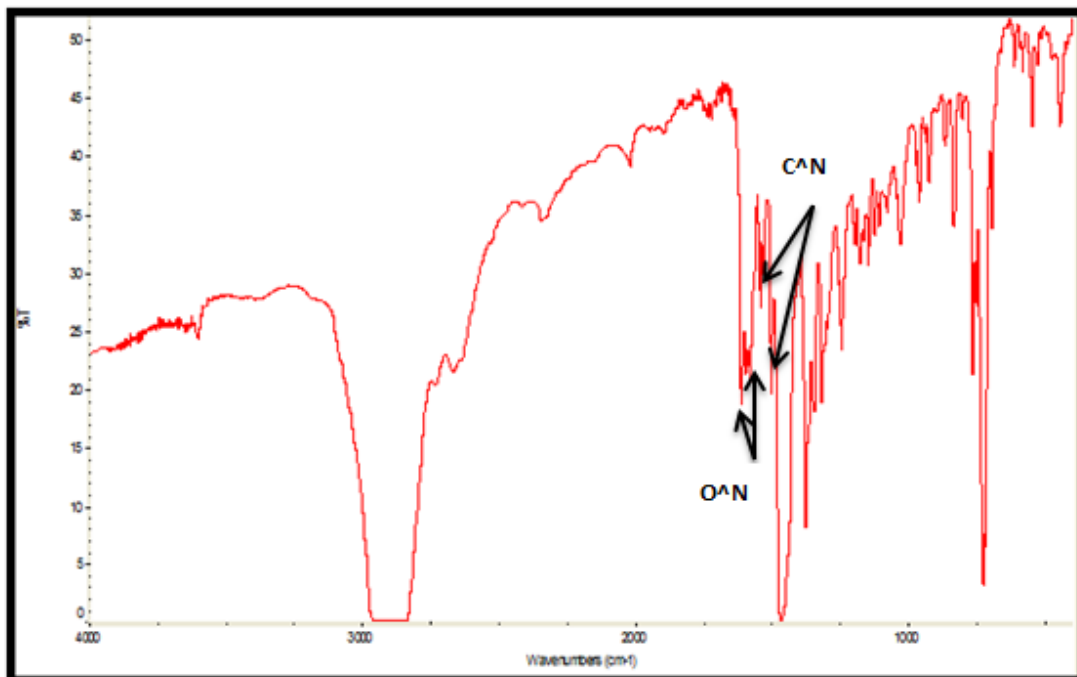
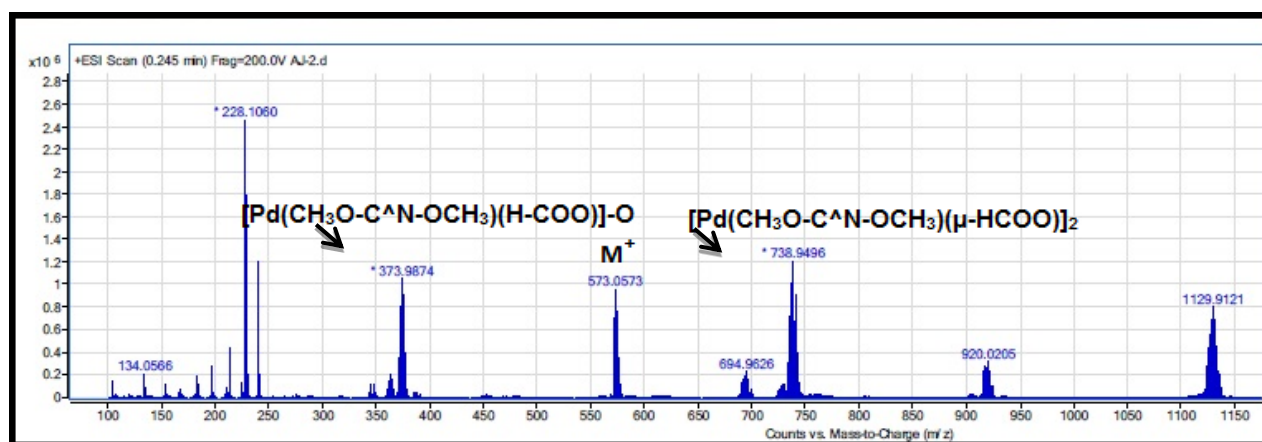


Figura 2.11 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{O}^-\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$

Datos de espectrometría de masas de los compuestos finales		
Compuesto	Fragmento	m/z
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(O [^] N-Cl)]	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ-HCOO)] ₂	739
	M ⁺	579
	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(O [^] N-CH ₃ O)]	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ-HCOO)] ₂	739
	M ⁺	573
	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(O [^] N-Cl)]	[Pd ₂ (C [^] N-OCH ₃) ₂ (μ-HCOO)]	679
	M ⁺	547
	[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(O [^] N-CH ₃ O)]	[Pd ₂ (C [^] N-OCH ₃) ₂ (μ-HCOO)]	679
	M ⁺	543
	[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344
[Pd(C [^] N)(O [^] N-CH ₃ O)]	[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
	M ⁺	513
	[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314
[Pd(C [^] N)(O [^] N-Cl)]	[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
	M ⁺	519

Tabla 2.10

Como hemos comentado anteriormente, en la espectrometría de masas, en el tampón utilizado se sustituyeron los puentes de acetato por puentes formiato. Los picos observados para estos complejos ortometalados de paladio corresponden a distintas combinaciones del puente de fórmico señaladas en el apartado 2.2. También aparece en todos los casos una señal correspondiente al M⁺ que confirma al igual que las técnicas de infrarrojo y ¹H-RMN que la reacción ha tenido lugar.

Figura 2.12 Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(O[^]N-CH₃O)]

La estructura de los complejos $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$ y $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$ se ha determinado por difracción de rayos X y aparecen representadas en las Figuras 2.13 y 2.14

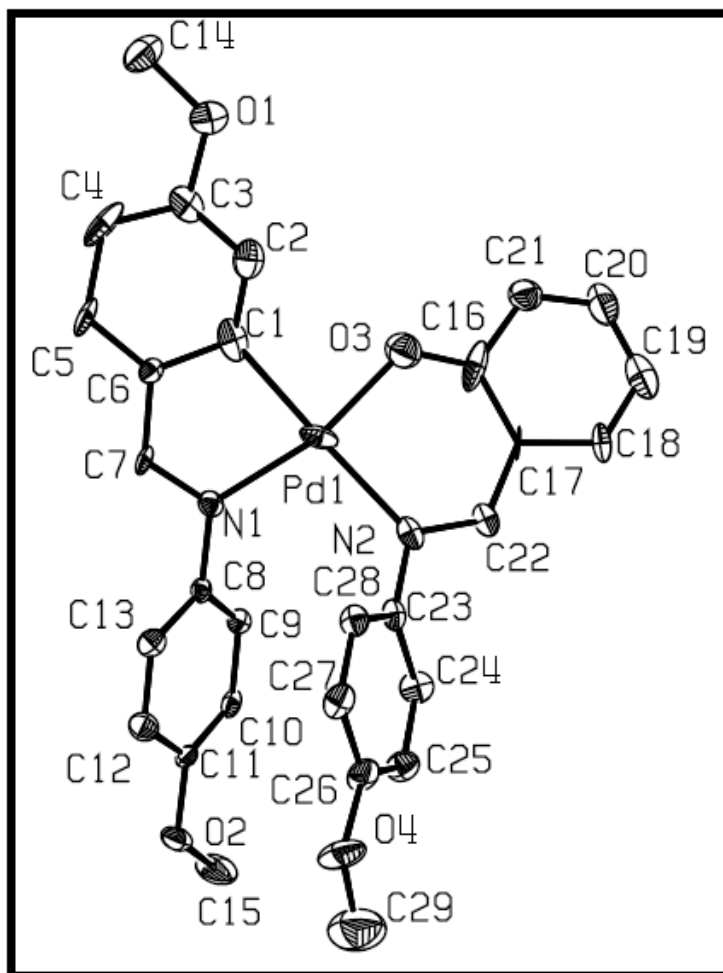


Figura 2.13 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$

Como se observa en la figura anterior se trata de un monómero. La coordinación alrededor del átomo de paladio es casi plana: C(1)-O(3)-N(2)-Pd(1) ($w_1 = 8.35^\circ$) y N(1)-N(2)-O(3)-Pd(1) ($w_2 = 2.94^\circ$), presentando distorsión tetraédrica.

El ángulo de mordedura C(1)-Pd(1)-N(1) es 79.6° . El anillo de 5 miembros, Pd(1)-N(1)-C(7)-C(6)-C(1), estudiado por el Método de Clasificación⁹², para $\sigma = 10^\circ$ son 0.5224 E y 0.4776 HC. El anillo de 6 miembros Pd(1)-O(3)-C(16)-C(17)-C(22)-N(2) resulta ser una estructura SB 0.9894 y HC 0.0106 deformada 25° .

⁹² J. Pérez, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, J.F. Martínez, G. Sánchez, G. López, A. Espinosa, M. Liu y F. Sanz., *New J. Chem.*, 27 (2003) 1490.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-C(1)	2.091(11)	C(1)-Pd(1)-N(1)	79.6(3)
Pd(1)-N(1)	2.050(7)	C(1)-Pd(1)-N(2)	168.7(3)
Pd(1)-N(2)	2.132(8)	N(1)-Pd(1)-O(3)	87.2(3)
Pd(1)-O(3)	1.989(7)	N(1)-Pd(1)-N(2)	101.4(3)
		N(1)-Pd(1)-O(3)	164.9(3)
		N(2)-Pd(1)-O(3)	93.0(3)

Tabla 2.11 Longitudes de enlace y ángulos de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$

La estructura del otro complejo caracterizado por difracción de rayos X es la siguiente:

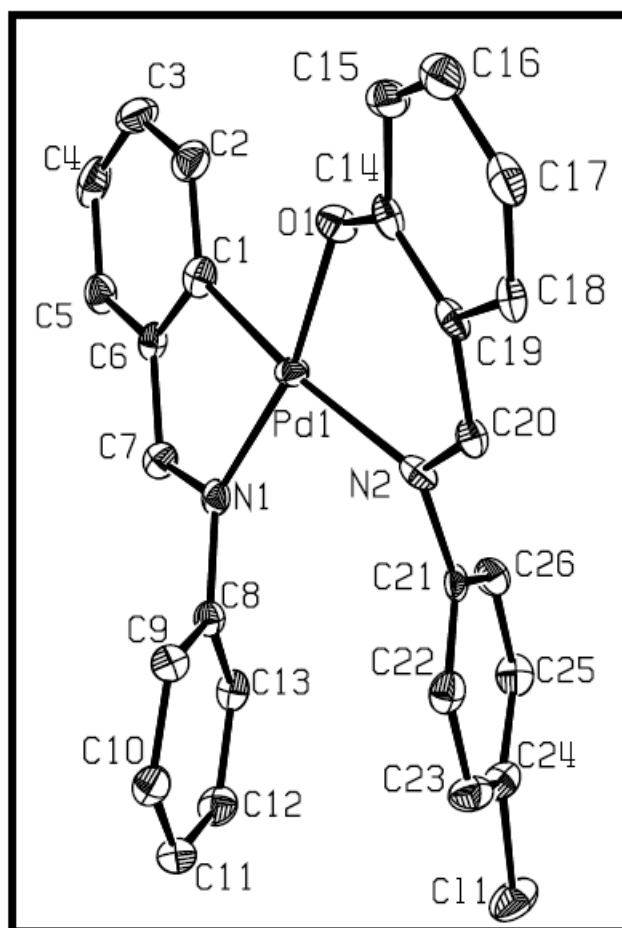


Figura 2.14 $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CI})]$

Al igual que el complejo anterior se trata de un monómero. La coordinación alrededor del átomo de paladio es casi plana: C(1)-O(1)-N(2)-Pd(1) ($w_1 = -6.91^\circ$) y N(1)-N(2)-O(1)-Pd(1) ($w_2 = -3.50^\circ$), presentando distorsión tetraédrica.

El ángulo de mordedura C(1)-Pd(1)-N(1) es 80.55° . El anillo de 5 miembros, Pd(1)-N(1)-C(7)-C(6)-C(1), estudiado por el Método de Clasificación¹⁶, para $\sigma = 10^\circ$ son 0.5104 HC, 0.4896 E y. El anillo de 6 miembros Pd(1)-O(1)-C(14)-C(19)-C(20)-N(2) resulta ser una estructura SB 0.9968 y HC 0.0032 deformada 20° .

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-C(1)	1.998(4)	C(1)-Pd(1)-N(1)	80.55(14)
Pd(1)-N(1)	2.032(3)	C(1)-Pd(1)-N(2)	170.26(13)
Pd(1)-N(2)	2.106(3)	N(1)-Pd(1)-O(1)	89.35(13)
Pd(1)-O(1)	1.996(3)	N(1)-Pd(1)-N(2)	100.33(11)
		N(1)-Pd(1)-O(1)	167.53(11)
		N(2)-Pd(1)-O(1)	90.87(11)

Tabla 2.12 Longitudes de enlace y ángulos de [Pd(C[^]N)(O[^]N-Cl)]

CAPÍTULO 3

3.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1.1. Espectroscopía Infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos preparados se realizaron en la región comprendida entre 4000 y 200 cm^{-1} en un espectrofotómetro infrarrojo NICOLET 5700. Las muestras se prepararon utilizando suspensiones de nujol en polietileno.

3.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de ^1H – RMN fueron realizados en espectrofotómetros Bruker AC200, AC300 y AC400 utilizando como patrón interno el tetrametilsilano.

3.1.3. Espectrometría de masas

Los análisis de ESI-MS-Accurate mass se realizaron en un AGILENT VL. El mecanismo de ionización fue electrospray en modo positivo, usando acetonitrilo como disolvente y nitrógeno como gas de desolvatación.

3.1.4. Difracción rayos X

Los datos fueron obtenidos a 100 (2)K en un difractómetro Bruker Smart CCD con un detector nominal de cristal a una distancia de 4.5 cm. Las estructuras fueron resueltas de forma directa o con métodos con átomos pesados.

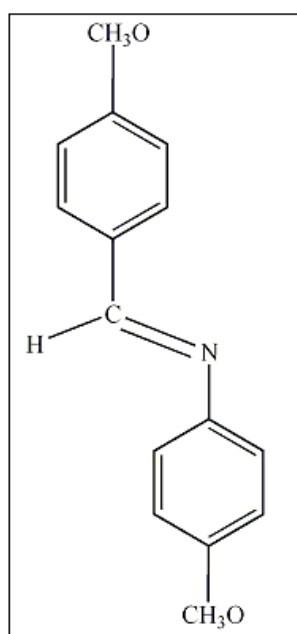
3.2 PREPARACIÓN DE BASES DE SCHIFF

3.2.1. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)

A 1 ml de p-anisaldehído se le adicionan gota a gota y con agitación vigorosa 1 ml de p-anisidina (1,07 g). A los 15 minutos, la disolución anterior se añadió a un vaso de precipitados con 5 ml de etanol y se mantuvo en agitación.

A los 10 minutos, la mezcla se colocó en un baño de hielo y agua durante 30 minutos. Se obtuvo un semisólido de color gris claro brillante, se filtró a vacío y se dejó secando.

El producto obtenido se recristalizó. El proceso de recristalización se realiza disolviendo el producto en unos 5 ml de etanol caliente. Una vez que la mezcla es translúcida, introducimos el vaso de precipitado en un baño de agua y hielo, dejando enfriar la mezcla 45 minutos.



Cálculos:

$$\rho_{\text{p-anisaldehído}}: 1.119 \text{ g/cm}^3; \quad \rho = m/V \rightarrow m = V \cdot \rho = 1.119 \text{ g/cm}^3 \cdot 1 \text{ ml} = 1.119 \text{ g}$$

$$n = m/PM = 1.119/136 = 8.23 \cdot 10^{-3}$$

$$m_{\text{p-anisidina}} = n \cdot PM = 8.23 \cdot 10^{-3} \cdot 123 = 1.012 \text{ g}$$

La caracterización de este compuesto es la siguiente:

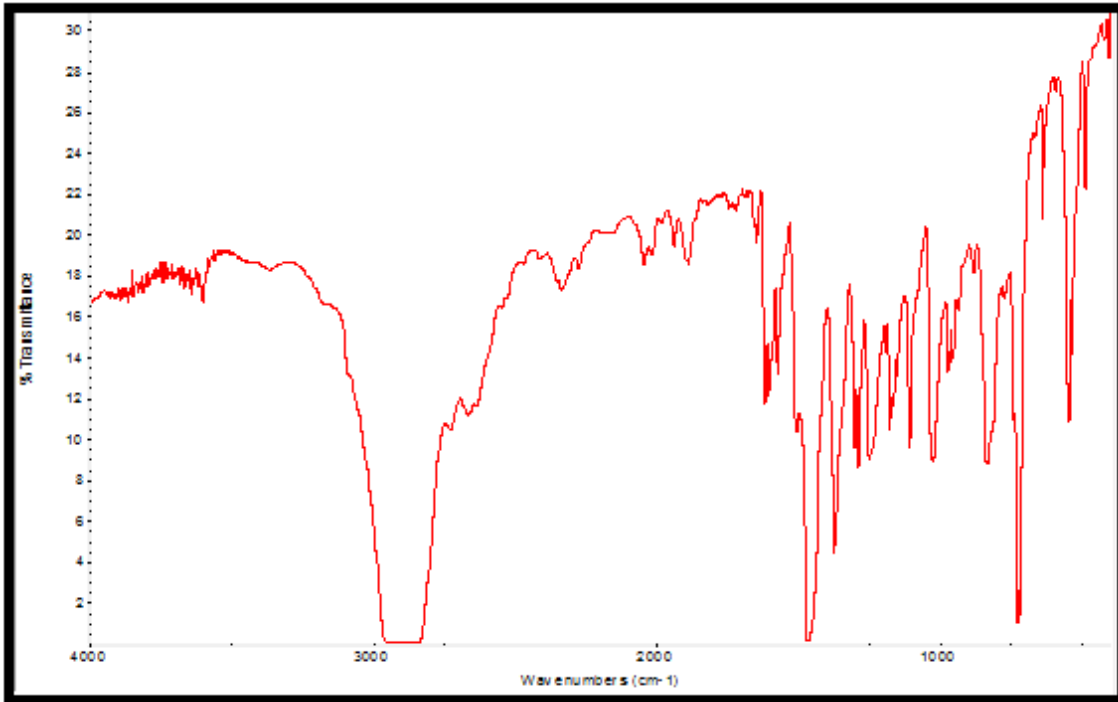
- IR (cm^{-1}):

1625 m; 1604 m; 1579 m; 1509 m
1308 m; 1290 s; 1250 s; 1183 m
1113 m; 1027 s; 970 m; 842 s
634 m; 552 s; 497 m

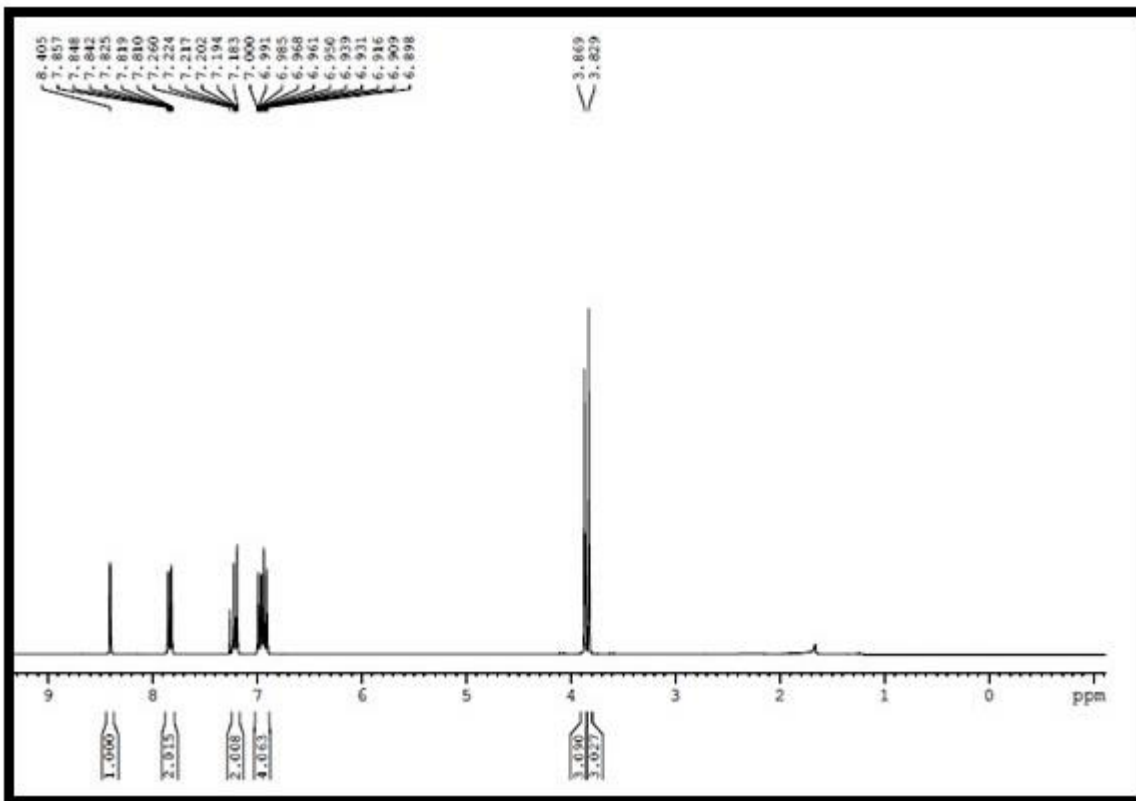
- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$

8.40	s	1H	N=CH)
7.83	m	2H	
7.20	m	2H	
6.95	m	4H	
3.87	s	3H	CH ₃ O)
3.83	s	3H	CH ₃ O)



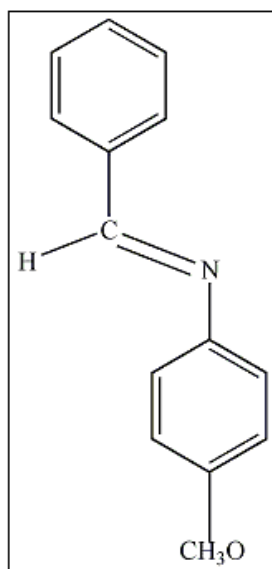
Espectro IR de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)



Espectro ¹H-RMN de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)

3.2.2. Preparación de N-benciliden-p-anisidina

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad del benzaldehído es de 1.04 g/m^3 y el $\text{PM}=106$, utilizaremos 1.04 g de benzaldehído y 1.204g de p-anisidina.



