

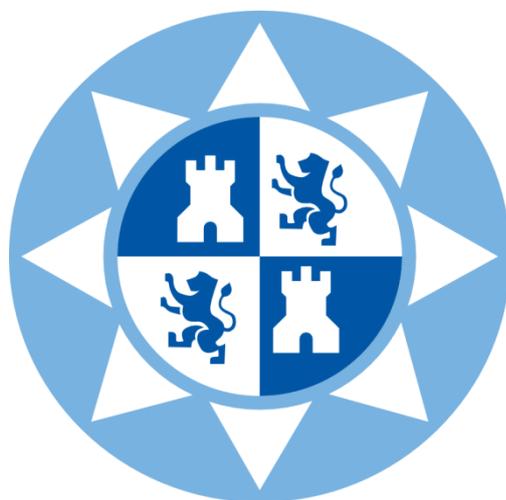


industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial**



Síntesis y caracterización de nuevos paladaciclos tipo imina con benzazoles como ligandos auxiliares

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Alba Granja Castejón

Director: José Luis Serrano Martínez
Codirector: Eduardo Pérez Pardo



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, Septiembre de 2014



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Síntesis y caracterización de nuevos paladaciclos tipo imina con benzazoles como ligandos auxiliares

Titulación: Grado en Ingeniería Química Industrial

Alumna: Alba Granja Castejón

Directores: José Luis Serrano Martínez
Eduardo Pérez Pardo

Cartagena, 30 de Septiembre 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 y orientación 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

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

1. Complejos ciclometalados de paladio.....	4
1.1. Tipos de paladaciclos.....	6
1.2. Métodos de preparación y reactividad.....	10
1.3. Aplicaciones de los paladaciclos.....	13
1.3.1 Paladaciclos con aplicaciones en la química médica.....	13
1.3.2 Paladaciclos como precursores de catalizadores.....	15
1.3.3 Paladaciclos mesogénicos (CRISTALES LÍQUIDOS).....	19
1.3.4 Paladaciclos fotoluminiscentes.....	25
2. Los benzazoles y sus complejos metálicos.....	28
3. Objetivos y estructuración del trabajo.....	34

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis de bases de Schiff	36
2. Síntesis de los complejos precursores.....	43
3. Síntesis de complejos ortometalados de paladio con benzazoles como ligando auxiliar.....	51
3.1. Productos sintetizados con éxito en las condiciones iniciales	
3.1.1-Espectros ^1H -RMN.....	52
3.1.2- Espectros IR.....	57

3.1.3- Espectros de masas.....	59
3.1.4- Difracción de Rayos X.....	61
3.2. Productos que comienzan a aparecer en condiciones extremas	
3.2.1- Espectros ¹ H-RMN	62
3.2.2- Espectros IR.....	64
3.2.3- Espectros de masas.....	66

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

1. Técnicas experimentales	
1.1 Espectroscopía infrarroja.....	69
1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	69
1.3 Espectrometría de masas.....	69
1.4 Difracción de Rayos X.....	69
2. Preparación de bases de Schiff	
2.1 Preparación N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina).....	70
2.2 Preparación de N-benciliden-p-anisidina	73
2.3 Preparación de bencilidenanilina.....	75
2.4 Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina).....	77
2.5 Preparación de N-4metoxibencilidenanilina.....	79
2.6 Preparación de N-saliciliden-p-anisidina.....	82
2.7 Preparación de N-saliciliden(4-cloroanilina).....	85
2.8 Preparación de N-saliciliden-4sulfonatoanilina.....	87

3. Preparación de los complejos precursores.....	90
3.1 Primer precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$	92
3.2 Segundo precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$	96
3.3 Tercer precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$	100
4. Análisis de los benzazoles comerciales utilizados	
4.1 2-(2-Hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole \rightarrow BenzNH.....	104
4.2 2-(2-Hydroxyphenyl) benzoxazole \rightarrow BenzO.....	106
4.3 2-(2-Hydroxyphenyl) benzothiazole \rightarrow BenzS	110
5. Preparación y espectros de nuevos complejos ortometalados	112
de Paladio (II) con benzazoles como ligando auxiliar	
5.1 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzNH})]$	113
5.2 $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzO})]$	117
5.3 $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzS})]$	122
5.4 $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzNH})]$	126
5.5 $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzO})]$	129
5.6 $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzS})]$	134
5.7 $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzNH})]$	138
5.8 $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzO})]$	142
5.9 $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})(\text{BenzS})]$	147

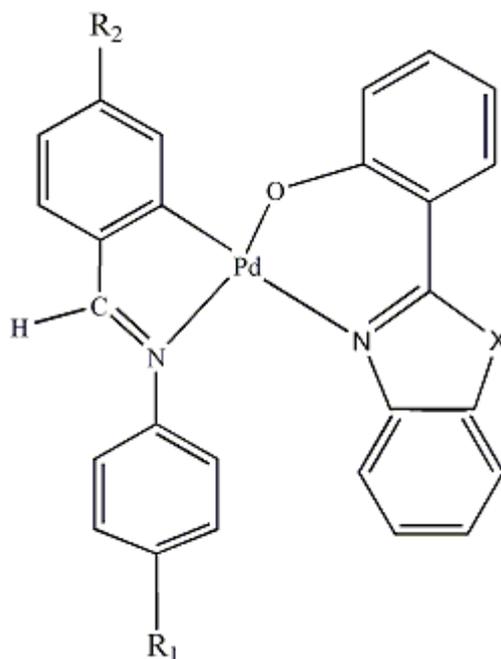
CAPÍTULO 4 – CONCLUSIONES FINALES

1. Conclusiones.....	152
----------------------	-----

CAPÍTULO 1

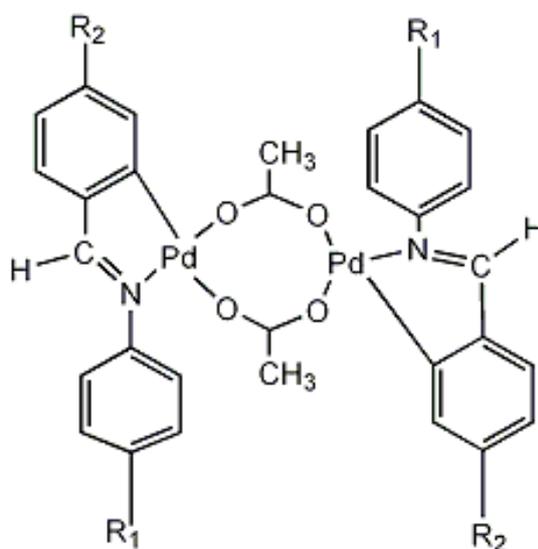
--- INTRODUCCIÓN ---

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



Esquema 1.1

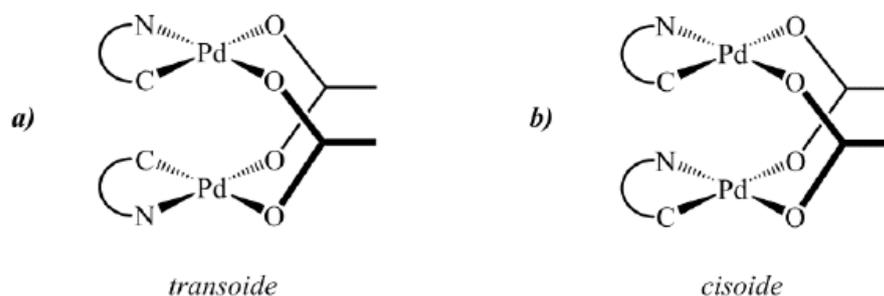
Para ello partiremos de los correspondientes acetato-complejos con ligandos ortometalados, que son precursores bien conocidos y ampliamente utilizados.