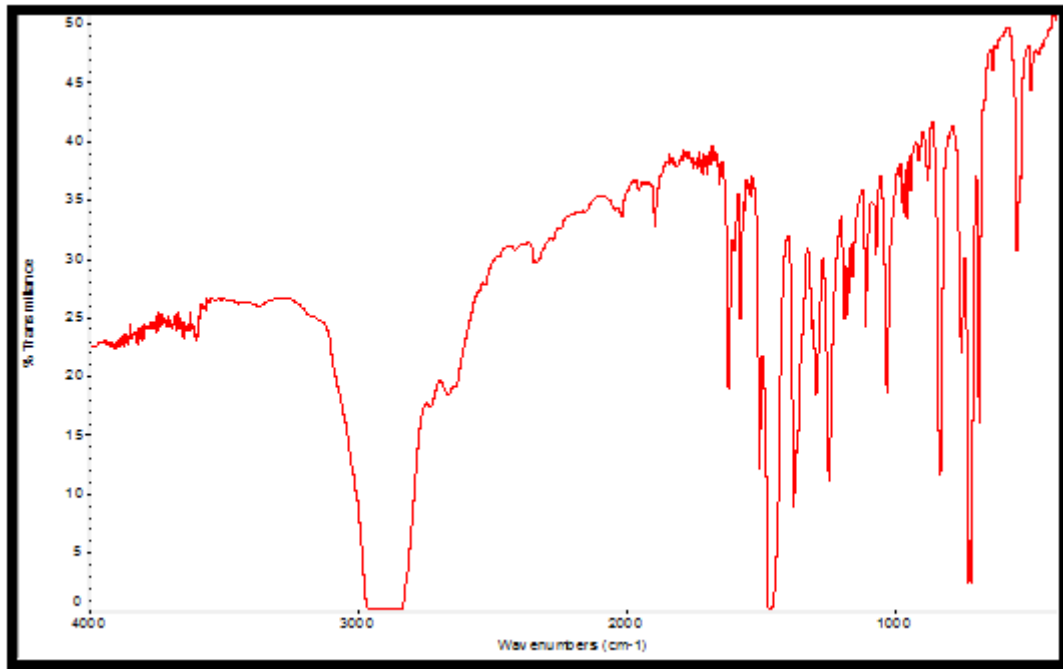
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

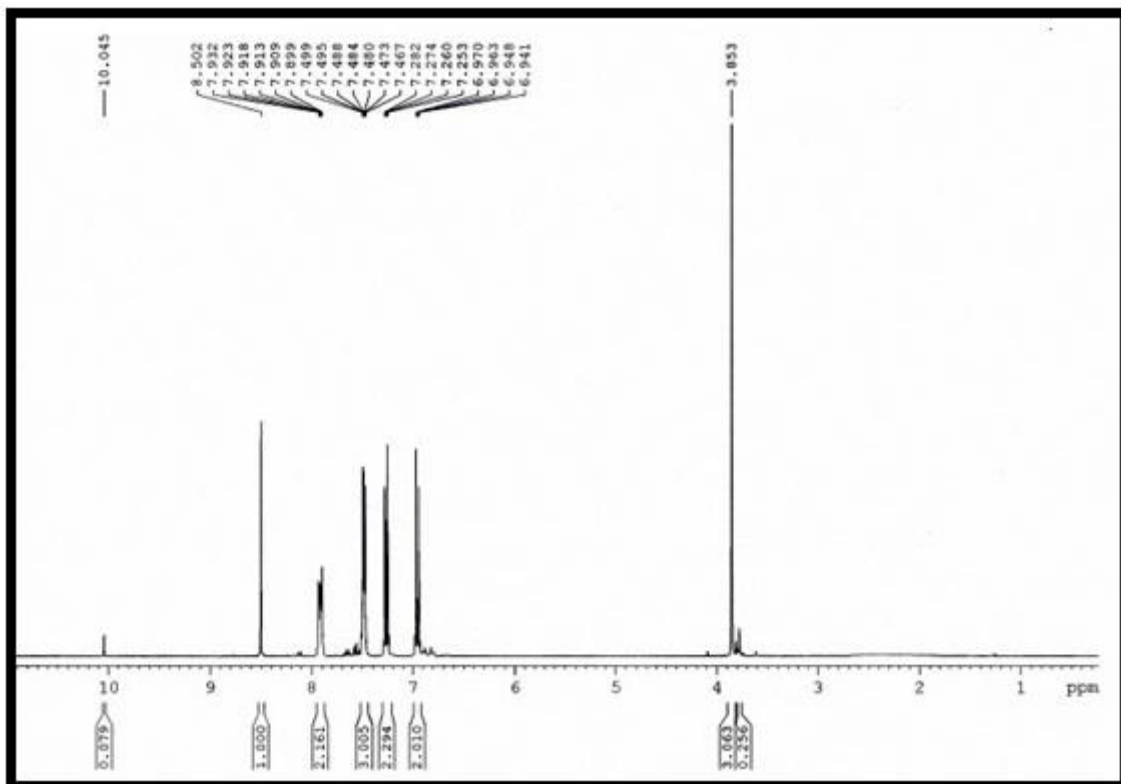
1607 s; 1580 m; 1515 s; 1296 m
1250 s; 1180 m; 1110 m; 1037 s
841 s; 762 m; 552 s; 497 m

- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.50	s	1H	N=CH
7.91	m	2H	
7.48	m	3H	
7.27	m	2H	
6.96	m	2H	
3.85	s	3H	CH_3O



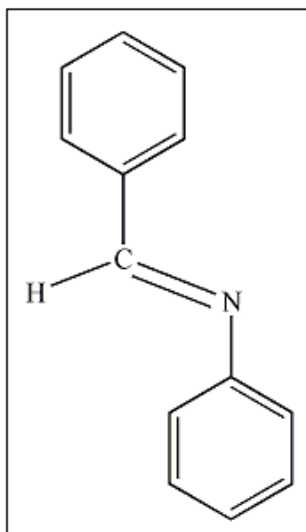
Espectro IR de N-benciliden-p-anisidina



Espectro ¹H-RMN de N-benciliden-p-anisidina

3.2.3. Preparación de bencilidenanilina

Misma preparación que anteriormente, con 1mL de benzaldehído y 0.9 mL de anilina



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

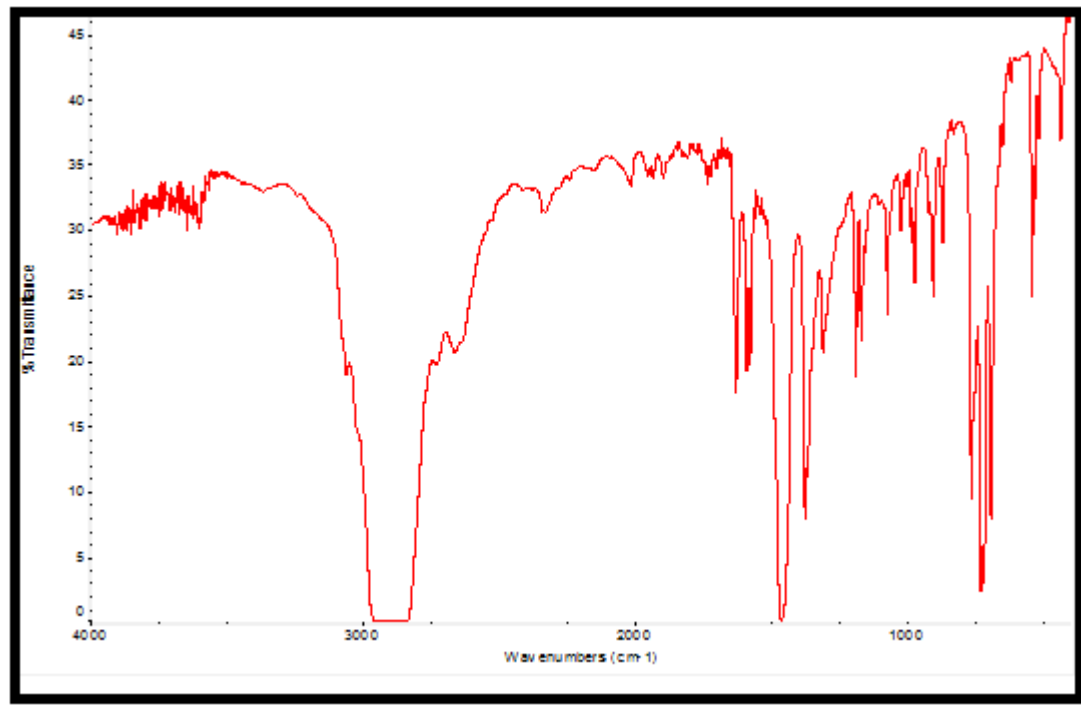
- IR (cm^{-1}):

1631 s; 1585 s; 1314 m; 1198 s
1174 m ;1076 m; 976 m; 909 m
765 m; 549 s; 442 m

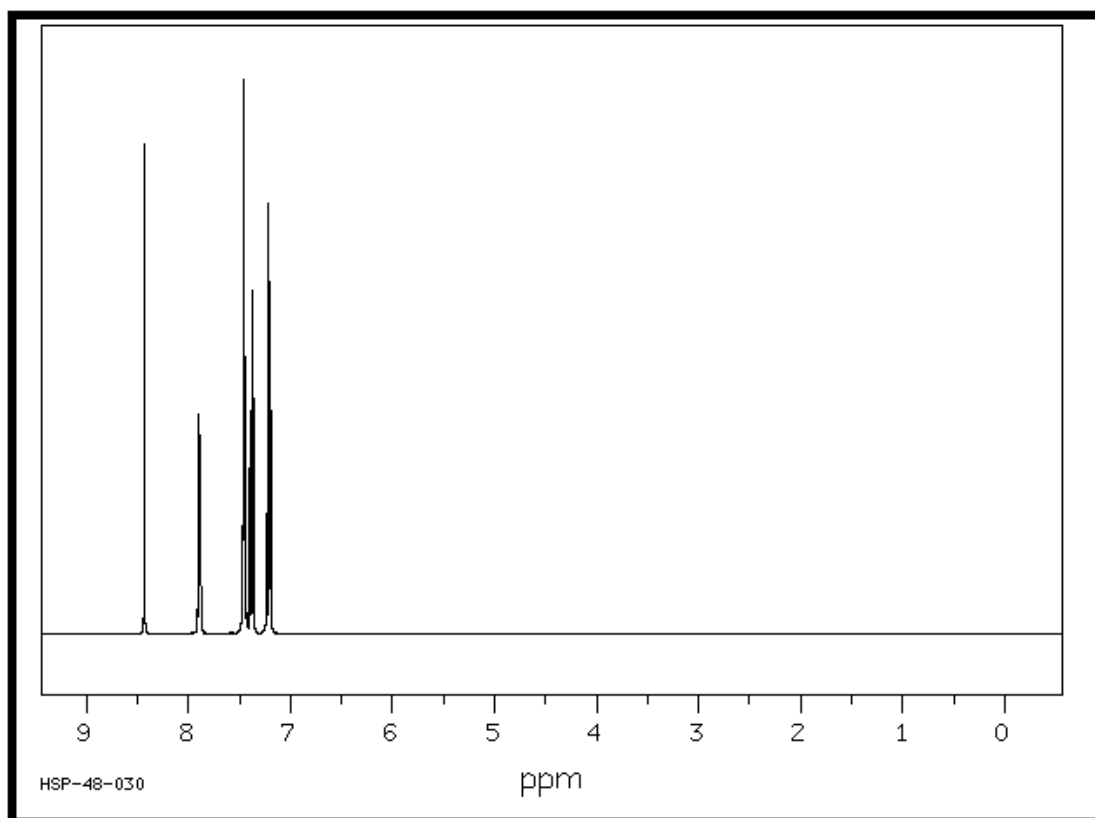
- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$

8.43 (s, 1H, N=CH)
7.89 (m, 2H)
7.46 (m, 3H)
7.38 (m, 2H)
7.22 (m, 1H)
7.20 (m, 2H)



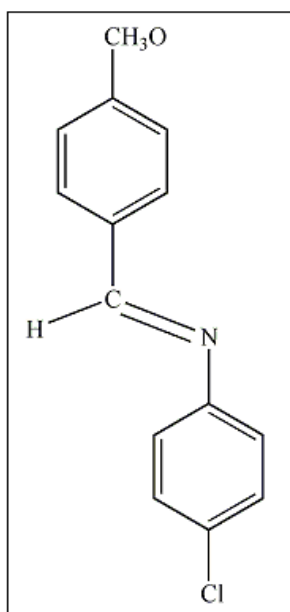
Espectro IR de N-bencilidenanilina



Espectro ¹H-RMN de N-bencilidenanilina

3.2.4. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad del p-anisaldehído es de 1.119 g/cm^3 y el $\text{PM}=136$, utilizaremos 1.119 g de p-anisaldehído y 1.050 g de cloroanilina.



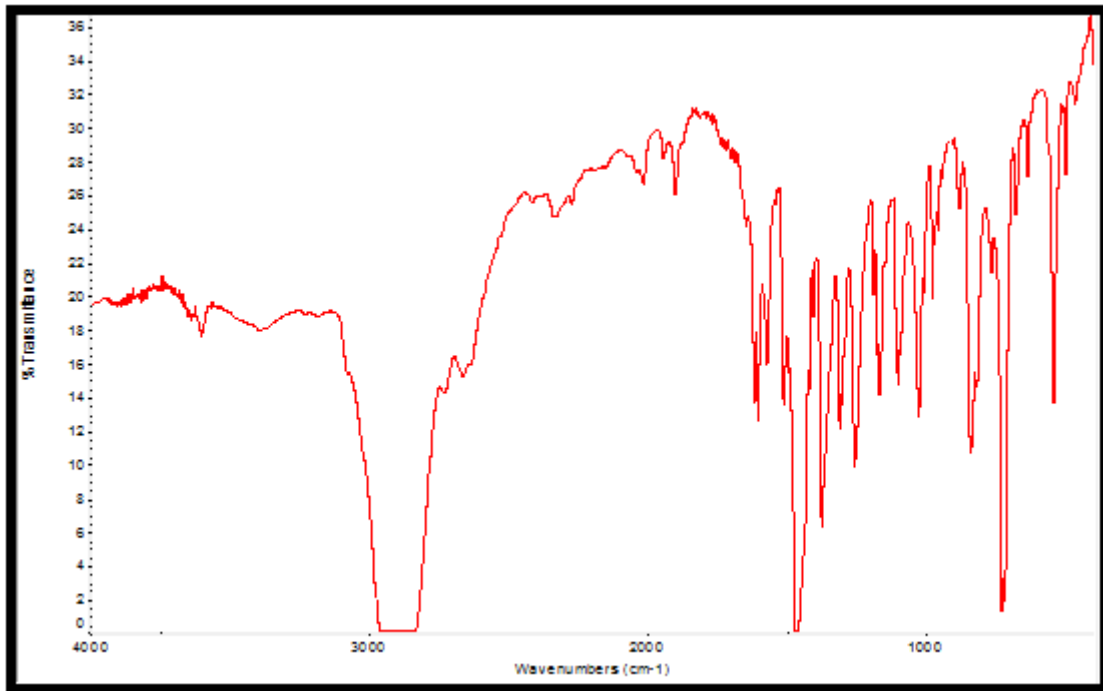
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

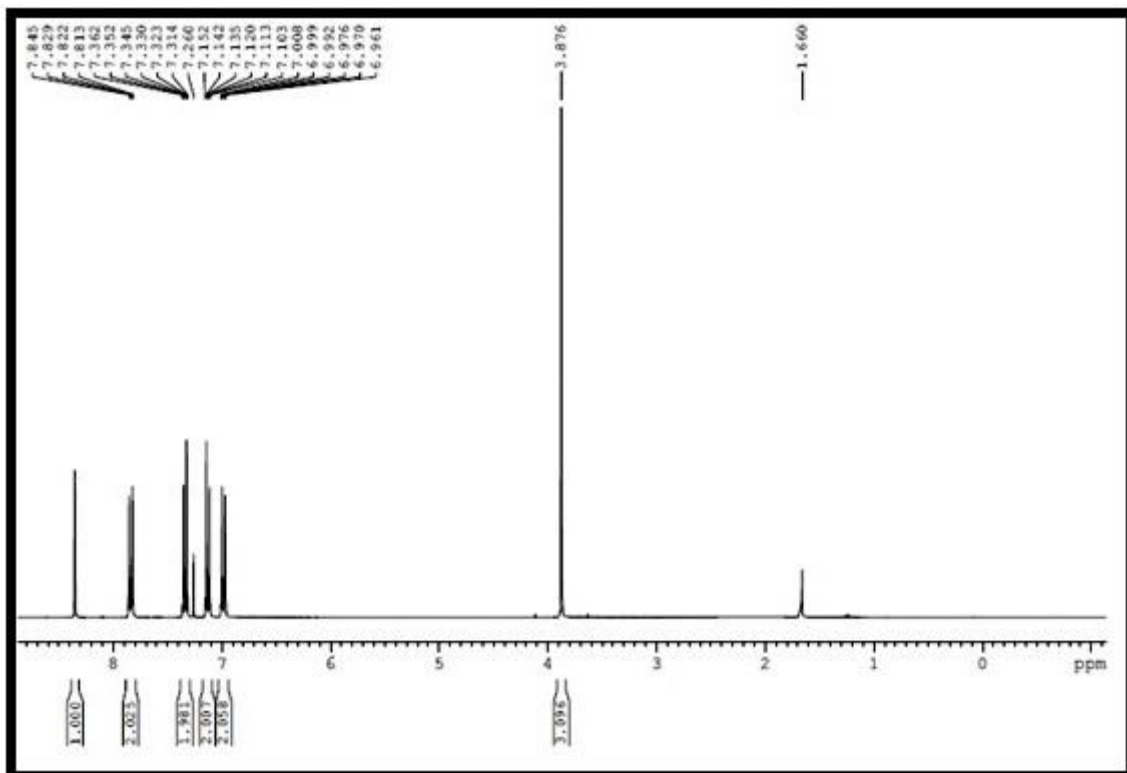
1604 m; 1579 m; 1512 m; 1320 m
 1259 s; 1168 m; 1101 m; 1027 s
 985 m; 842 s; 549 s

- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.35	s	1H	N=CH
7.84	m	2H	
7.33	m	2H	
7.13	m	2H	
6.98	m	2H	



Espectro IR de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)

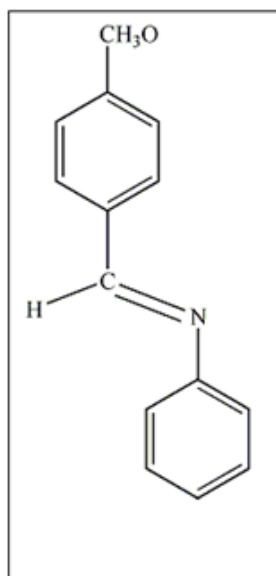


Espectro ¹H-RMN de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)

3.2.5. Preparación de N-4metoxibencilidenanilina

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad del p-anisaldehído es de 1.119 g/cm^3 y el $\text{PM}=136$, utilizaremos 1.119 g de p-anisaldehído y 0.765 g de anilina.

Para la purificación de este compuesto utilizamos nitrato de níquel⁹³ para que la reacción precipitara, obteniendo sólido al recristalizar en etanol. Para quitar el aditivo de color del nitrato de níquel se lavó varias veces con agua fría y se filtró a vacío.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

1594 m; 1515 m; 1302 s; 1250 s

1165 s; 1021 s; 829 m; 695 m; 549 m

- R.M.N. en cloroformo:

¹H δ (SiMe₄)

8.39 (s, 1H, N=CH)

7.86 (m, 2H)

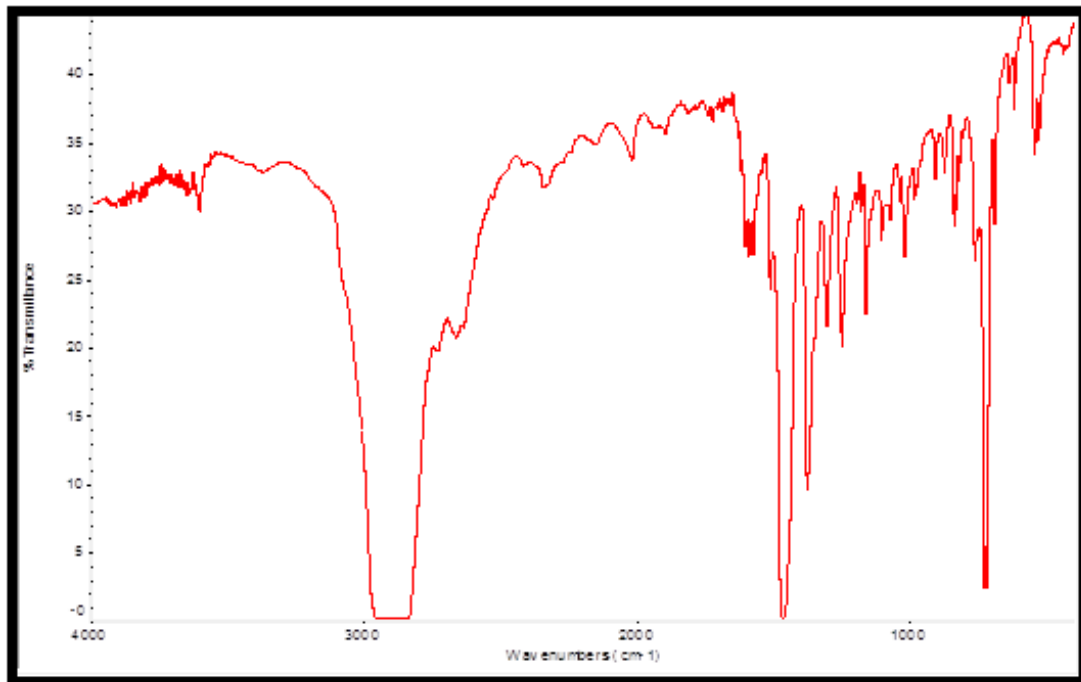
7.38 (m, 2H)

7.21 (m, 3H)

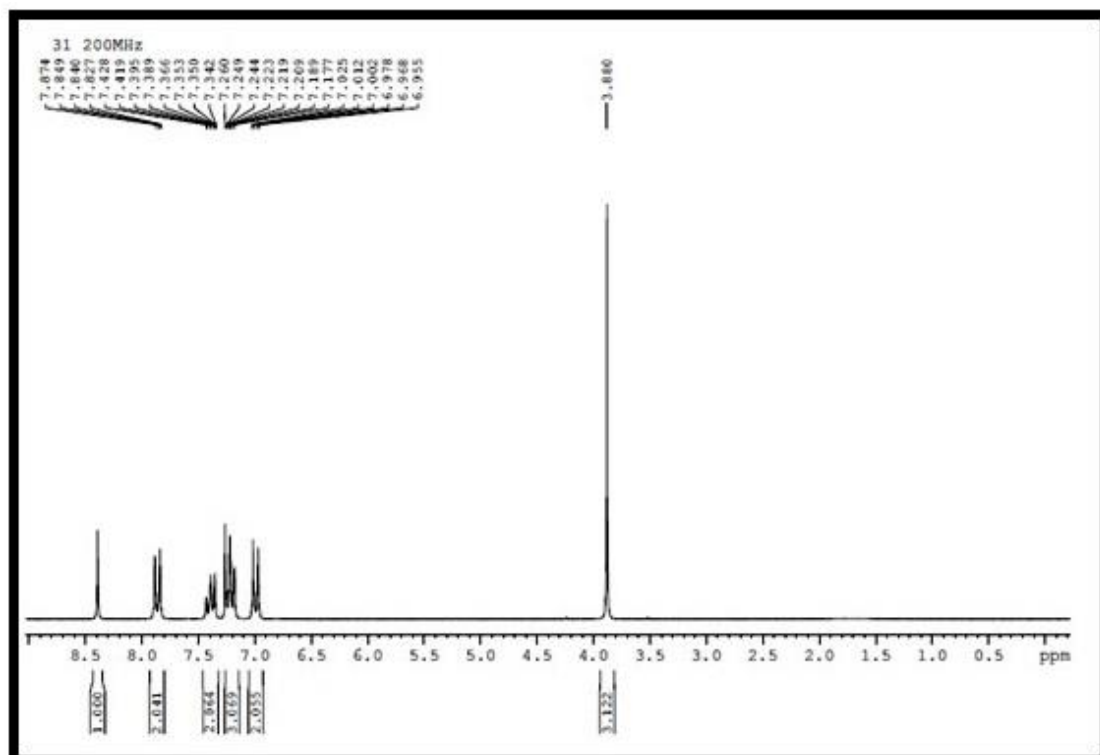
6.99 (m, 2H)

3.88 (s, 3H, CH₃O)

⁹³ D. Shrikrishna , V. Dinesh, A. Satish and P. Rajendra *Int. J. Chem. Sci.: 10(4), 2012, 1837-1843



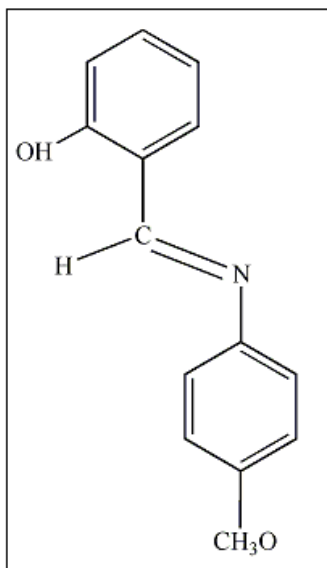
Espectro IR de N-4metoxibencilidenanilina



Espectro ¹H-RMN de N-4metoxibencilidenanilina

3.2.6. Preparación de N-saliciliden-p-anisidina

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad del aldehído salicílico es de 1.146 g/cm^3 y el $\text{PM}=122$, utilizaremos 1.146 de aldehído salicílico y 1.153 g de p-anisidina.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

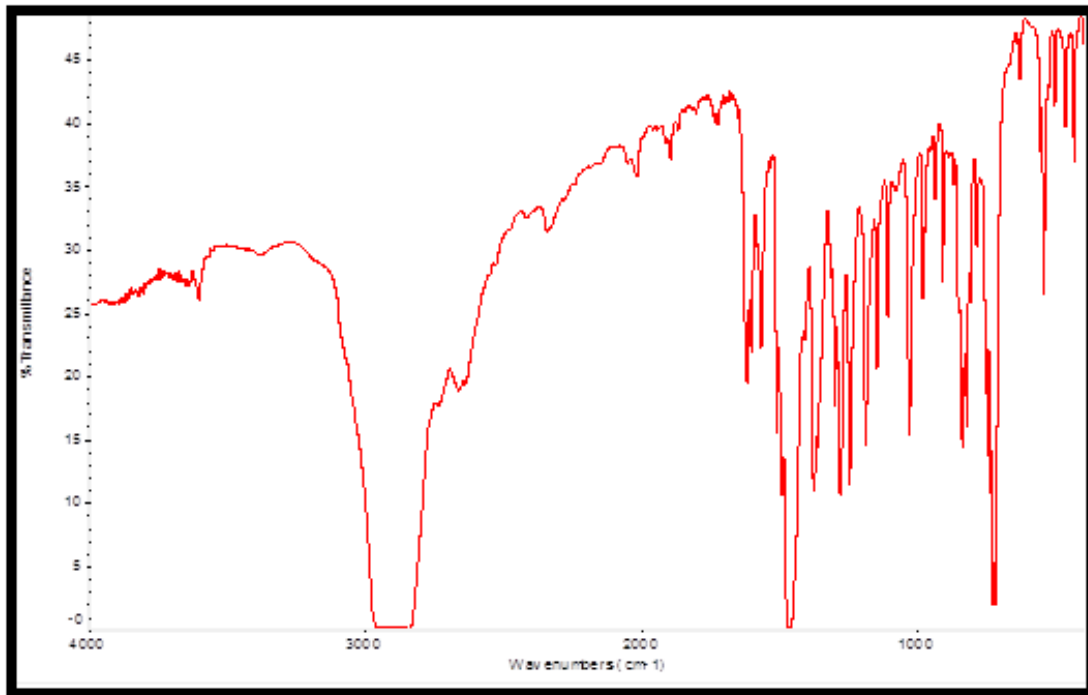
1619 s; 1576 m; 1280 s; 1247 s

1192 s ; 1152 m; 1113 m; 1034 s

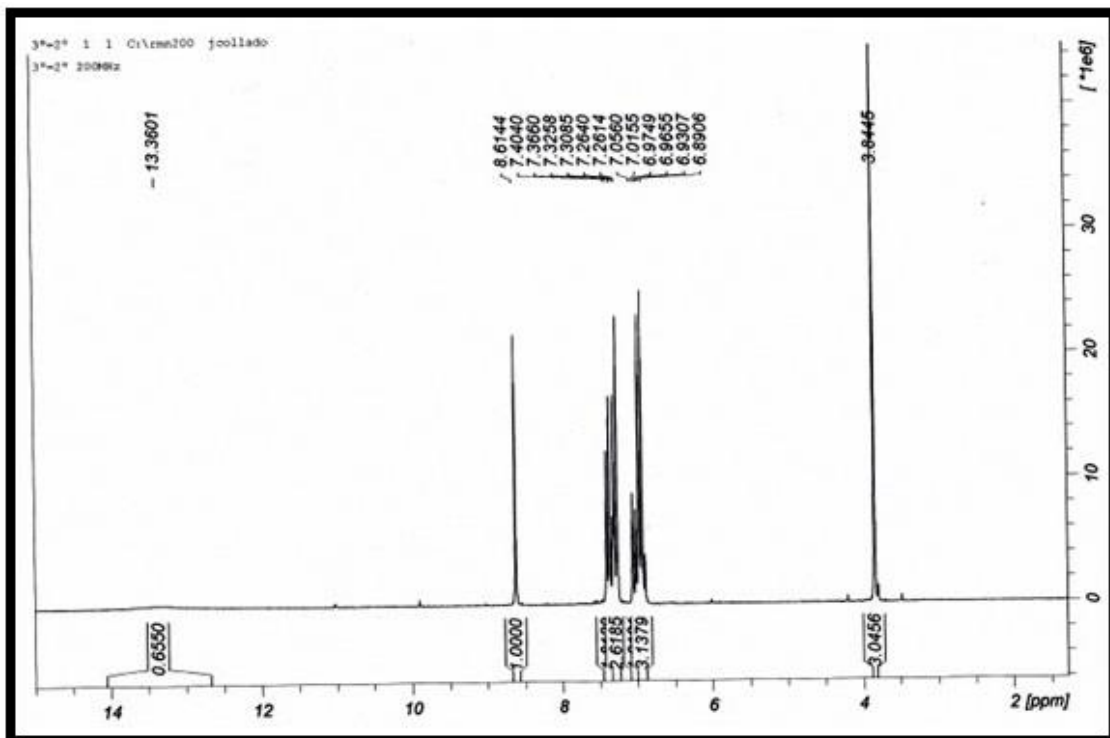
985 m; 912 m; 845 s; 549 s; 439 m

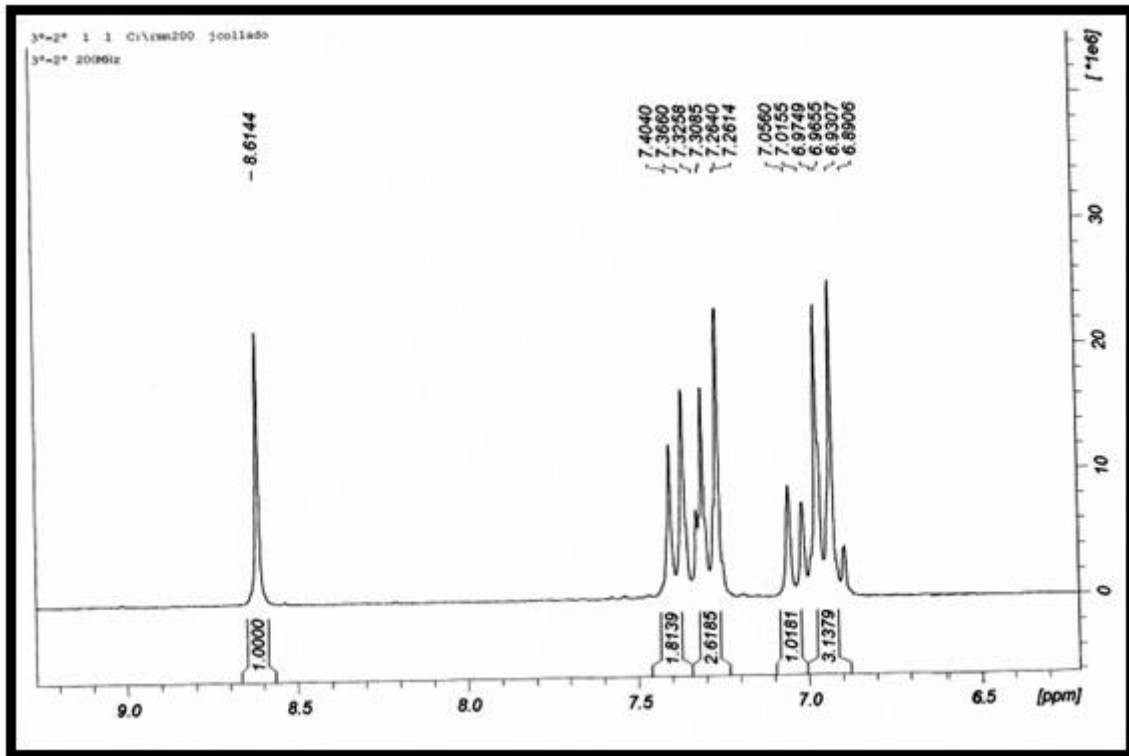
- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
13.36	s	1H	OH
8.61	s	1H	N=CH
7.35	m	3H	
6.97	m	4H	
3.84	s	3H	CH ₃ O



Espectro IR de N-saliciliden-p-anisidina

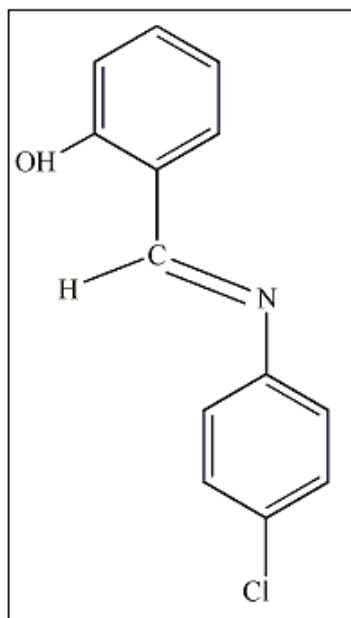




Espectro ¹H-RMN de N-saliciliden-p-anisidina

3.2.7. Preparación de N-saliciliden(4-cloroanilina)

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad de la cloroanilina es de 1.430 g/cm^3 y el $\text{PM}=127$, utilizaremos 1.430 g de cloroanilina y 1.197 g de aldehído salicílico.



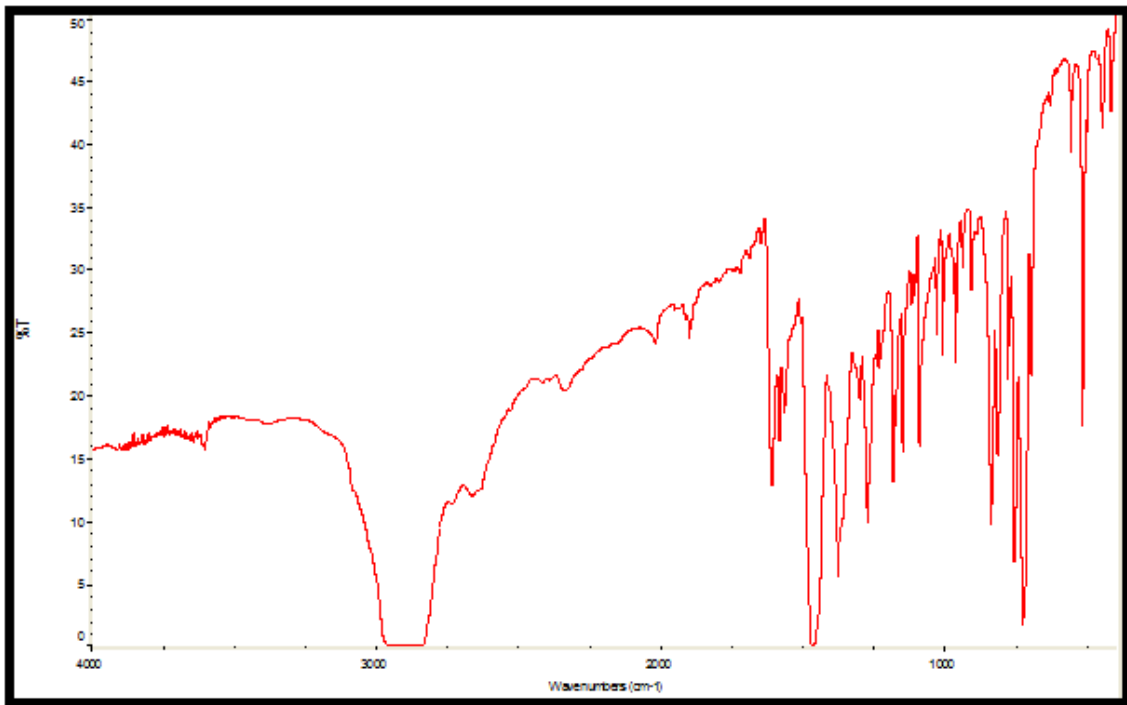
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

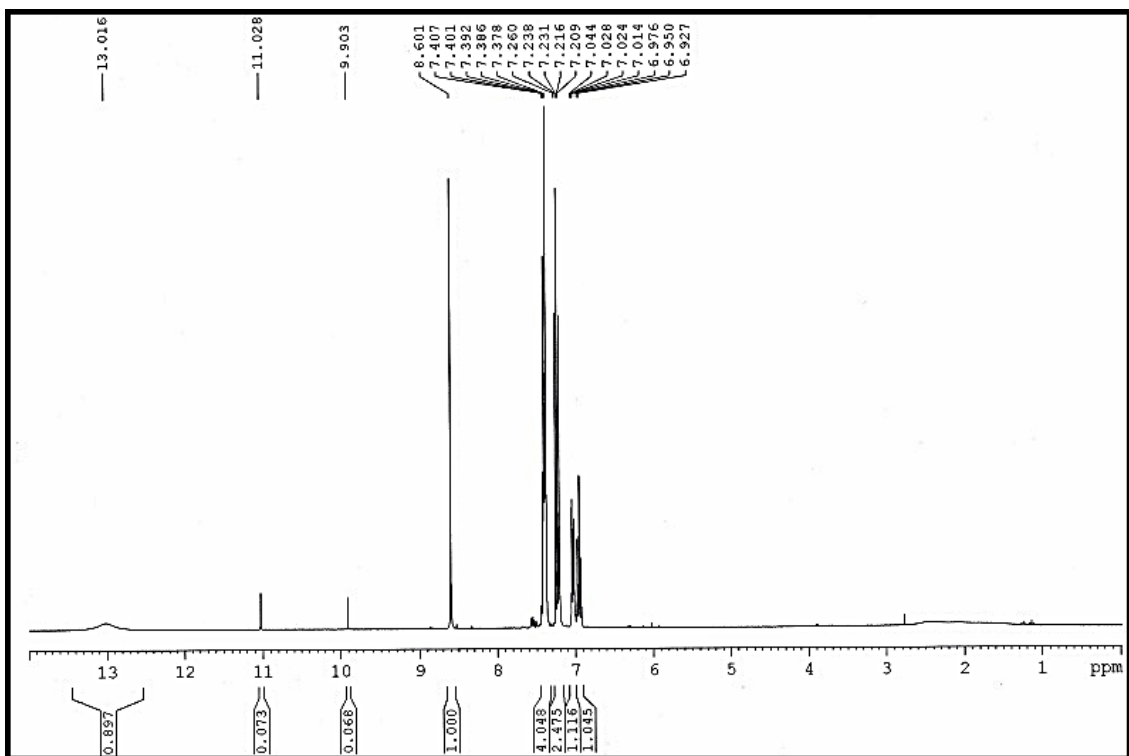
1613 s; 1588 m; 1280 s; 1180 s
 1152 s; 1095 s; 1030 m; 1012 m
 960 m; 845 s; 760 s; 695 m
 564 m; 518 s; 448 m; 421 m

- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
13.01	s	1H	OH
8.60	s	1H	N=CH
7.39	m	4H	
7.23	m	2H	
7.03	d	1H	J=9 Hz



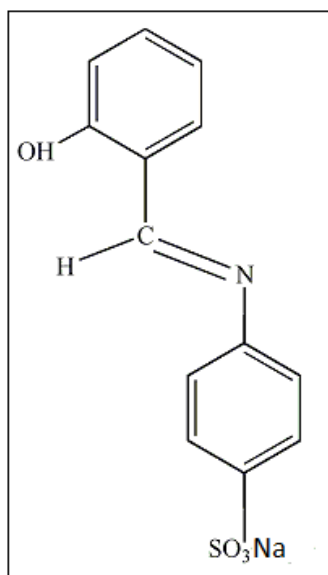
Espectro IR de N-saliciliden(4-cloroanilina)



Espectro de ¹H-RMN de N-saliciliden(4-cloroanilina)

3.2.8. Preparación de N-saliciliden-4sulfonatoanilina

Se echaron 5 mL de ácido sulfanílico en 50 mL de metanol que fueron desprotonados añadiendo 1.16 g de hidróxido sódico, estando la mezcla 1 h a reflujo. Más tarde, se añadieron 3 mL de aldehído salicílico y la suspensión pasó de color blanco a amarillo. La mezcla se mantuvo con agitación 2 h a temperatura ambiente y se concentró. El producto se filtró a vacío y se recristalizó en metanol caliente.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

1631 s; 1576 s; 1408 m; 1378 s

1287 s; 1238 s; 1189 s; 1134 s

1055 s; 1018 m; 985 m; 918 m

857 s; 835 s; 653 s; 579 s

- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$

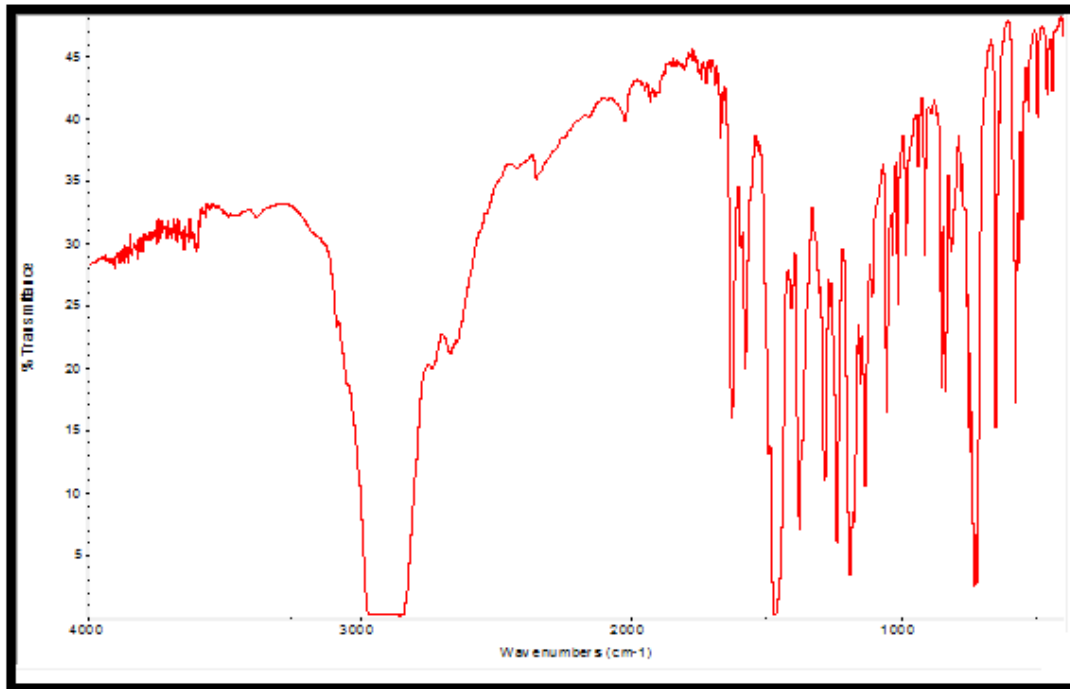
11.01 (s, 1H, OH)

9.90 (s, 1H, CH=N)

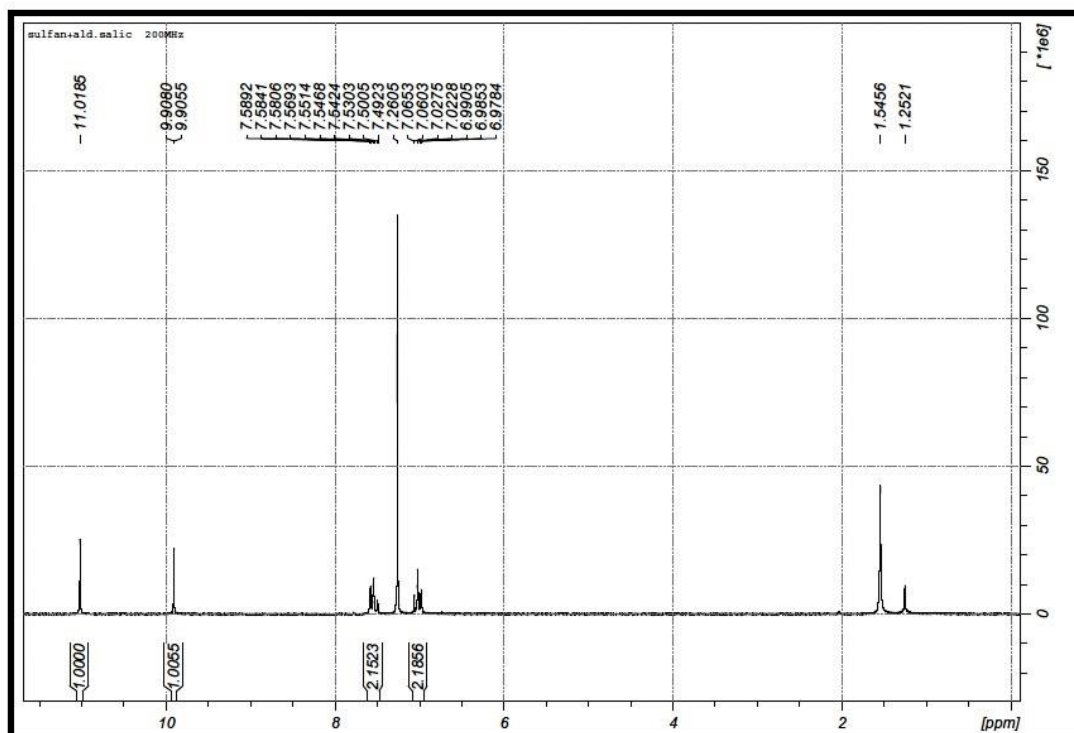
7.54 (m, 3H)

7.26 (m, 2H)

7.02 (m, 3H)



Espectro IR de N-saliciliden-(4sulfonato)anilina

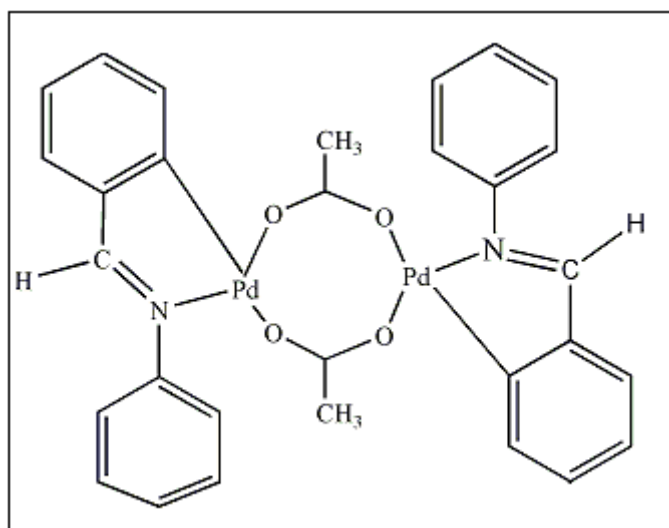


Espectro ¹H-RMN de N-saliciliden-(4sulfonato)anilina

3.3 PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES

3.3.1. Preparación de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$

A una suspensión de 0.5 g de acetato de paladio ($\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$) con 15 ml de ácido acético se le añadió la correspondiente cantidad de base de Schiff y la mezcla fue removida manteniéndose en un baño termostático a 50°C durante 14 h. Transcurrido ese tiempo el producto se enfría y se filtra a vacío. Queda un precipitado amarillo con trazas grises que tratamos con diclorometano (todo lo gris se queda en la parte de la placa). A la fracción obtenida en la parte de abajo del primer filtrado (líquido marrón) lo concentramos en el rotavapor y le añadimos agua y lo dejamos un tiempo con agitación para obtener más precipitado amarillo.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	65 %

- IR(cm^{-1}):

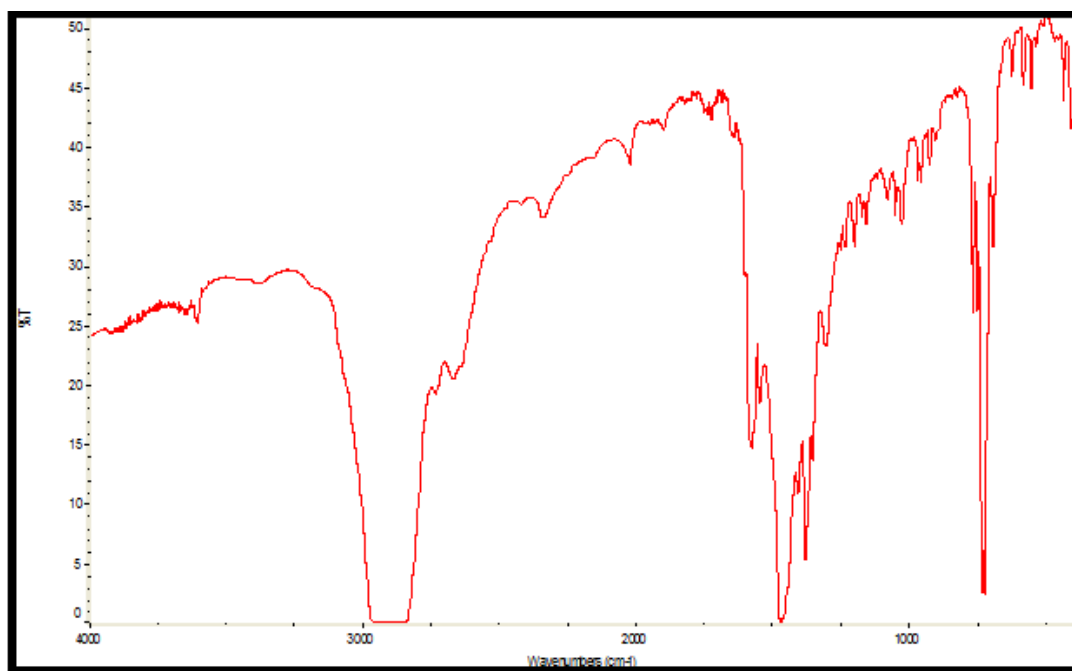
C[^]N	1548 cm^{-1}
CH₃COO	1579 cm^{-1}
	695 cm^{-1}

- R.M.N. en cloroformo:

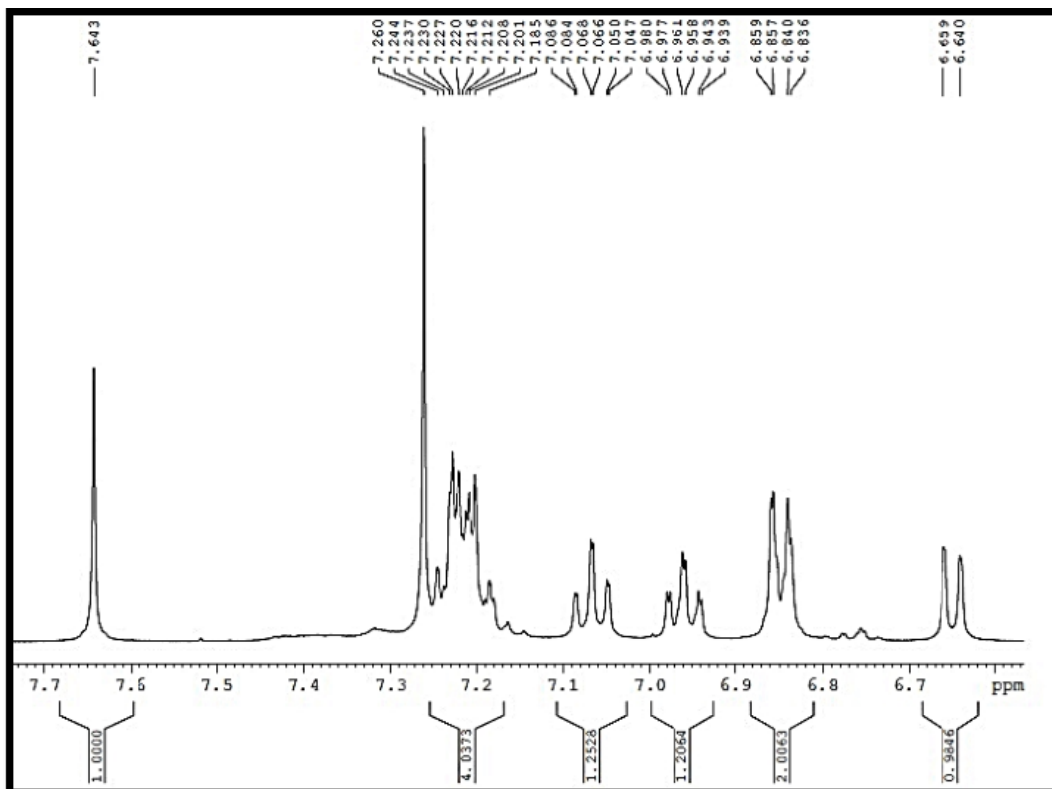
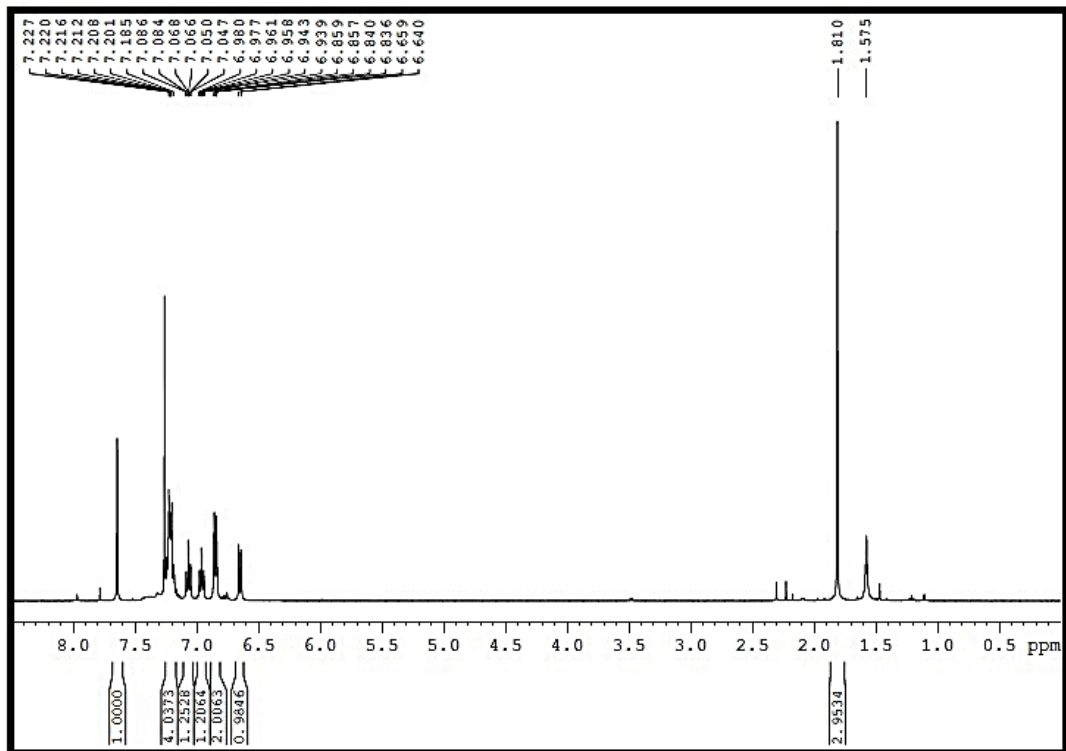
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
7.64	s	2H	N=CH
7.18-7.24	m	8H	6H arom + 2H ⁶ C [^] N
7.06	m	2H	H ⁵ C [^] N
6.95	m	2H	H ⁴ C [^] N
6.84	dd	4H	arom, J=8.04 Hz J*=1.5 Hz
6.64	d	2H	H ³ C [^] N, J=7.20
1.80	s	6H	CH ₃ COO

- ESI: Pm= 690.8

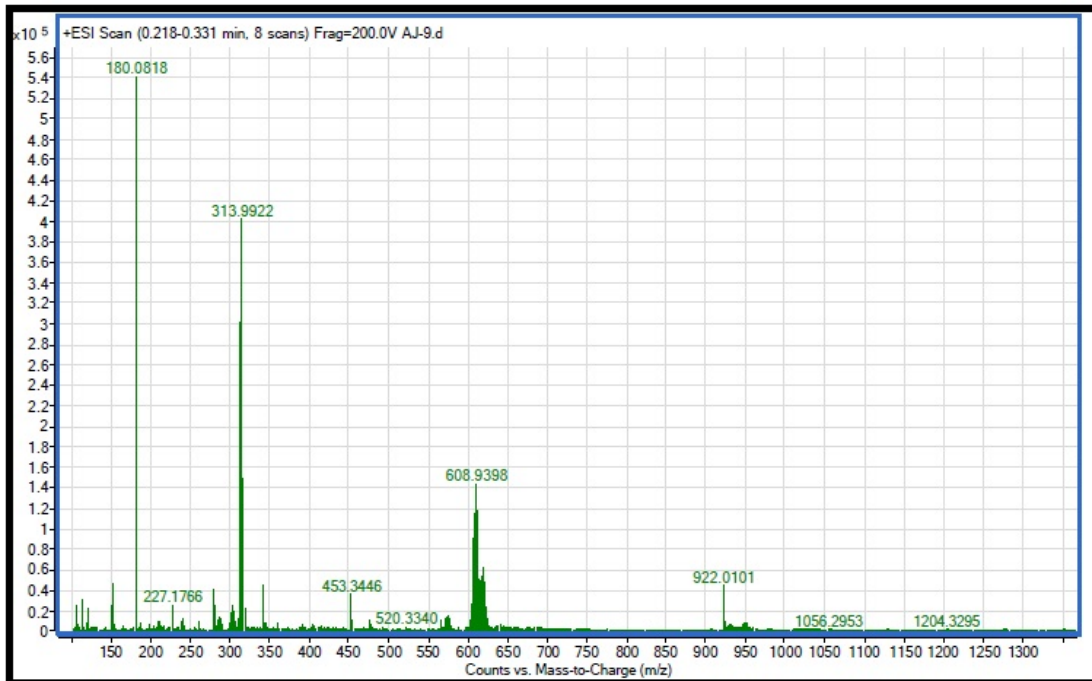
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (bza) ₂ (μ -HCOO)]	618
[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314



Espectro de IR de [Pd(μ -AcO)(bza)]₂



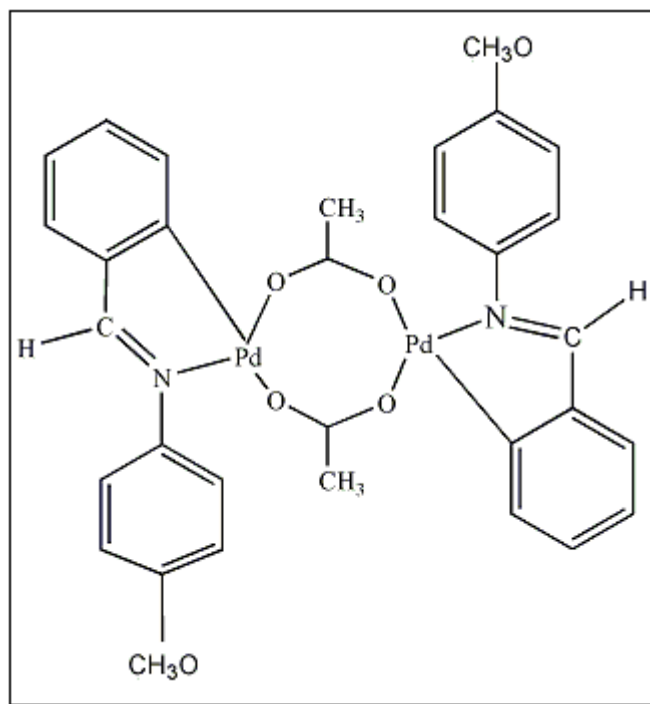
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$ en acetona



Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$

3.3.2. Preparación de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)_2]$

La preparación de este precursor se realiza análogamente al precursor de bza



- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	72 %

- IR (cm^{-1}):

C[∧]N	1544 cm^{-1} 1509 cm^{-1}
CH₃COO	1571 cm^{-1} 688 cm^{-1}
sustitución -para	1030 cm^{-1} 832 cm^{-1}

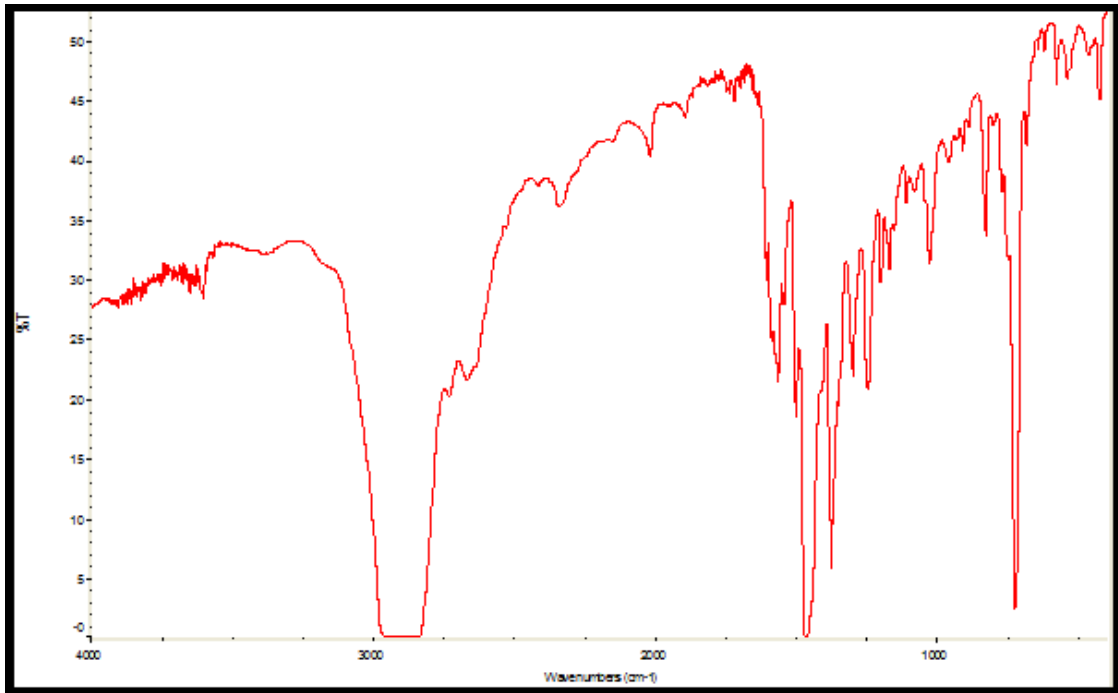
- R.M.N. en cloroformo:

RMN – ^1H δ (SiMe_4)			
7.56	s	2H	N=CH
7.17	dd	2H	$2\text{H}^6 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=7.4 \text{ Hz}$ $J^*=1.6 \text{ Hz}$
7.04	m	2H	$\text{H}^5 \text{C}^{\wedge}\text{N}$
6.93	m	2H	$\text{H}^4 \text{C}^{\wedge}\text{N}$
6.78	m	4H	arom
6.68	m	4H	arom
6.63	dd	2H	$\text{H}^3 \text{C}$, $J=8 \text{ Hz}$ $J^*=0.8 \text{ Hz}$
3.81	s	6H	CH_3O
1.86	s	6H	CH_3COO

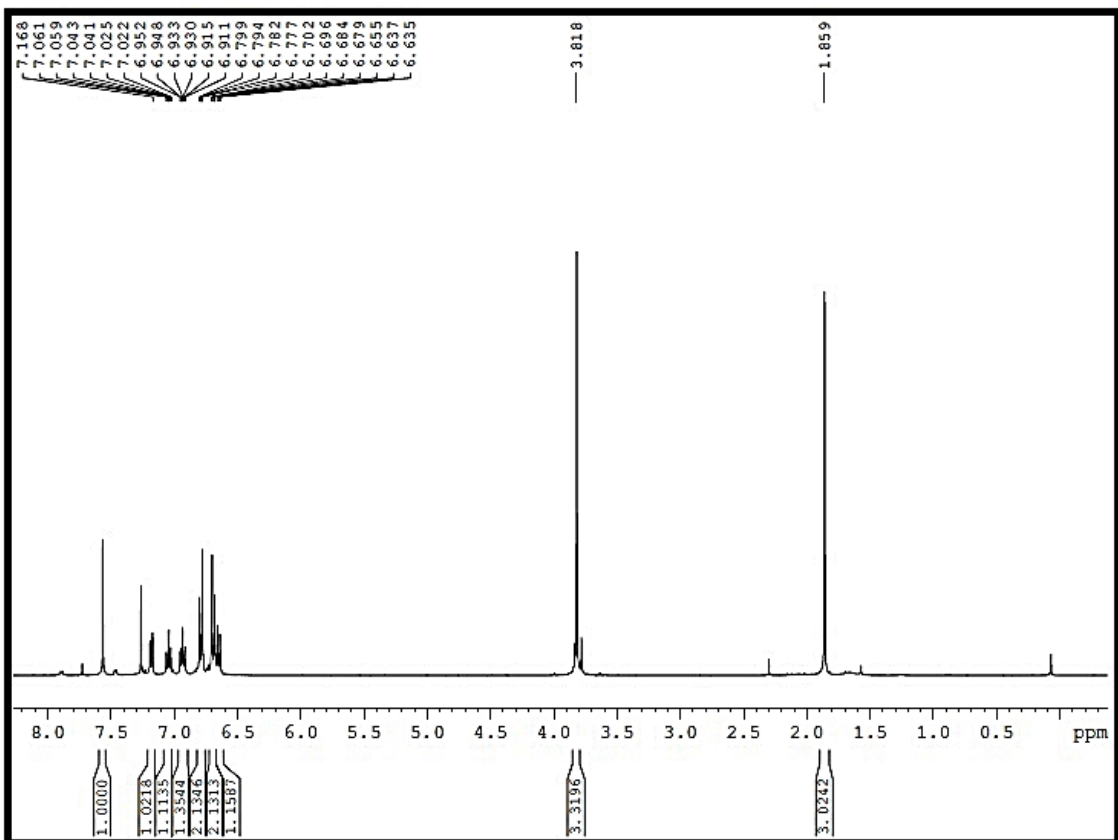
- ESI: $\text{Pm} = 750.8$

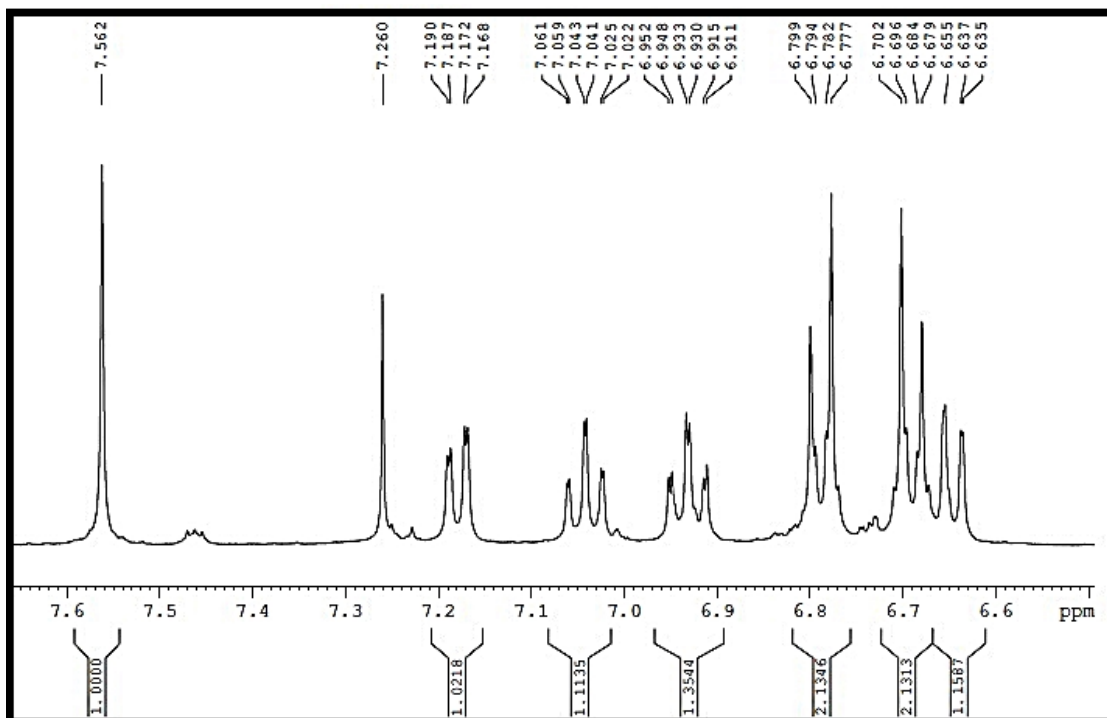
Fragmento	m/z
$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-HCOO})]_2 + \text{Na}^*$	746.9
$[\text{Pd}_2(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)_2(\mu\text{-HCOO})]$	679
$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{H-COO})]\text{-O}$	344

*En el tampón utilizado se sustituyeron los puentes de acetato por formiato

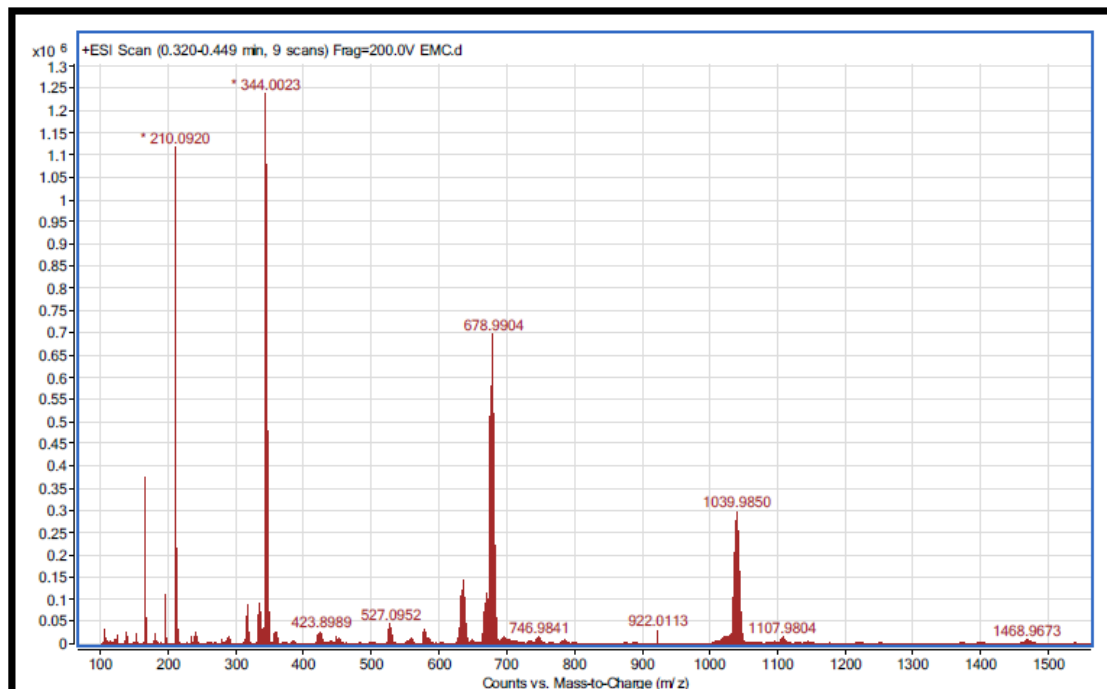


Espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$





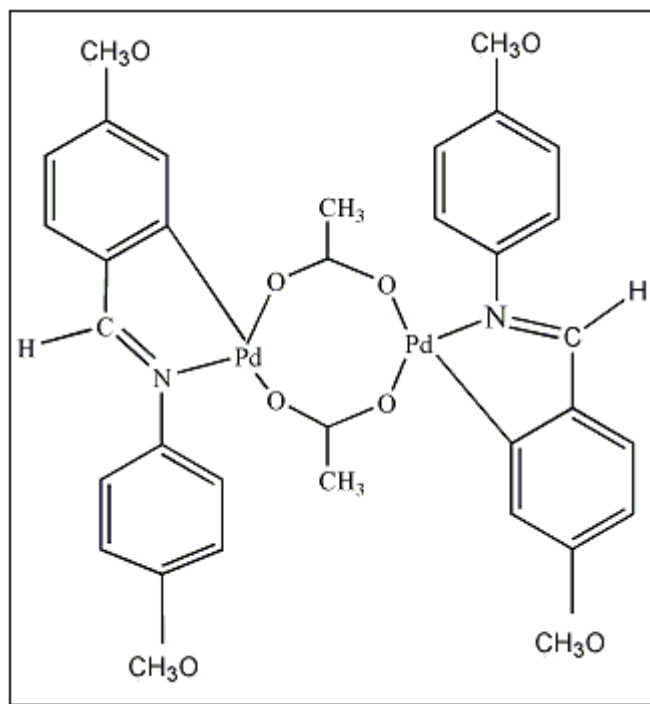
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ en acetona



Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$

3.3.3. Preparación de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$

La preparación de este precursor se realiza análogamente al precursor de bza



- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	70 %

- IR (cm^{-1}):

C[^]N	1548 1505
CH₃COO	1575 684
sustitución -para	1034 839

- R.M.N. en cloroformo:

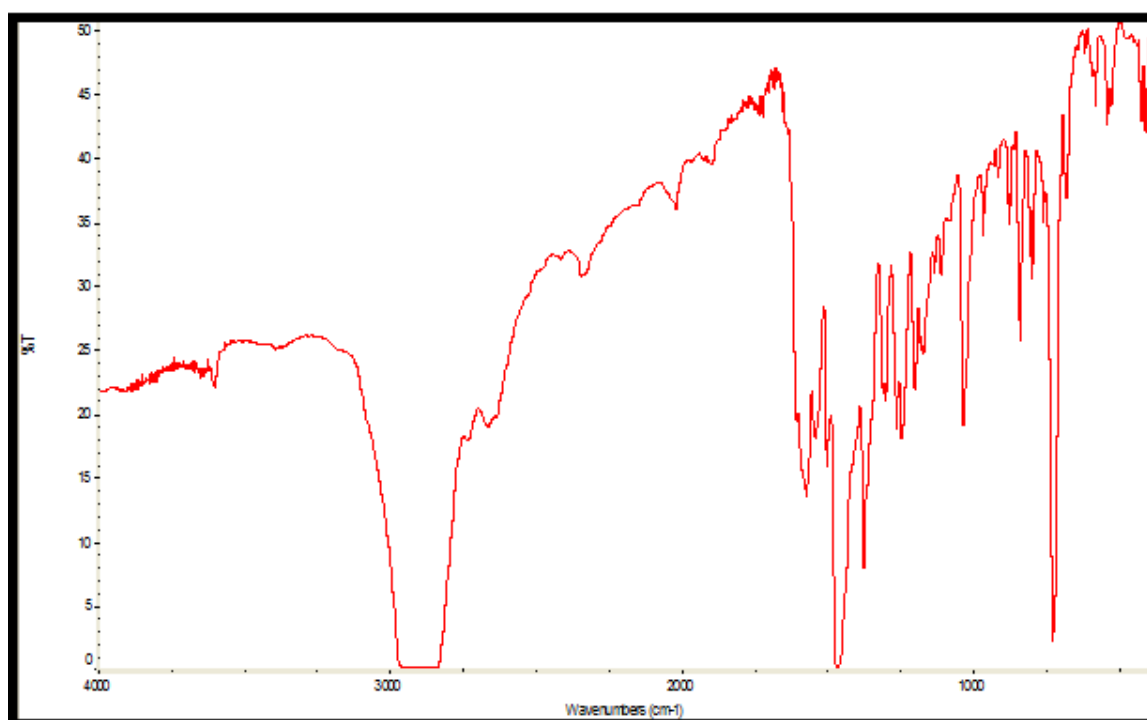
RMN – ^1H δ (SiMe_4)

7.51	s	2H	N=CH
7.14	d	2H	$2\text{H}^6 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=8.4 \text{ Hz}$
6.65	m	8H	arom
6.56	dd	2H	$\text{H}^5 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=8.4 \text{ Hz}$ $J^*=2.4 \text{ Hz}$
6.00	d	2H	$\text{H}^3 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=2.4 \text{ Hz}$
3.80	s	6H	CH_3O
3.55	s	6H	CH_3O
1.91	s	6H	CH_3COO

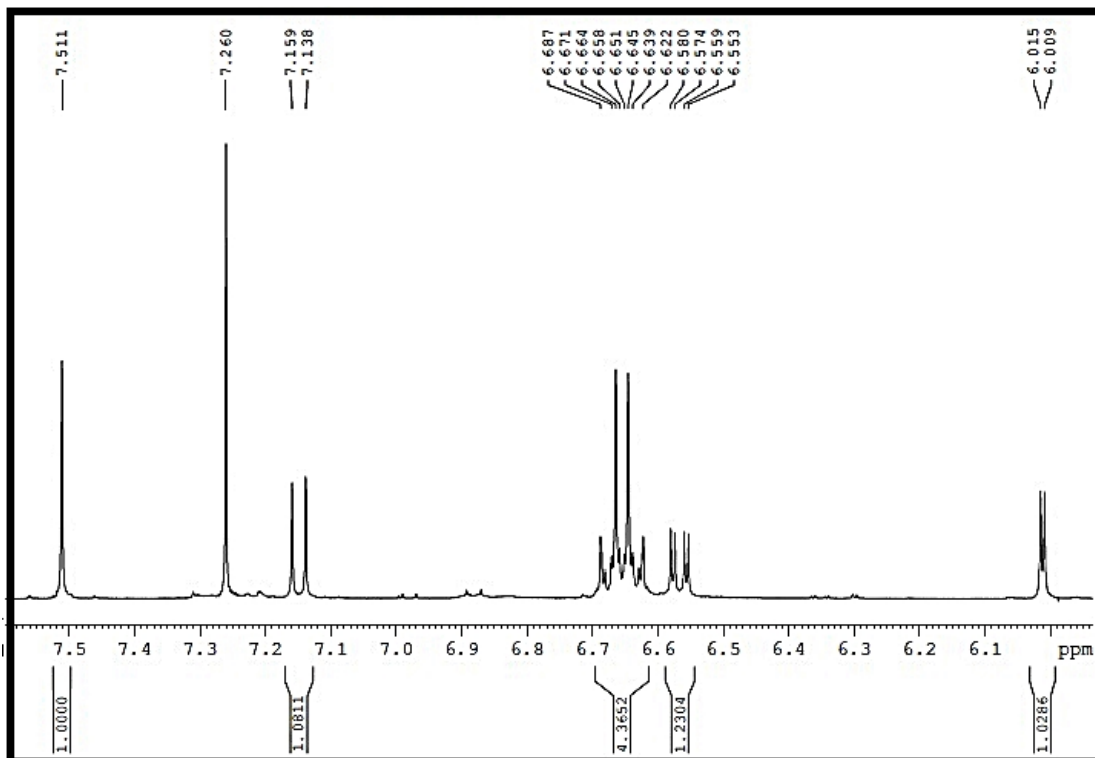
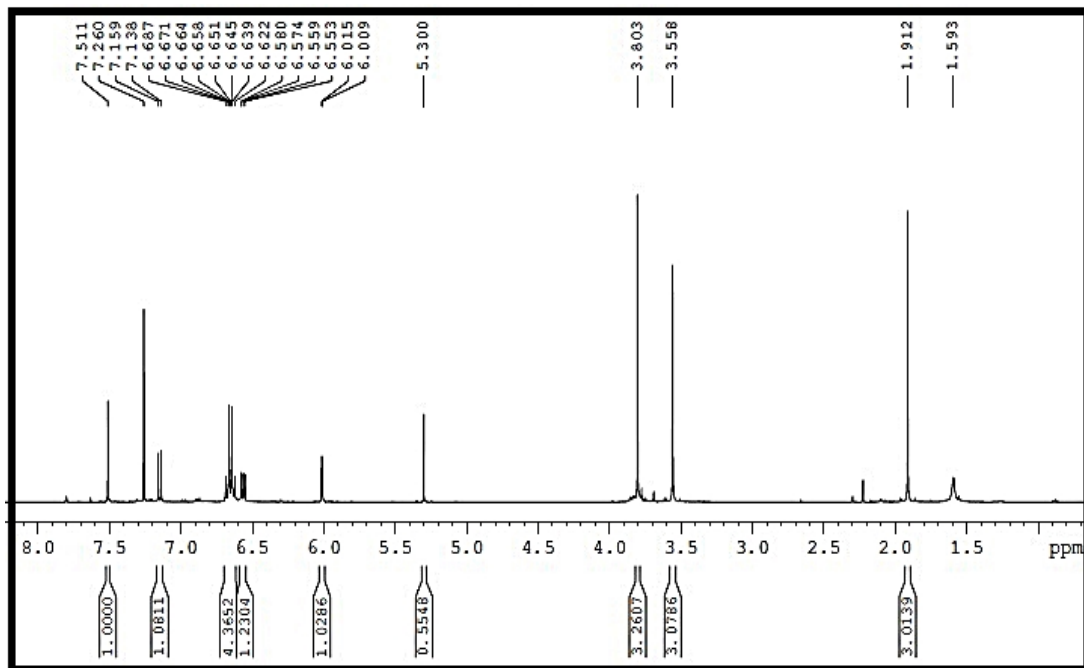
- ESI: PM= 810.8

Fragmento**m/z**

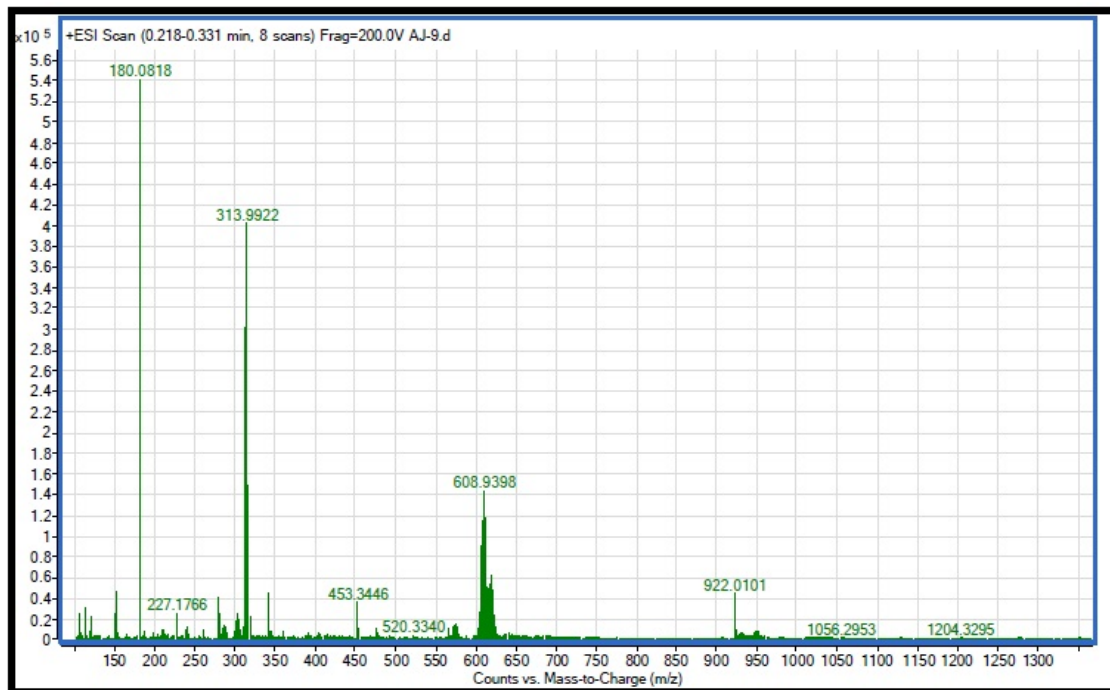
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu-\text{HCOO})]_2$	739
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{H}-\text{COO})]-\text{O}$	374



Espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu-\text{AcO})(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)]_2$



Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$

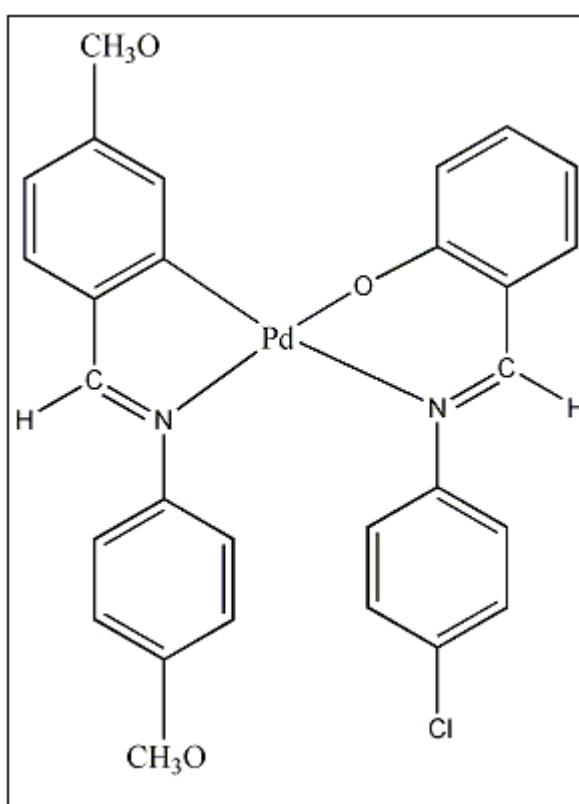


Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$

3.4 PREPARACIÓN Y ESPECTROS DE NUEVOS COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO (II) CON BASES DE SHIFF COMO LIGANDO AUXILIAR

3.4.1 Preparación de $[Pd(CH_3O-C^N-OCH_3)(O^N-Cl)]$

Disolvemos el acetato-complejo en acetona (20 mL) y le añadimos la base de Schiff. Mantenemos la mezcla durante 30 minutos en agitación a temperatura ambiente. El color cambia de amarillo claro a un amarillo más intenso. Se concentra la mezcla filtrando a vacío en baño maría con agitación y un poco de calefacción. Una vez concentrado añadimos éter como precipitante y metemos la mezcla en el congelador. Posteriormente secamos el producto en la placa con vacío. Lavamos con éter.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	83 %

- IR (cm^{-1}):

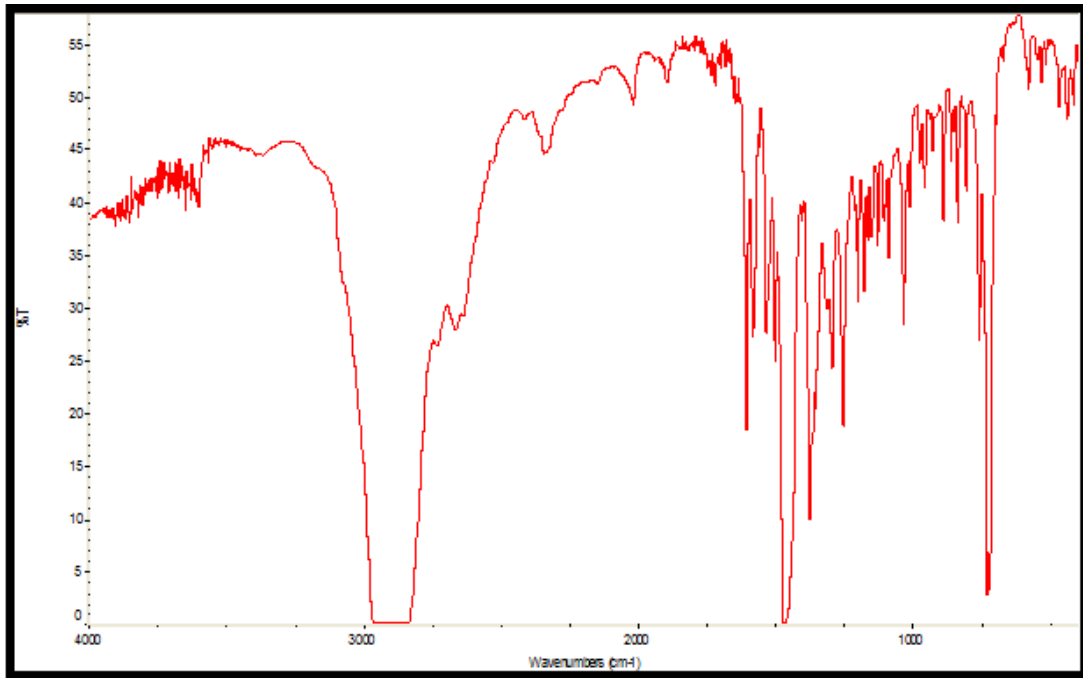
O[^]N	1607
	1575
C[^]N	1540
	1506

- R.M.N. en cloroformo:

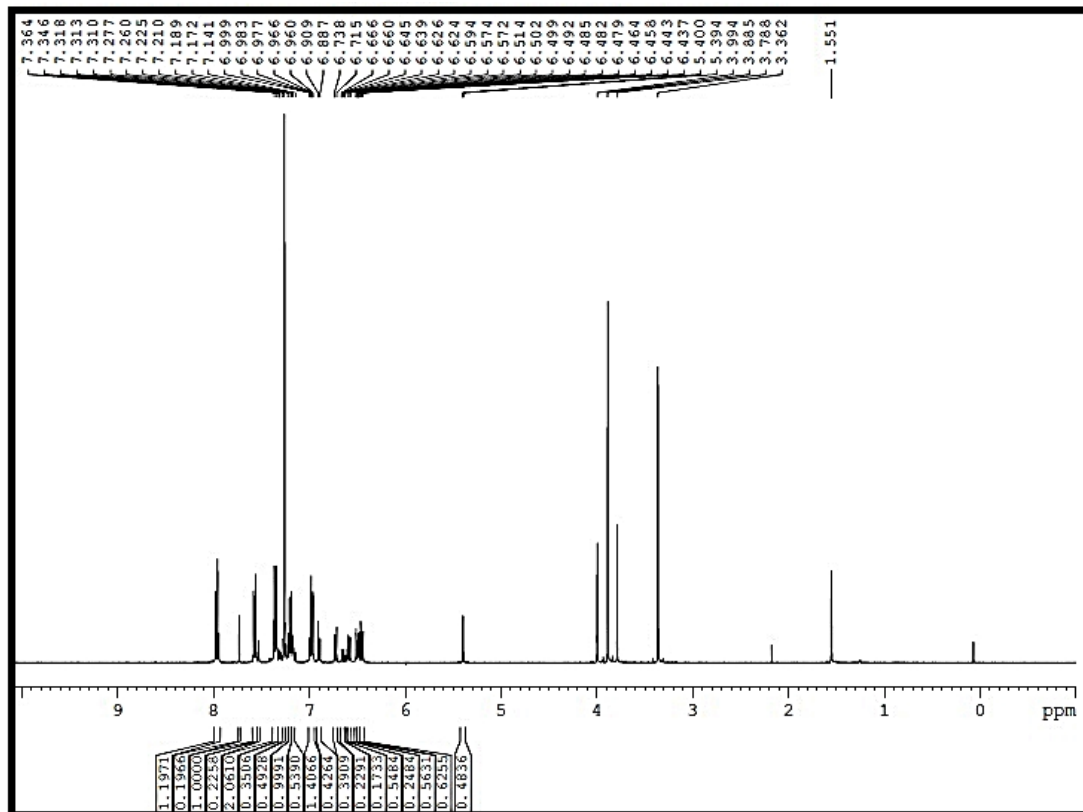
RMN – ¹ H δ (SiMe ₄)			
7.98	s	1H	HC=N, O [^] N
7.96	s	1H	HC=N, C [^] N
7.94	s	1Htrans	HC=N, O [^] N trans
7.73	s	1Htrans	HC=N, C [^] N trans
7.56	d	2H	arom, J=8.8 Hz
7.53	d	1Htrans	J=2.4 Hz
7.35	m	4H	arom
7.14-7.31	m	4H + 5Htrans	
6.97	m	2H+2Htrans	arom
6.89	m	2Htrans	
6.64-6.73	m	4Htrans	
6.58	d	1H	H ³ C [^] N J=8 Hz
6.48	m	2H+1Htrans	
3.99	s	3Htrans	CH ₃ O trans
3.88	s	3H	CH ₃ O
3.79	s	3Htrans	CH ₃ O trans
3.36	s	3H	CH ₃ O

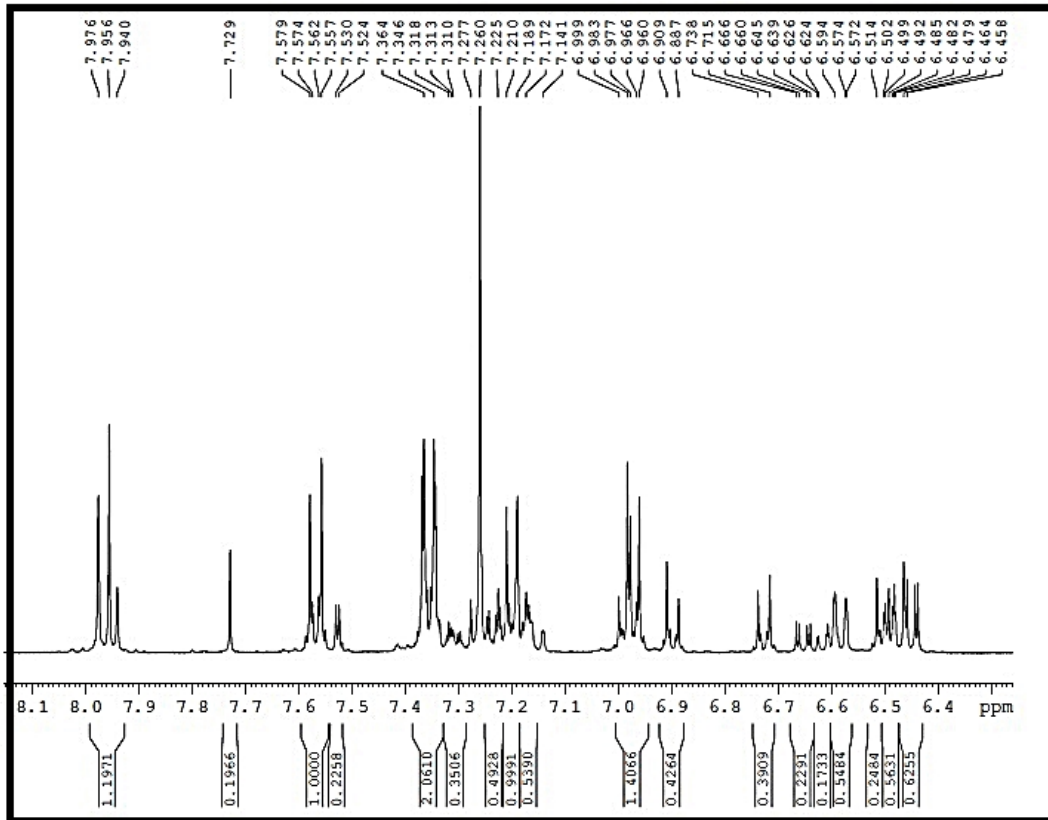
- ESI: Pm= 576.9

Fragmento	m/z
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ-HCOO)] ₂	739
M ⁺	579
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374

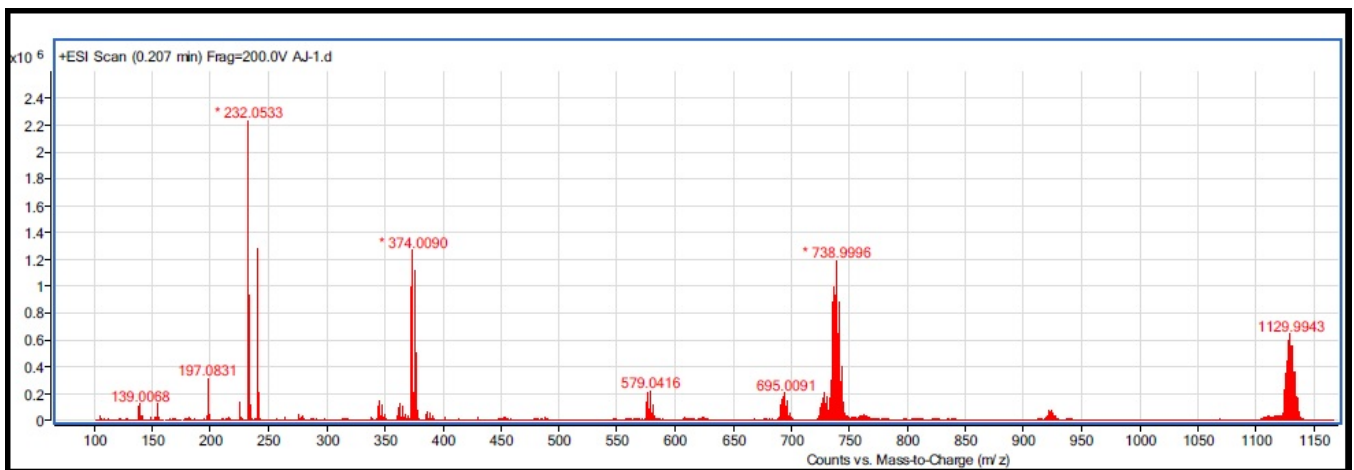


Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^n\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^n\text{N}-\text{Cl})]$





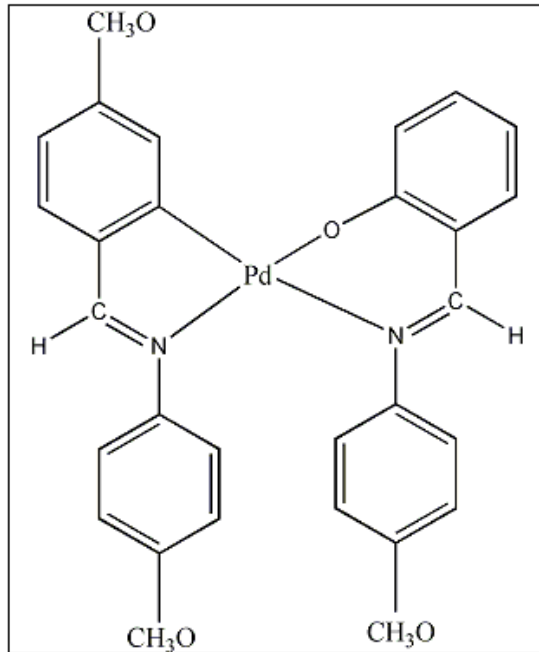
Espectro de ¹H-RMN de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(O^N-Cl)]



Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(O^N-Cl)]

3.4.2 Preparación de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$

La preparación se realiza análogamente al $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	76 %

- IR (cm^{-1}):

O[^]N	1610
	1585
C[^]N	1537
	1506

- R.M.N. en cloroformo:

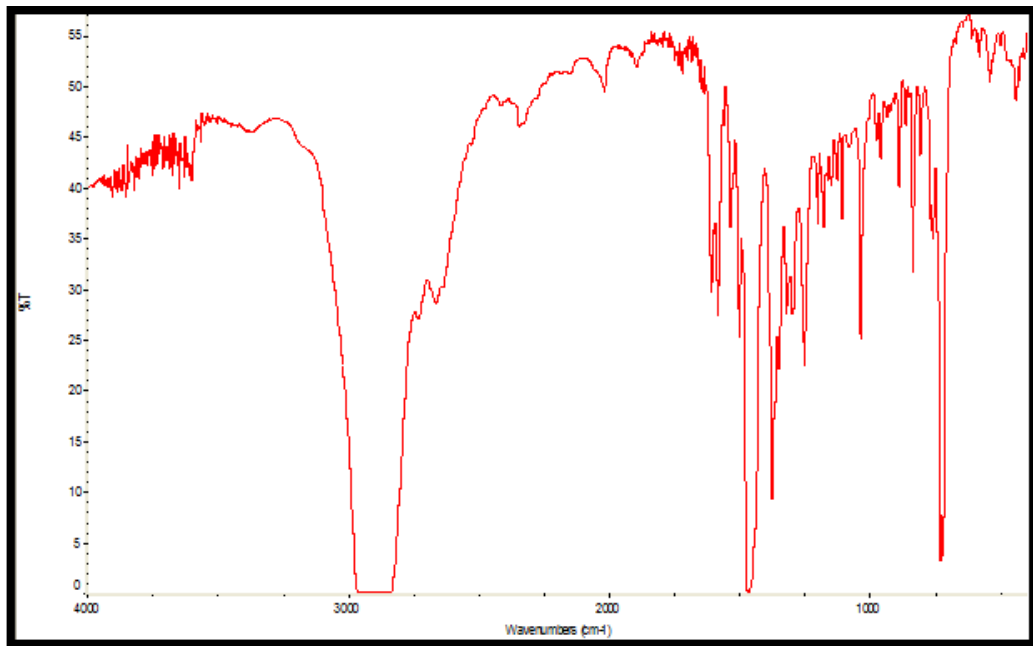
¹ H δ(SiMe ₄)			
7.99	s	1H	HC=N, O [^] N
7.97	s	1Htrans	HC=N, O [^] N trans
7.96	s	1H	HC=N, C [^] N
7.74	s	1Htrans	HC=N, C [^] N trans
7.54	d	2H+1Htrans	arom, J=9.2 Hz
7.36	d	2H+1Htrans	arom, J=8.8 Hz
7.11-7.31	m	4H+ 3Htrans	
6.97	d	2H+2Htrans	arom, J=8.8 Hz
6.89	d	2H+2Htrans	arom, J=9 Hz
6.74	d	1Htrans	J=8.8 Hz
6.65	m	1Htrans	
6.59	d	1H+1Htrans	H ³ C [^] N, J=8 Hz
6.45	m	2H+3Htrans	
3.99	s	1Htrans	CH ₃ O trans
3.88	s	3H	CH ₃ O
3.82	s	3H	CH ₃ O
3.74	s	3Htrans	CH ₃ O trans
3.72	s	3Htrans	CH ₃ O trans
3.33	s	3H	CH ₃ O

- ESI: Pm= 572.4

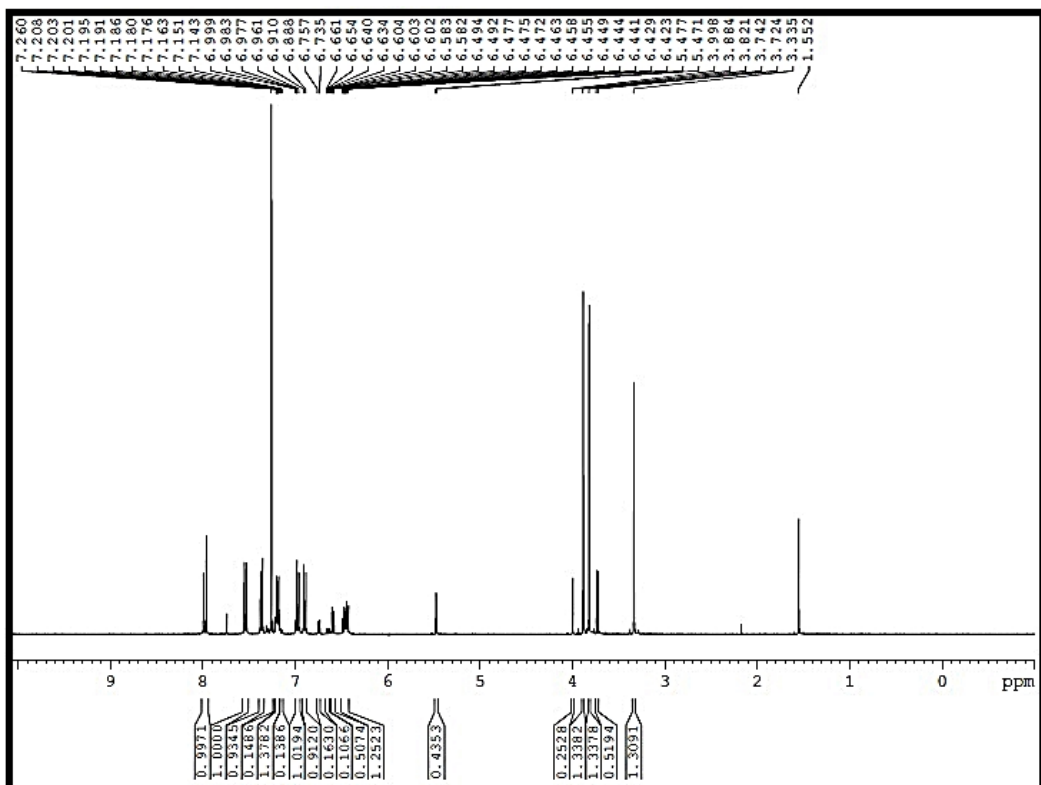
Fragmento	m/z
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ-HCOO)] ₂	739
M ⁺	573
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374

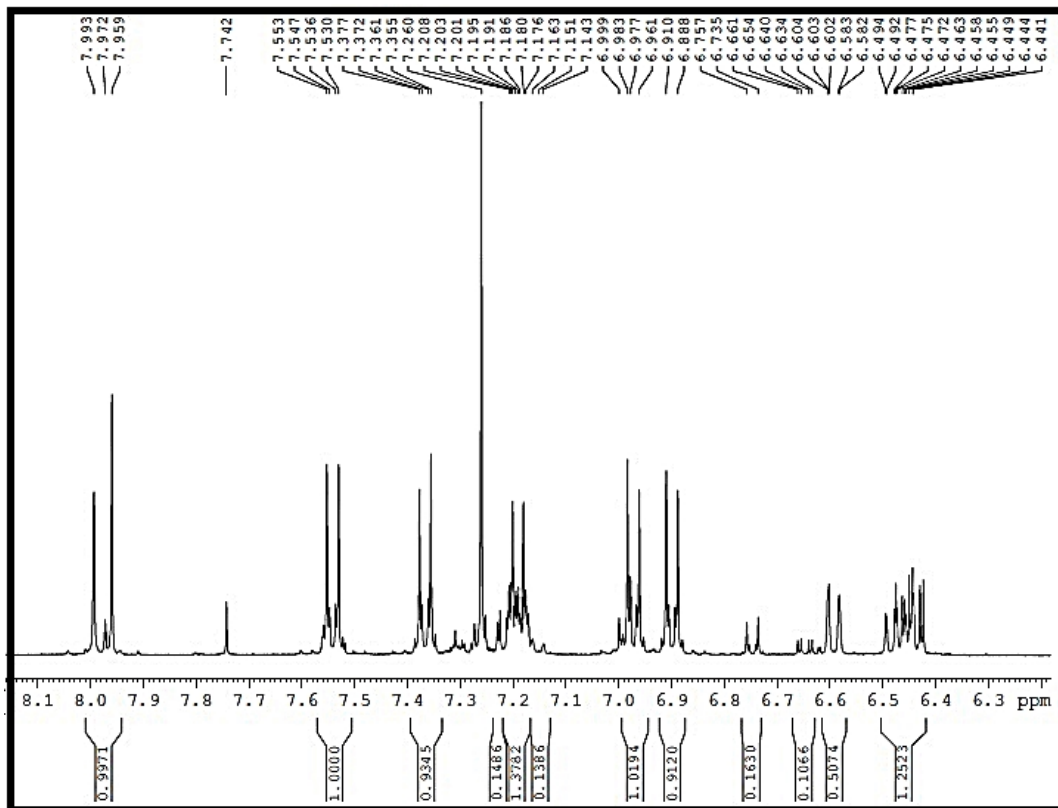
- Difracción rayos X

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-C(1)	2.091(11)	C(1)-Pd(1)-N(1)	79.6(3)
Pd(1)-N(1)	2.050(7)	C(1)-Pd(1)-N(2)	168.7(3)
Pd(1)-N(2)	2.132(8)	N(1)-Pd(1)-O(3)	87.2(3)
Pd(1)-O(3)	1.989(7)	N(1)-Pd(1)-N(2)	101.4(3)
		N(1)-Pd(1)-O(3)	164.9(3)
		N(2)-Pd(1)-O(3)	93.0(3)

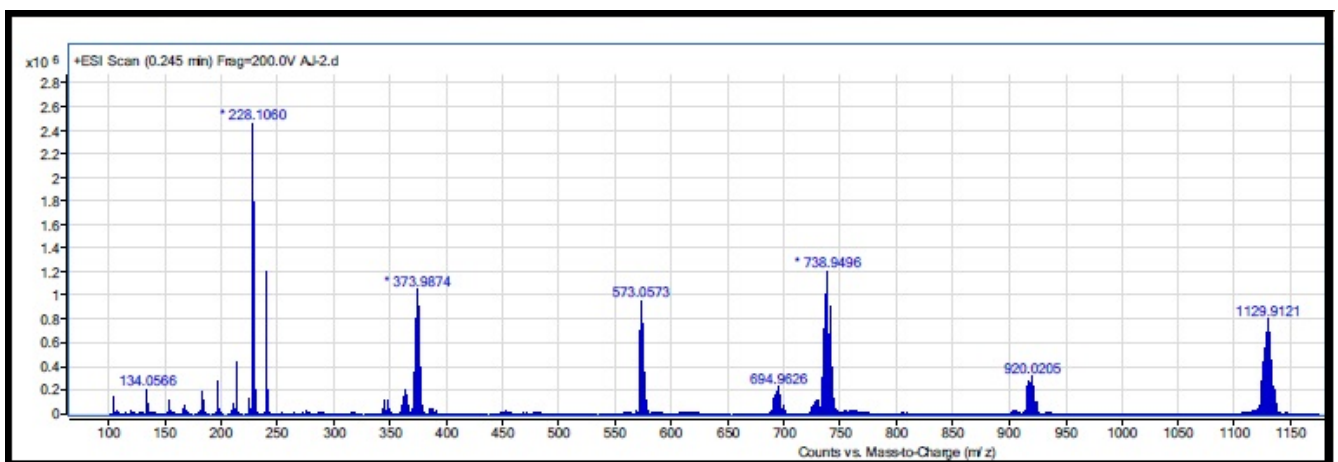


Espectro de IR de $[Pd(CH_3O-C^{\wedge}N-OCH_3)(O^{\wedge}N-CH_3O)]$

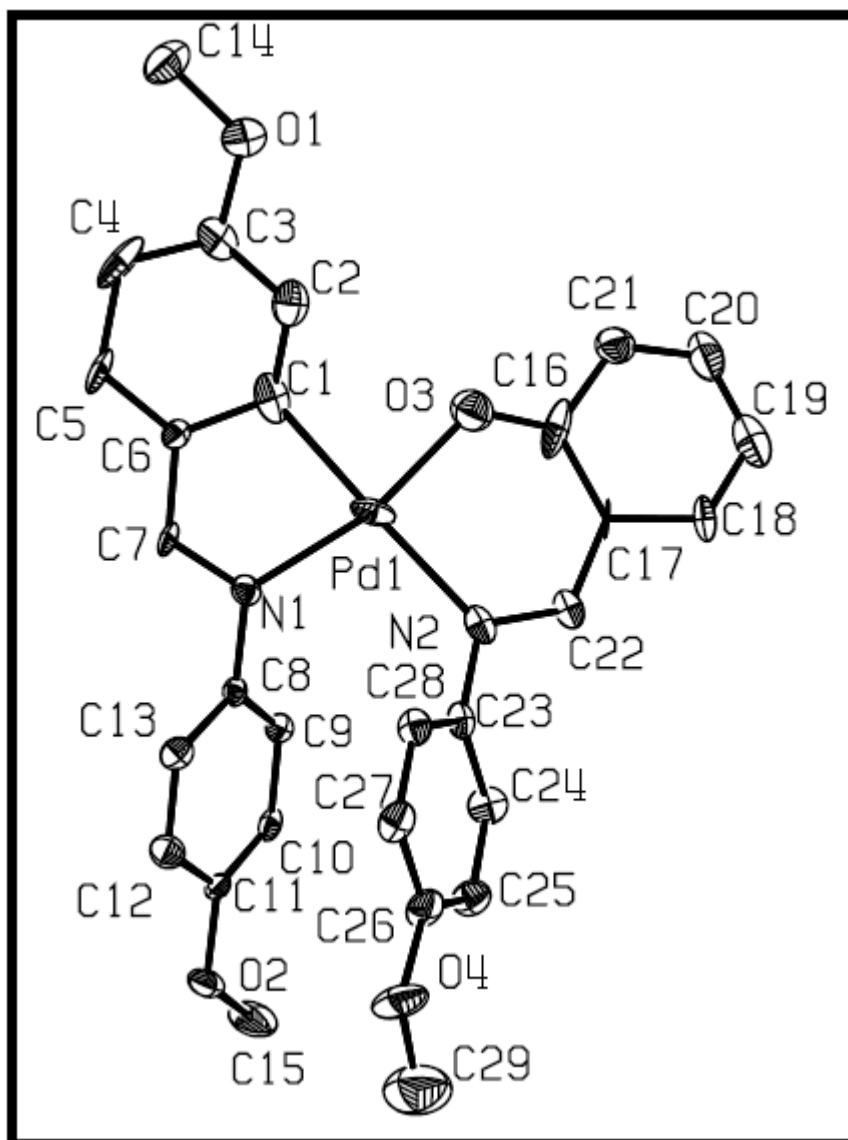




Espectro de ¹H-RMN de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(O^N-CH₃O)]



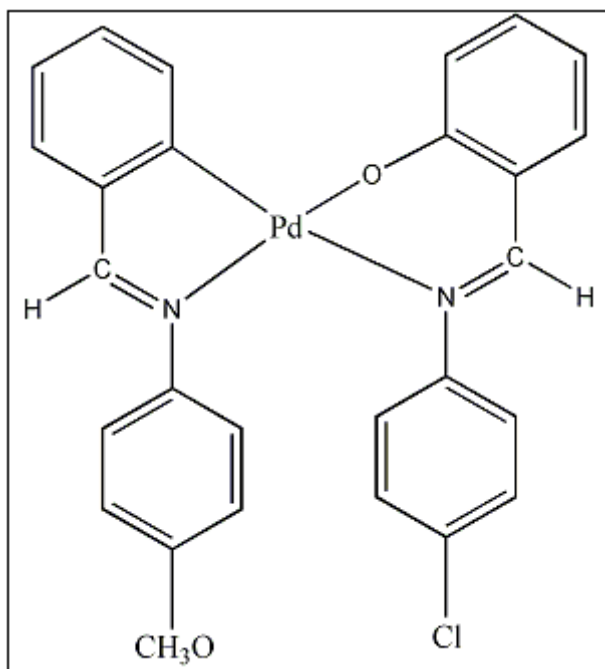
Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(O^N-CH₃O)]



Difracción rayos X de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(O^N-CH₃O)]

3.4.3 Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$

La preparación se realiza análogamente al $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	67 %

- IR (cm^{-1}):

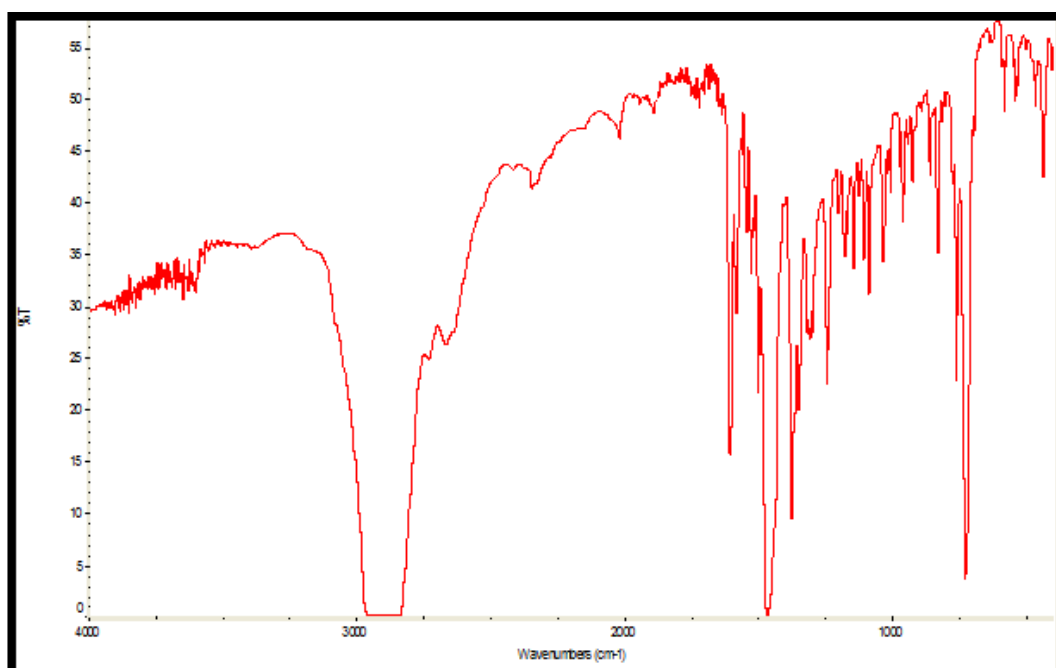
O[^]N	1607
	1585
C[^]N	1537
	1503

- R.M.N. en cloroformo:

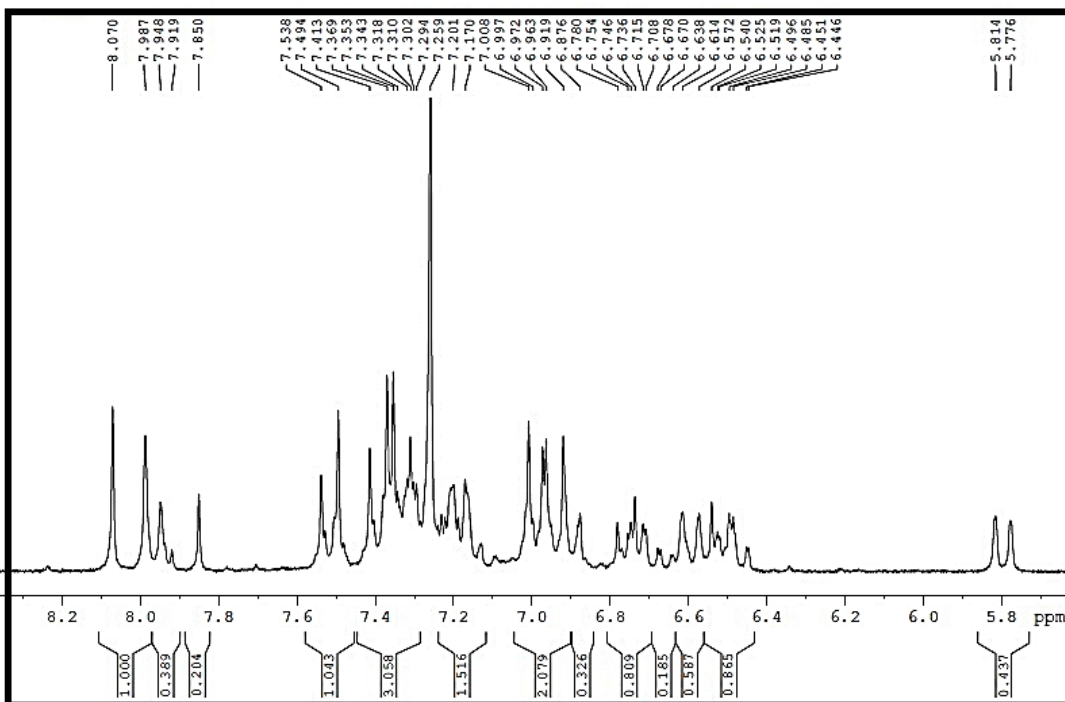
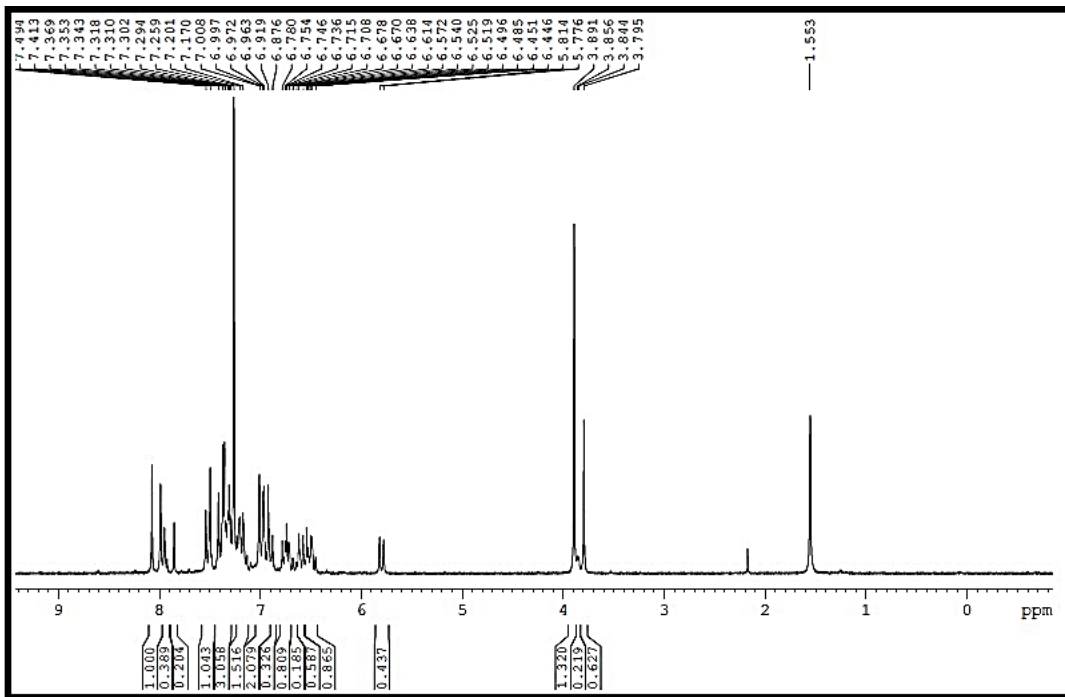
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.07	s	1H	HC=N, C [^] N
7.98	s	1H	HC=N, O [^] N
7.94	s	1Htrans	HC=N, C [^] N trans
7.85	s	1Htrans	HC=N, O [^] N trans
7.51	m	2H	arom
7.10-7.45	m	7H+7Htrans	
6.94	m	4H+2Htrans	
6.75	m	1H+2Htrans	
6.54	m	1H+5Htrans	
5.80	d	1H	H ³ C [^] N, J=7.6 Hz
3.89	s	3H	CH ₃ O
3.84	s	3Htrans	CH ₃ O trans

- ESI: Pm= 546.9

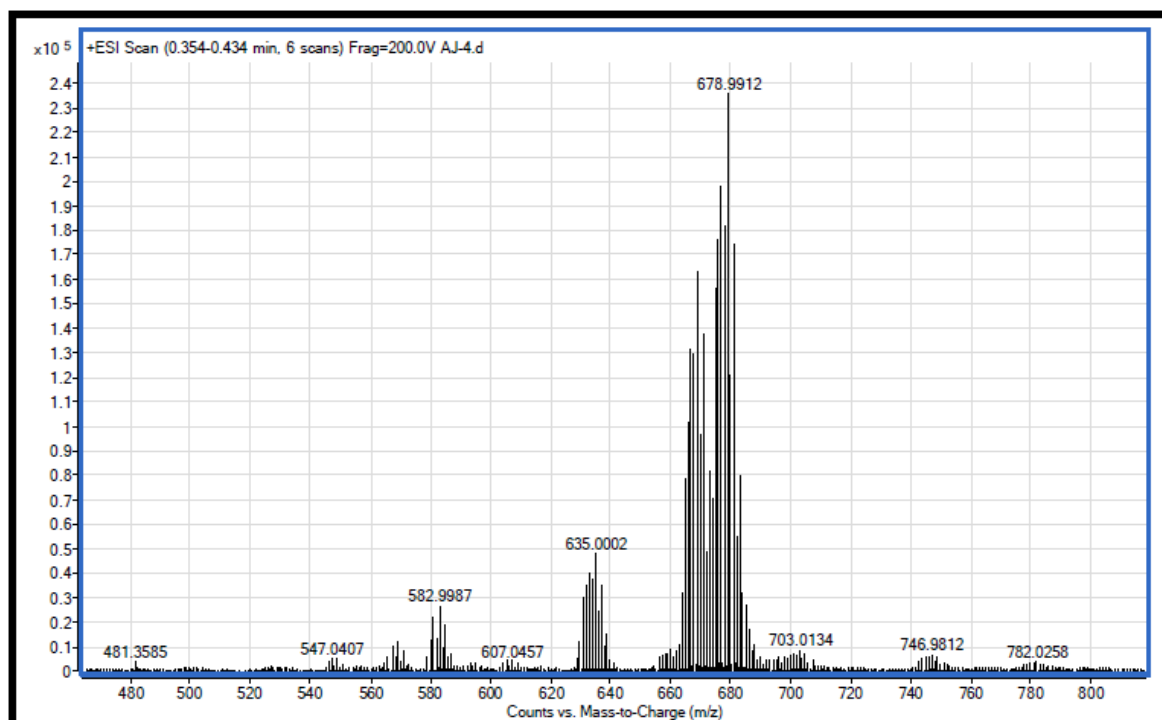
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (C [^] N-OCH ₃) ₂ (μ-HCOO)]	679
M ⁺	547
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344



Espectro de IR de [Pd(C[^]N-OCH₃)(O[^]N-Cl)]



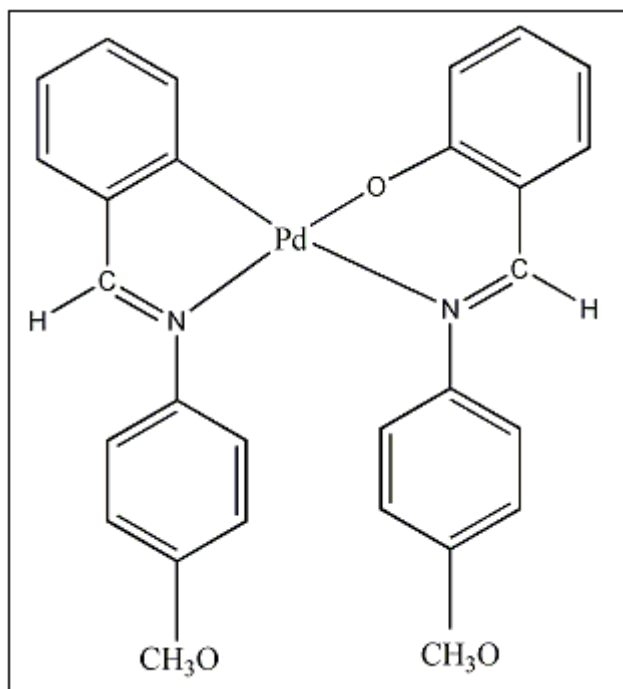
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)(\text{O}^{\text{N}}\text{- Cl})]$



Espectro ESI de [Pd(C[^]N-OCH₃)(O[^]N- Cl)]

3.4.4 Preparación de $[Pd(C^{\wedge}N-OCH_3)(O^{\wedge}N-CH_3O)]$

La preparación se realiza análogamente al $[Pd(CH_3O-C^{\wedge}N-OCH_3)(O^{\wedge}N-Cl)]$



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	69 %

- IR (cm^{-1}):

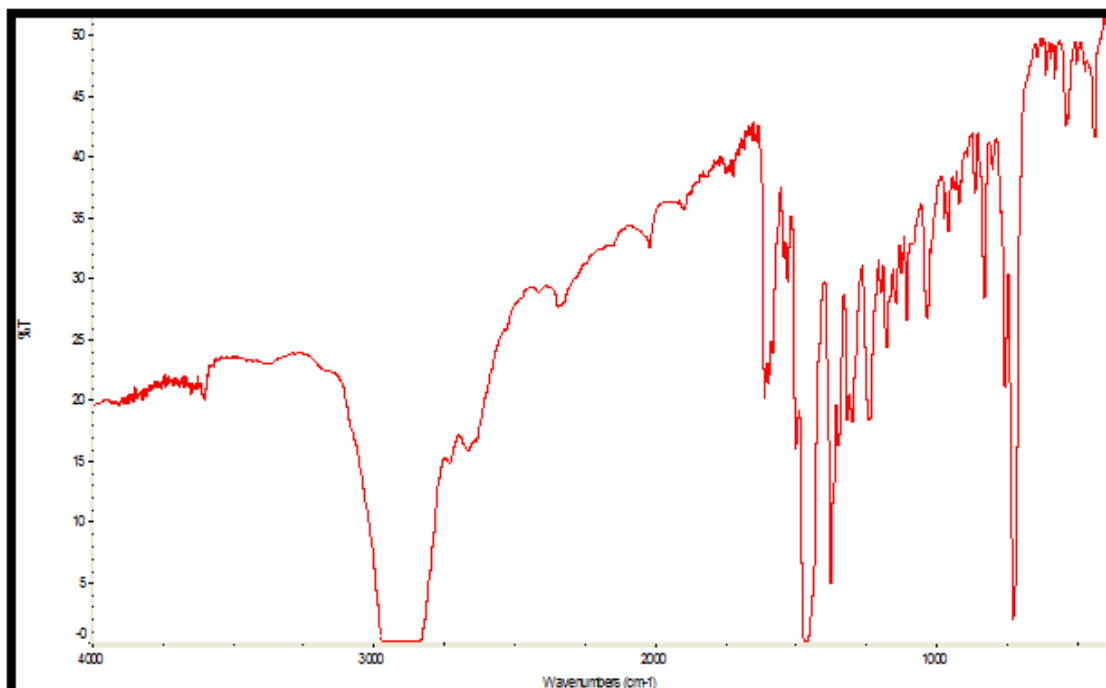
O[^]N	1610
	1585
C[^]N	1530
	1506

- R.M.N. en cloroformo:

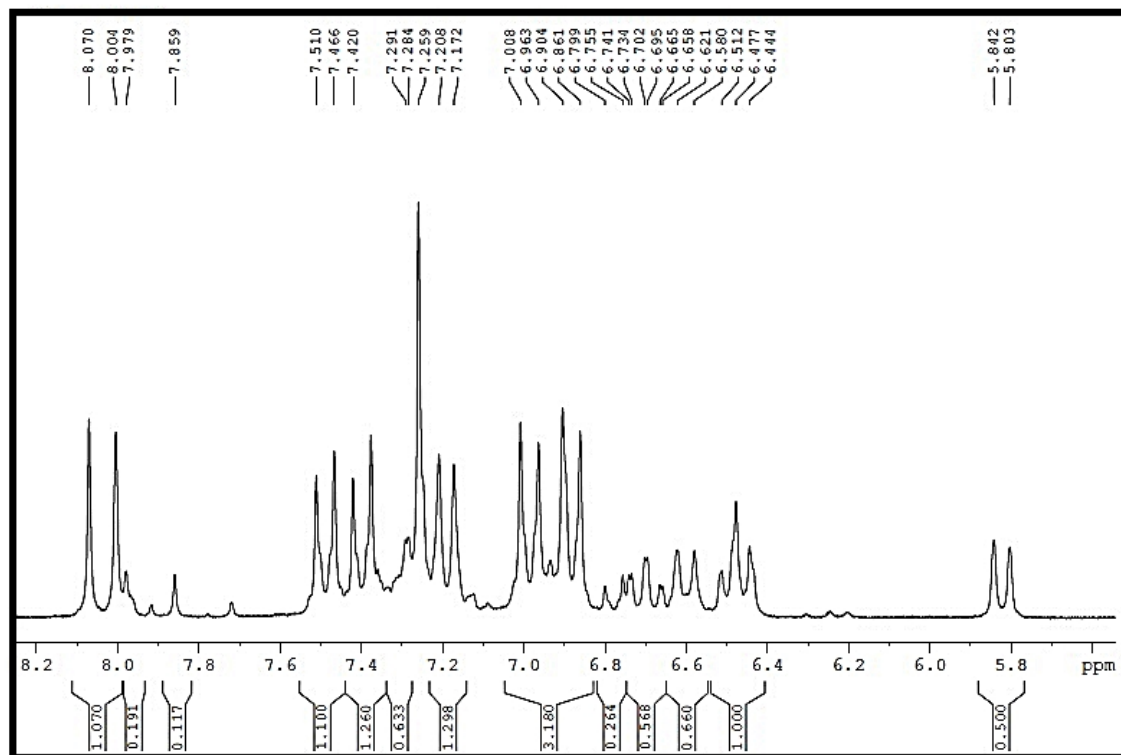
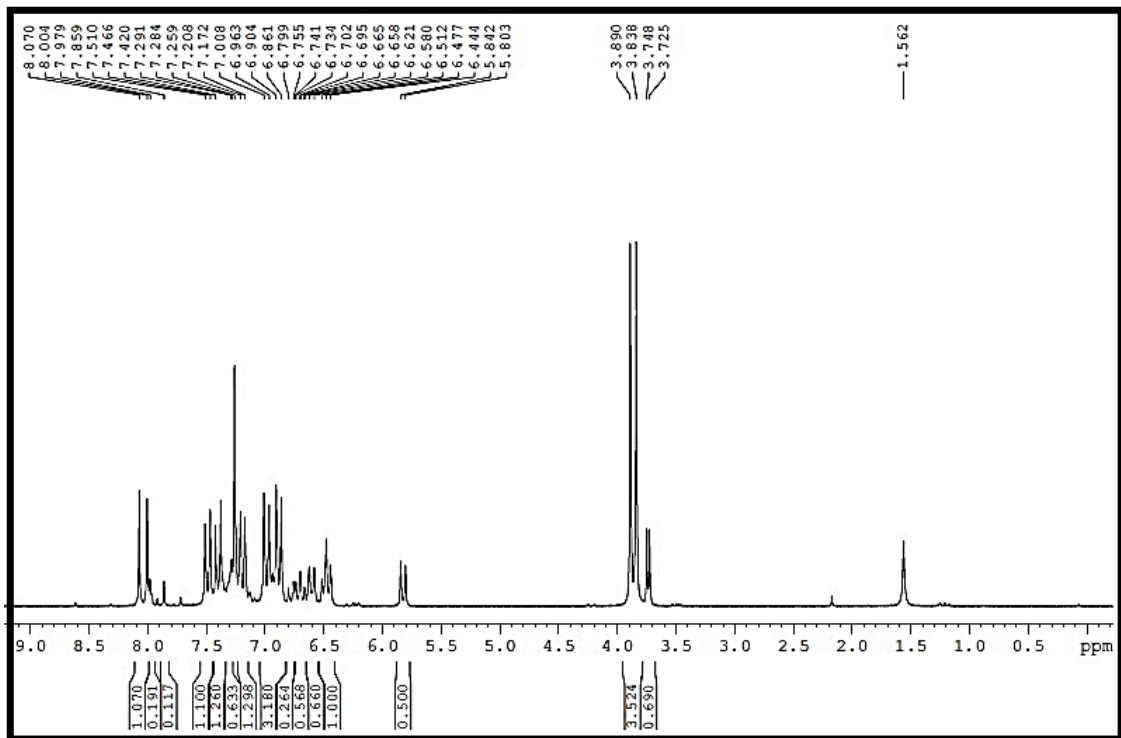
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.07	s	1H	HC=N, C [^] N
8.00	s	1H	HC=N, O [^] N
7.98	s	1Htrans	HC=N, C [^] N trans
7.86	s	1Htrans	HC=N, O [^] N trans
7.49	d	2H+2Htrans	arom, J=8.8 Hz
7.40	d	2H+2Htrans	arom, J=9 Hz
7.10-7.30	m	4H+3Htrans	
6.99	d	2H+2Htrans	arom, J=9 Hz
6.89	d	2H+2Htrans	arom, J=8.6 Hz
6.70	m	1H+1Htrans	1H ⁵ C [^] N
6.60	m	3Htrans	
6.48	m	2H+1Htrans	1H ⁴ C [^] N + 1H ⁴ O [^] N
5.82	d	1H	H ³ C [^] N, J=7.8 Hz
3.85	d	6H	2 CH ₃ O
3.73	d	6Htrans	2 CH ₃ O trans

- ESI: Pm= 542.4

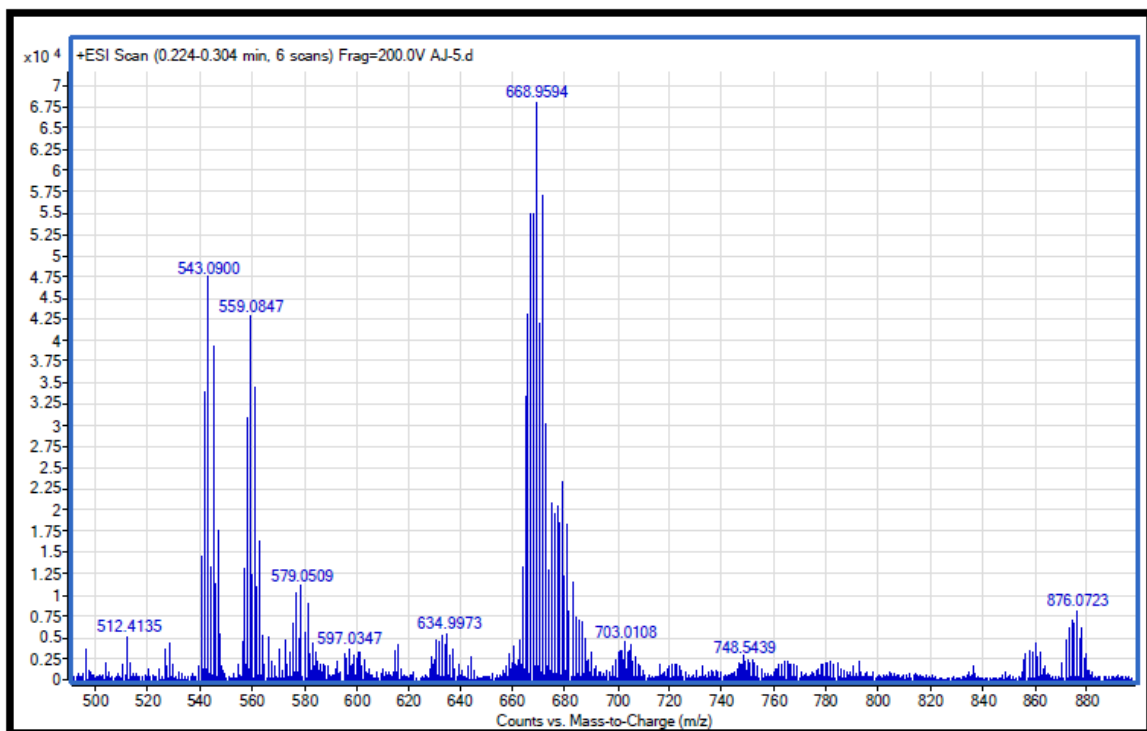
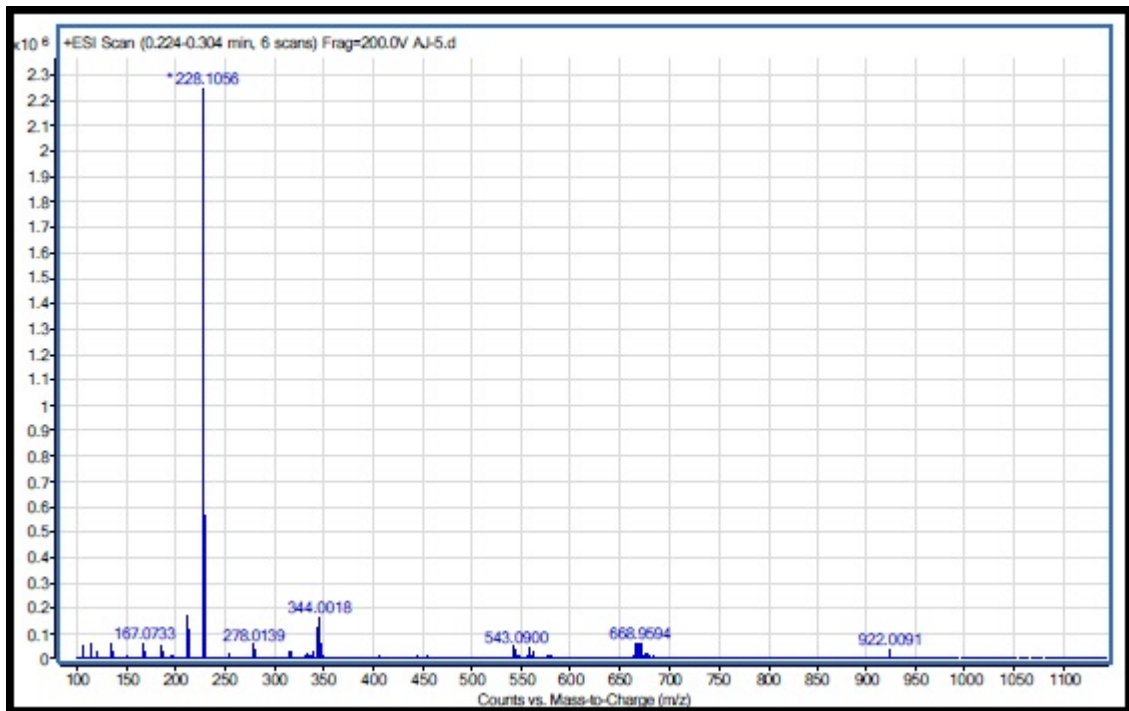
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (C [^] N-OCH ₃) ₂ (μ-HCOO)]	679
M ⁺	543
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344



Espectro IR de [Pd(C[^]N-OCH₃)(O[^]N-CH₃O)]



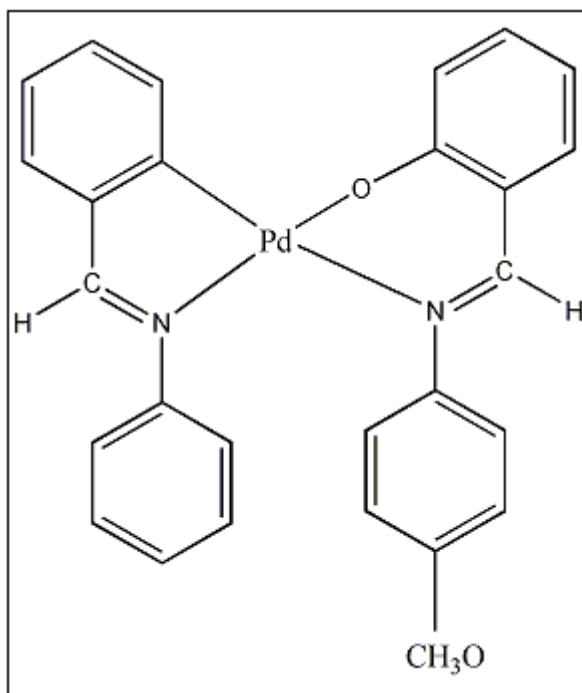
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)(\text{O}^{\text{N}}\text{-CH}_3\text{O})]$



Espectro ESI de [Pd(C[^]N-OCH₃)(O[^]N-CH₃O)]

3.4.5 Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$

La preparación se realiza análogamente al $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	64 %

- IR (cm^{-1}):

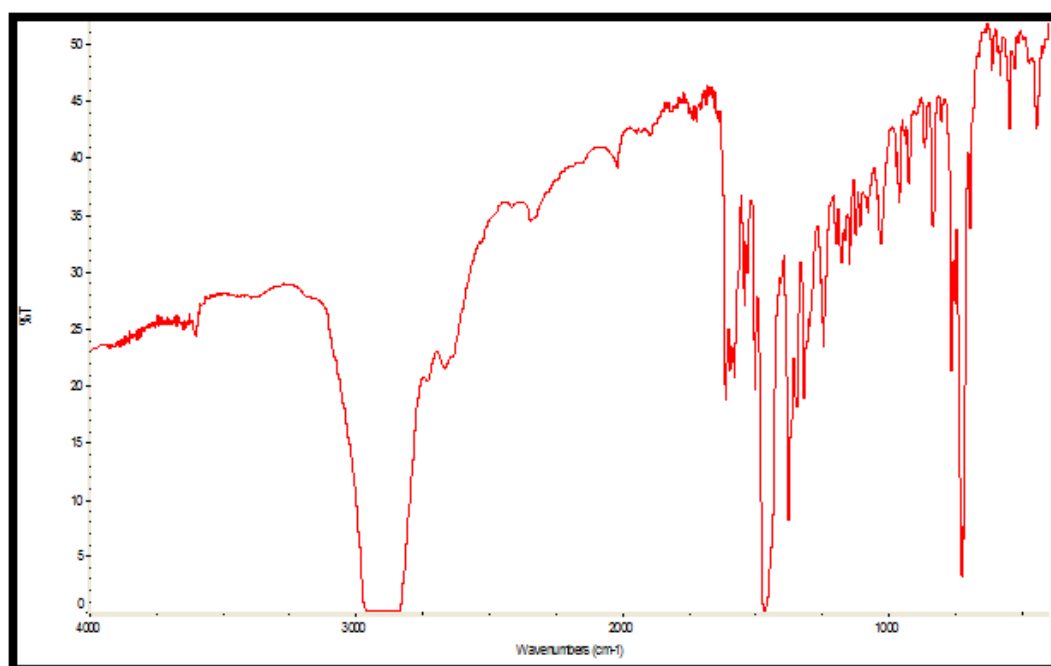
O[^]N	1616
	1580
C[^]N	1546
	1506

- R.M.N. en cloroformo:

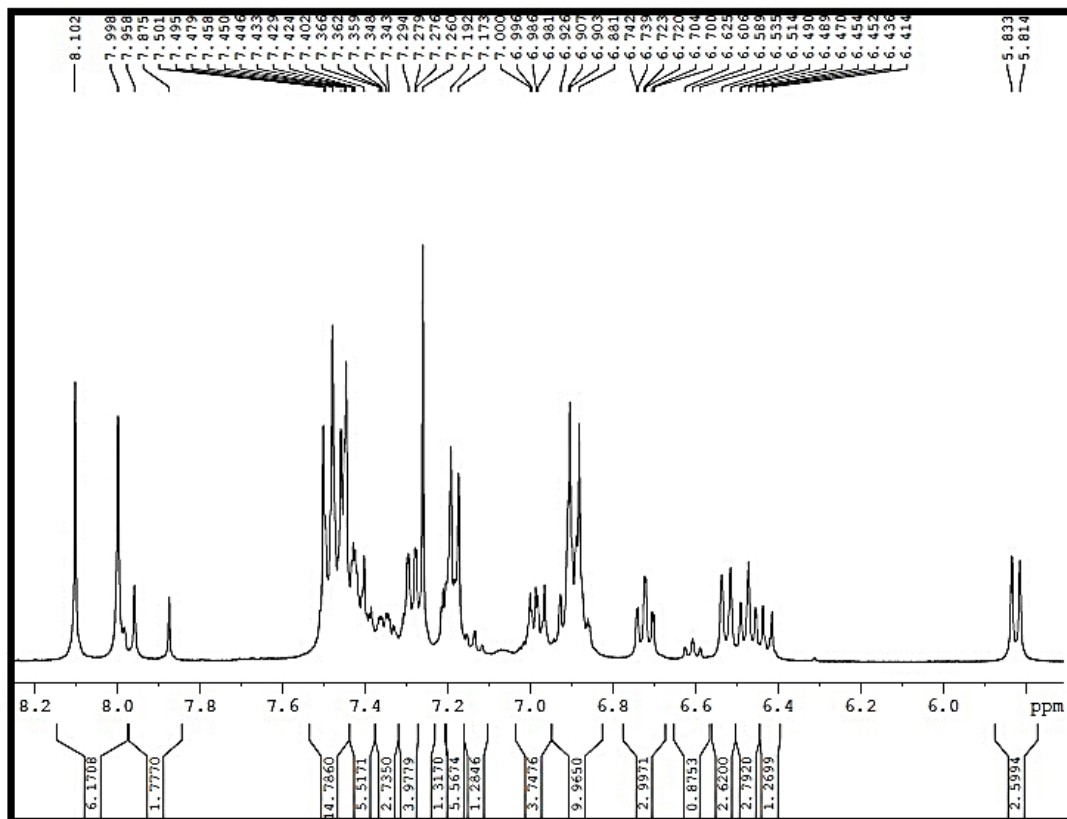
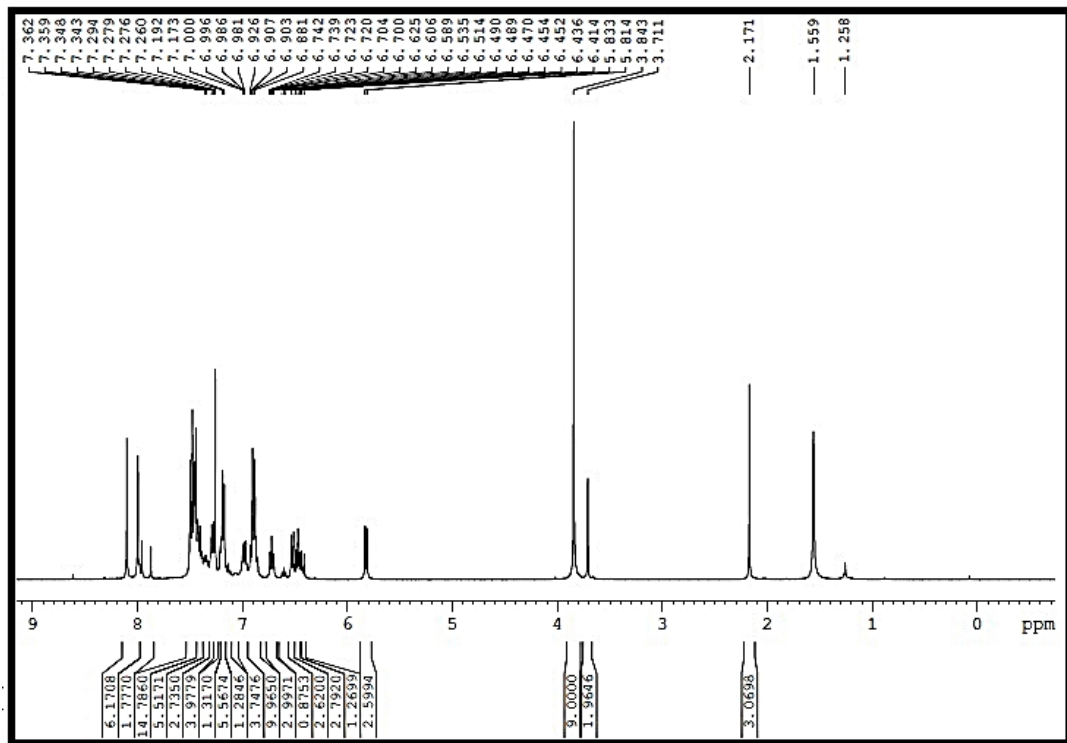
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.10	s	1H	HC=N, C [^] N
8.00	s	1H	HC=N, O [^] N
7.96	s	1Htrans	HC=N, C [^] N trans
7.88	s	1Htrans	HC=N, O [^] N trans
7.30-7.49	m	5H+7Htrans	
7.21-7.29	m	1H+3Htrans	
7.08-7.28	m	3H+2Htrans	
6.99	m	1H+1Htrans	
6.90	m	3H+2Htrans	
6.72	m	1H	H ⁵ C [^] N
6.40-6.59	m	2H+2Htrans	
5.82	d	1H	H ³ C [^] N, J=7.6 Hz
3.84	s	3H	CH ₃ O
3.71	s	3Htrans	CH ₃ O trans

- ESI: Pm= 512.4

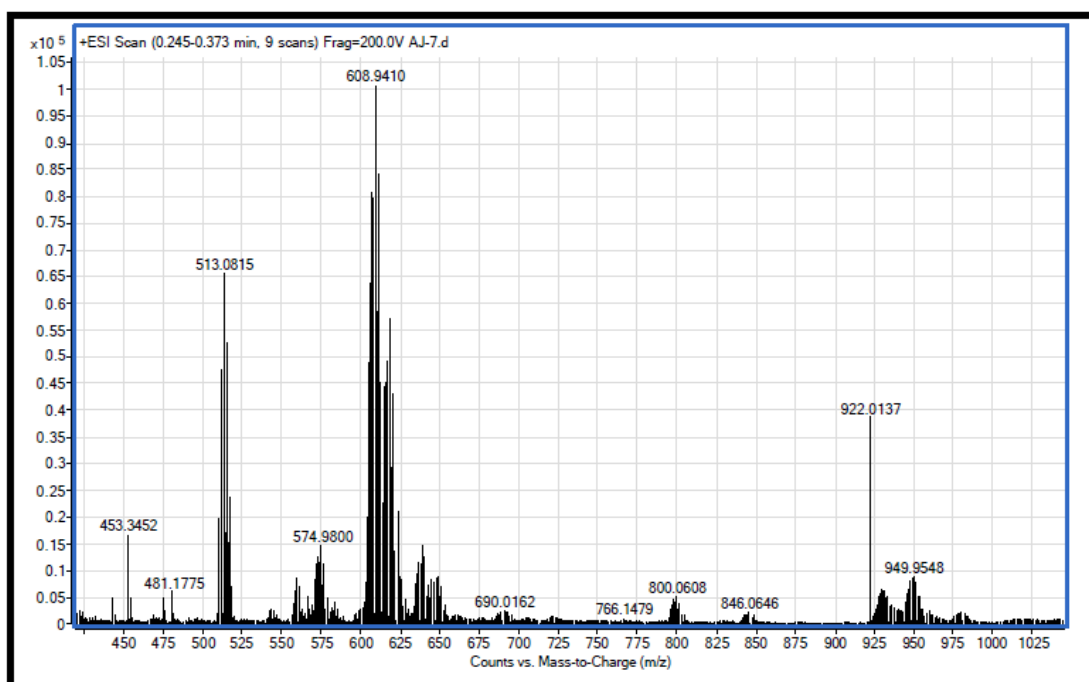
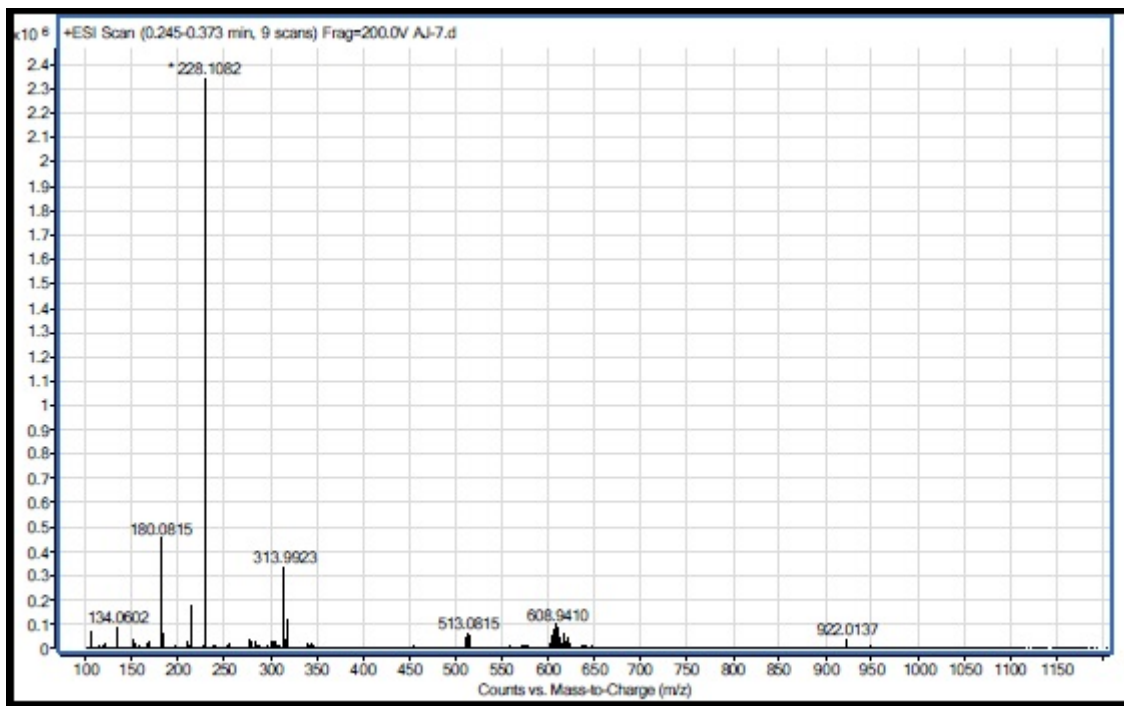
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
M ⁺	513
[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314



Espectro IR de [Pd(C[^]N)(O[^]N- CH₃O)]



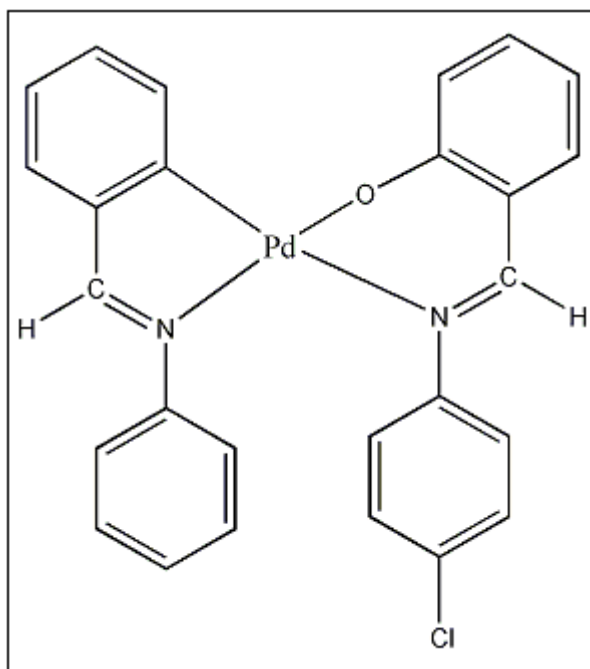
Espectro de ¹H-RMN de [Pd(C^N)(O^N-CH₃O)]



Espectro ESI de [Pd(C[^]N)(O[^]N- CH₃O)]

3.4.6 Preparación de [Pd(C[^]N)(O[^]N-Cl)]

La preparación se realiza análogamente al [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(O[^]N-Cl)]



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	57 %

- IR (cm⁻¹):

O[^]N	1613
	1583
C[^]N	1542
	1506

- R.M.N. en cloroformo:

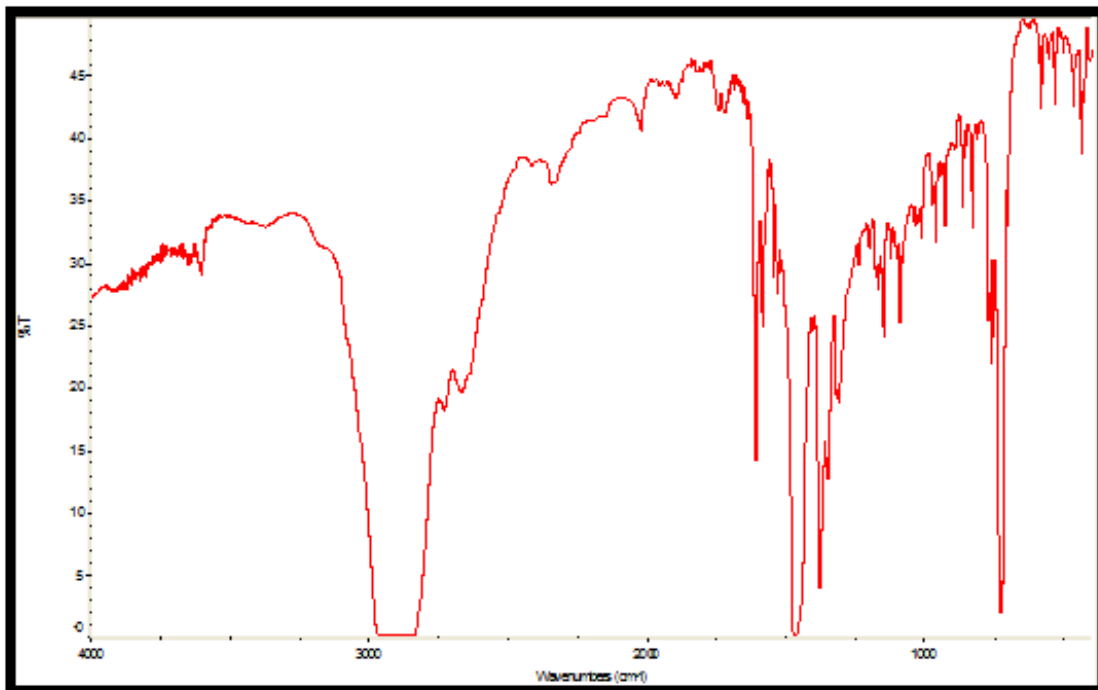
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.10	s	1H	HC=N, C [^] N
7.98	s	1H	HC=N, O [^] N
7.94	s	1Htrans	HC=N, C [^] N trans
7.87	s	1Htrans	HC=N, O [^] N trans
7.10-7.50	m	9H+9Htrans	
6.70-7.10	m	5H+6Htrans	
6.60	m	1Htrans	
6.50	m	2H+1Htrans	
5.79	d	1H	H ³ C [^] N, J=8.1 Hz

- ESI: Pm= 516.9

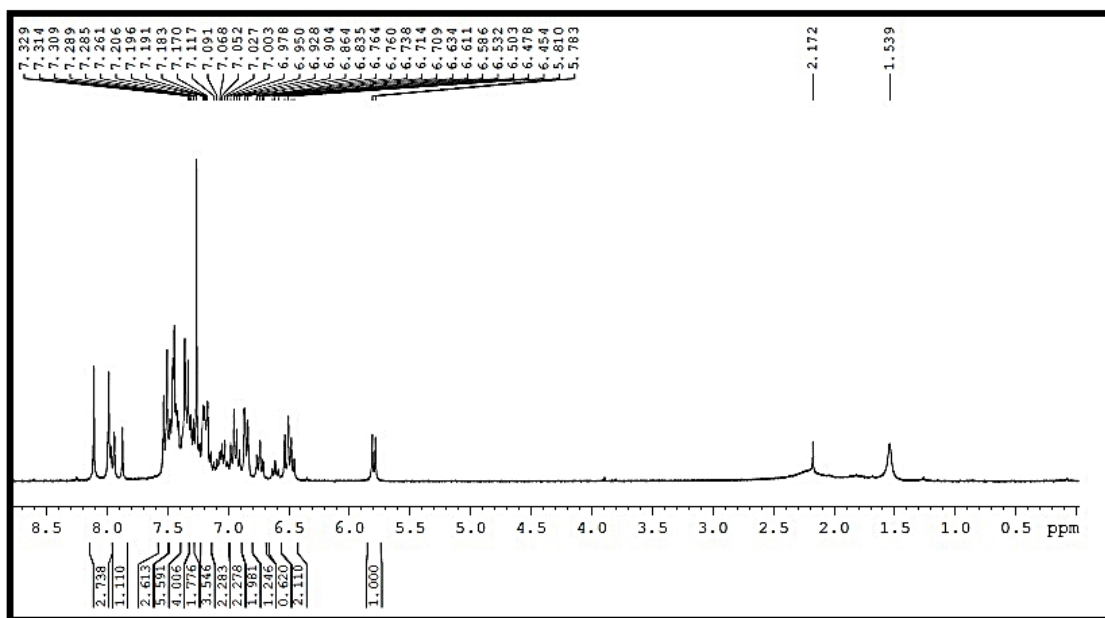
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
M ⁺	519

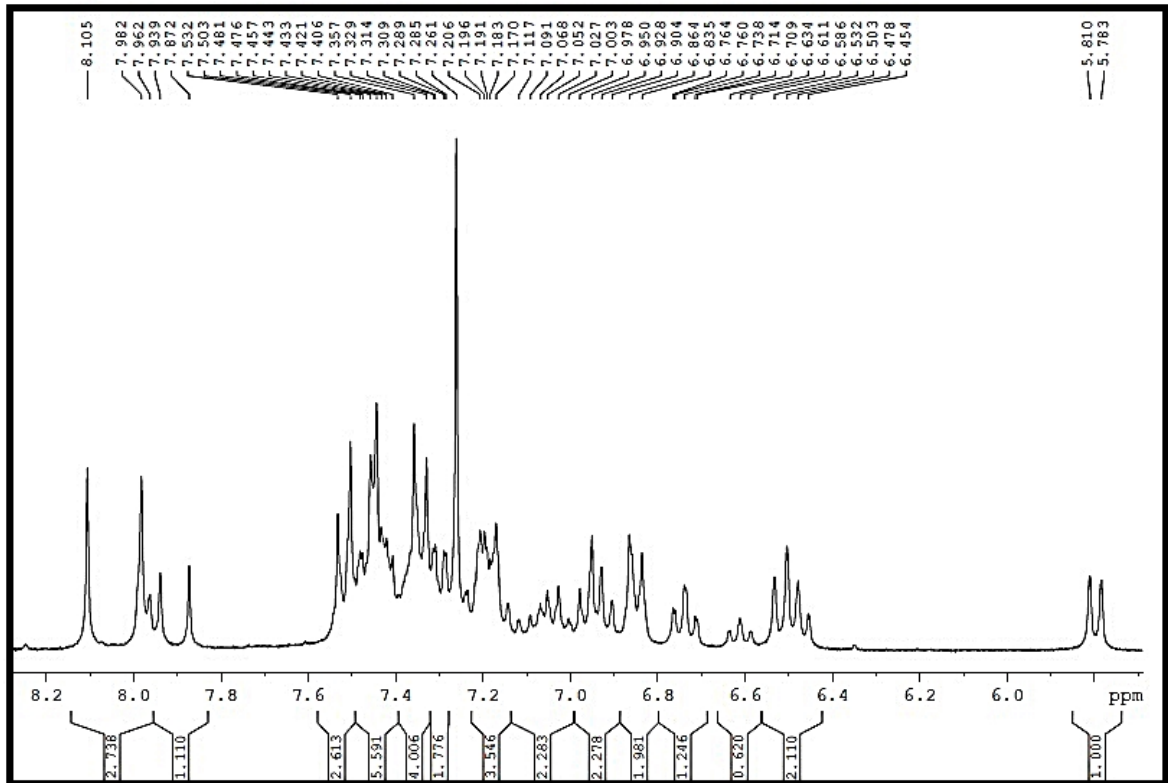
- Difracción de rayos X

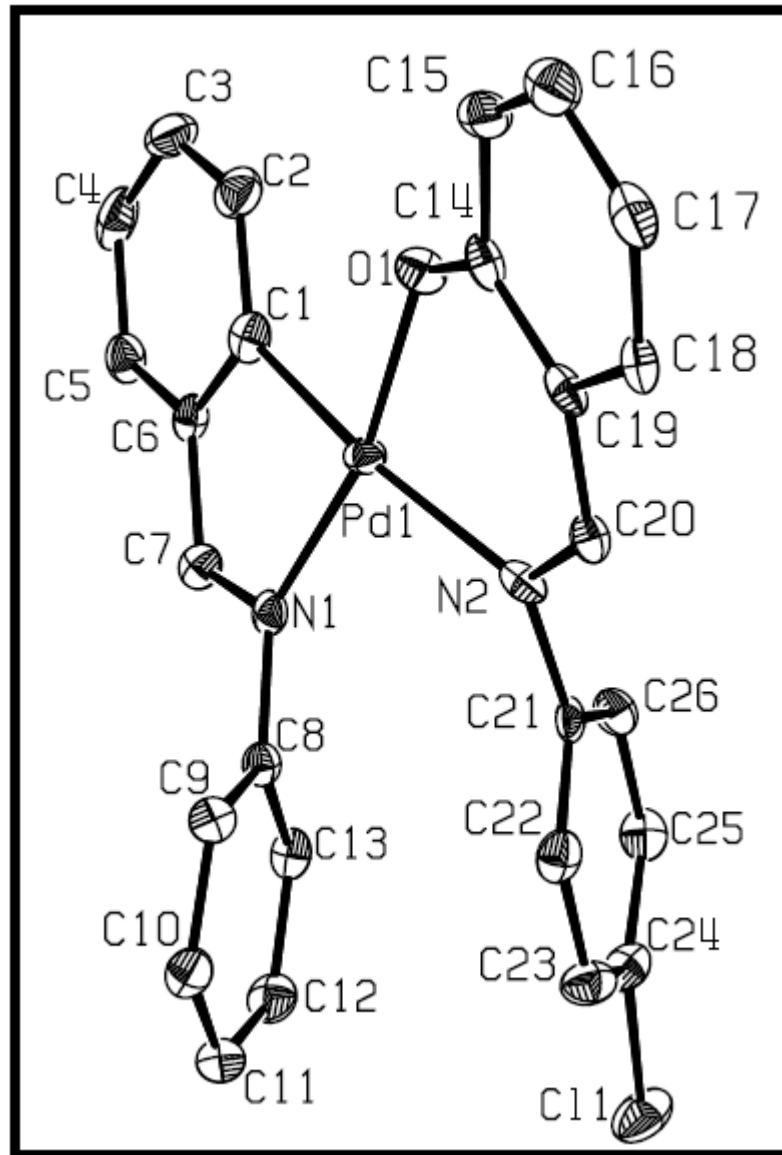
Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-C(1)	1.998(4)	C(1)-Pd(1)-N(1)	80.55(14)
Pd(1)-N(1)	2.032(3)	C(1)-Pd(1)-N(2)	170.26(13)
Pd(1)-N(2)	2.106(3)	N(1)-Pd(1)-O(1)	89.35(13)
Pd(1)-O(1)	1.996(3)	N(1)-Pd(1)-N(2)	100.33(11)
		N(1)-Pd(1)-O(1)	167.53(11)
		N(2)-Pd(1)-O(1)	90.87(11)



Espectro IR de [Pd(C^N)(O^N- Cl)]



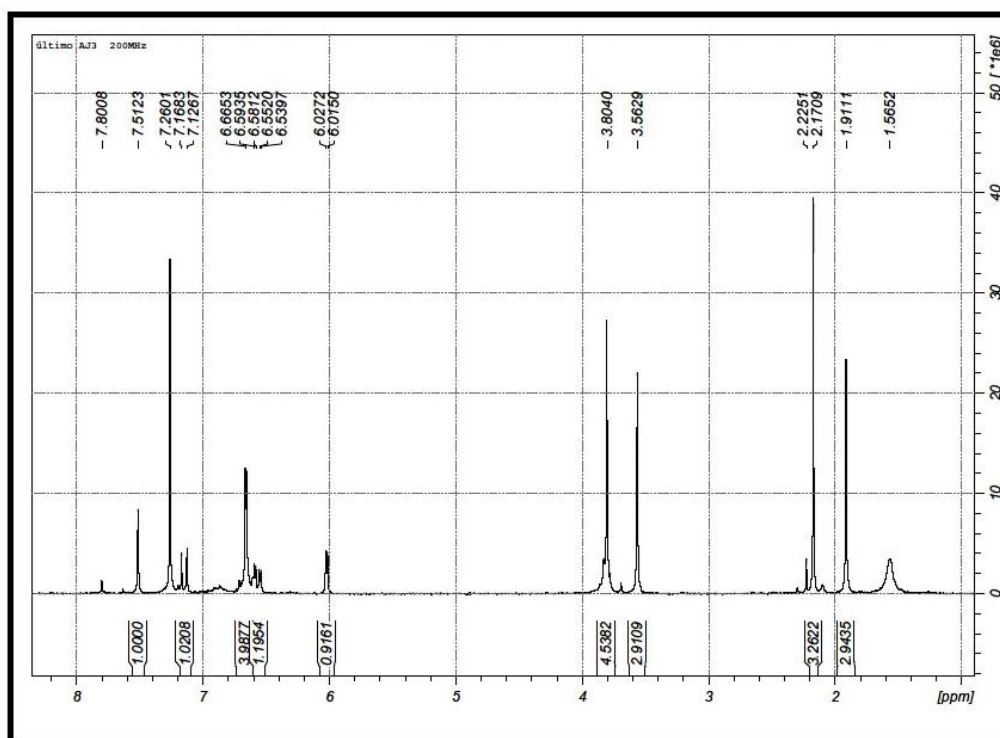




Difracción rayos X de [Pd(C^N)(O^N- Cl)]

3.4.7 Preparación de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{NaSO}_3)]$

A partir del ligando N-saliciliden-4sulfonatoanilina preparamos la reacción descrita en el apartado 3.4 para $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$ con el precursor $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)]_2$ con el fin de preparar complejos ortometalados de Paladio (II) solubles en agua.



Espectro $^1\text{H-RMN}$ de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{NaSO}_3)]$

Sin embargo, a pesar de que la reacción se realizó en condiciones más energéticas (1h de reflujo durante la primera etapa de agitación), como se puede observar en el espectro RMN, la reacción no tuvo lugar ya que a 1.91 ppm sale la señal característica del puente de acetato y las señales de los radicales metoxi- no se han desplazado.

CAPÍTULO 4

La síntesis y estudio de los nuevos complejos de paladio (II) con ligandos aniónicos O-N dadores tipo salicilaldimina permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Se han sintetizado los complejos ortometalados $[\text{Pd}(\text{Bza})(\mu\text{-AcO})]_2$, $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$ y $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$ por reacción de acetato de paladio y ligandos tipo imina. Los nuevos compuestos se han caracterizado por técnicas espectroscópicas en estado sólido y en disolución (IR, RMN y ESI) y se han utilizado como precursores en reacciones ácido-base.
2. La reacción de los precursores dinucleares de paladio (II) frente a ligandos ácidos seleccionados derivados de salicilaldehído condensado con aminas aromáticas conduce a la formación de los correspondientes complejos neutros de paladio (II) mononucleares con el radical ortometalado de fórmula general: $[\text{Pd}(\text{R}_1\text{-C}^{\wedge}\text{N- R}_2)(\text{R}_3\text{-O}^{\wedge}\text{N- R}_4)]$. Donde $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ corresponde a la base de Schiff que actúa como esqueleto ortometalado, y $\text{O}^{\wedge}\text{N}$ a las bases de Schiff derivadas del aldehído salicílico que actúan como ligandos auxiliares. Se formaron paladaciclos con las tres series de complejos ortometalados descritas anteriormente para estudiar la influencia de los sustituyentes en las propiedades luminiscentes y como cristales líquidos. También se estudió la influencia del radical en el ligando auxiliar por lo que para cada serie de precursores se realizó una reacción con $\text{R}_4=\text{Cl}$, $\text{R}_4=\text{CH}_3\text{O}$. Con la intención de obtener paladaciclos tipo imina solubles en agua se realizó una reacción con $\text{R}_4=\text{NaSO}_3$ que no tuvo éxito. Todos los nuevos complejos se han caracterizado por técnicas espectroscópicas (Infrarrojo, ESI y Resonancia Magnética Nuclear).

3. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H fueron determinantes para concluir si las reacciones habían tenido lugar. En los espectros de los nuevos complejos ortometalados de Paladio (II) aparecen dos series cisoide y transoide, lo que en algunos casos dificulta la asignación de hidrógenos de estos compuestos.
4. Los espectros de masas (ESI) de los complejos mononucleares, son concordantes con las formulaciones propuestas y los modelos isotópicos formulados y encontrados para las señales más relevantes muestran concordancia. Sin embargo, el modelo de fragmentación que siguen los complejos en su espectro de masas resultó de gran dificultad, debido a que las señales correspondientes al M^+ fueron de baja intensidad y a la interferencia del ligando formiato proveniente del tampón utilizado en la técnica.
5. Se ha determinado por difracción de rayos X (monocristal), la estructura de los complejos $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{CH}_3\text{O})]$ y $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{N}-\text{Cl})]$ confirmándose su naturaleza mononuclear y un entorno del metal prácticamente plano.