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 benzazoles preparados comerciales, quedando en éstos un grupo –OH con hidrógeno ácido susceptible de ser desprotonado.

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)

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 metales⁴. 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 paladaciclos 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 heterosustituidas⁵.

Los primeros compuestos ciclotmetalados fueron descritos a mediados de 1960⁶ y desde entonces, estas reacciones han sido extensamente estudiadas ganando un gran interés debido al gran número de aplicaciones de los metalaciclos 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.

⁴ (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).*

⁵ (a) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *J Chem. Rev.* 105 (2005) 2527.

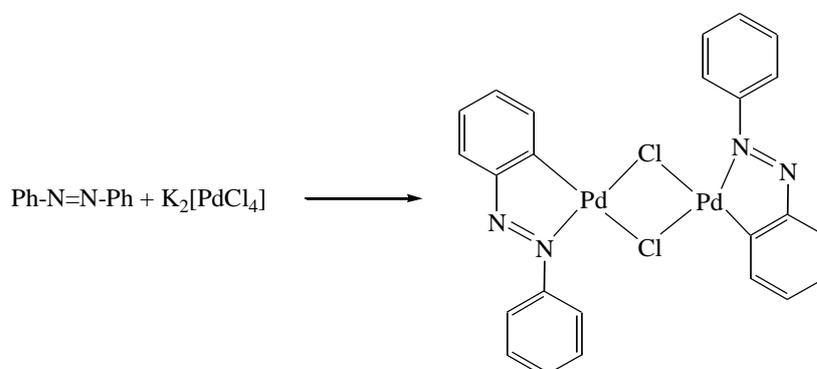
(b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* 110 (2010) 576.

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

⁶ (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 Siekman*⁷ que, en 1965, utilizando azobenceno y tetracloropaladato (II) de potasio como precursor, prepararon un compuesto dinuclear con puentes de cloro, según el siguiente esquema de reacción:



Esquema 1.4

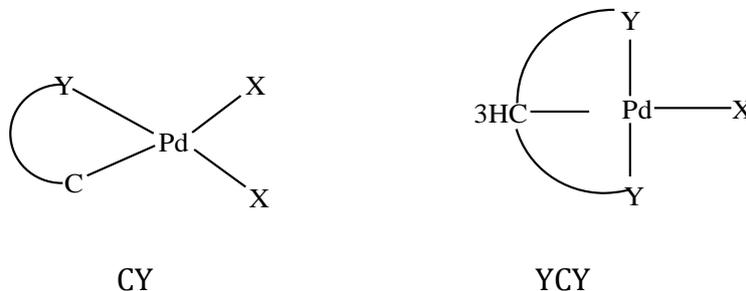
Desde entonces se han publicado numerosas revisiones dedicadas a su síntesis y a la reactividad del enlace Pd-C⁸ (a-o, z). Otras se han centrado en la aplicación de los paladaciclos en síntesis orgánica^{44(j,m-o,y)}, catálisis^{44(q,s,t,w,x,y)} y, más recientemente, a nuevos tipos de paladaciclos como los denominados “pincer”^{44(p,r,u,v)}.

⁷A.C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3272.

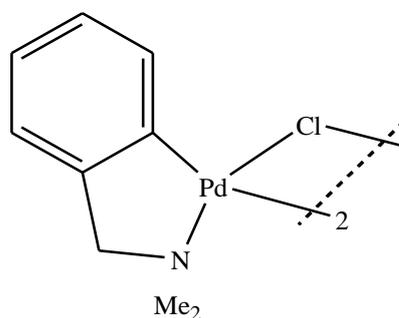
⁸(a)G.W. Parshall, *Acc.Chem. Res.* 3 (1970) 139. (b) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 327. (c) M.I. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 73. (d) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 97. (e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1979) 287. (f) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 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. Newkome, 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 Tipos de paladacillos

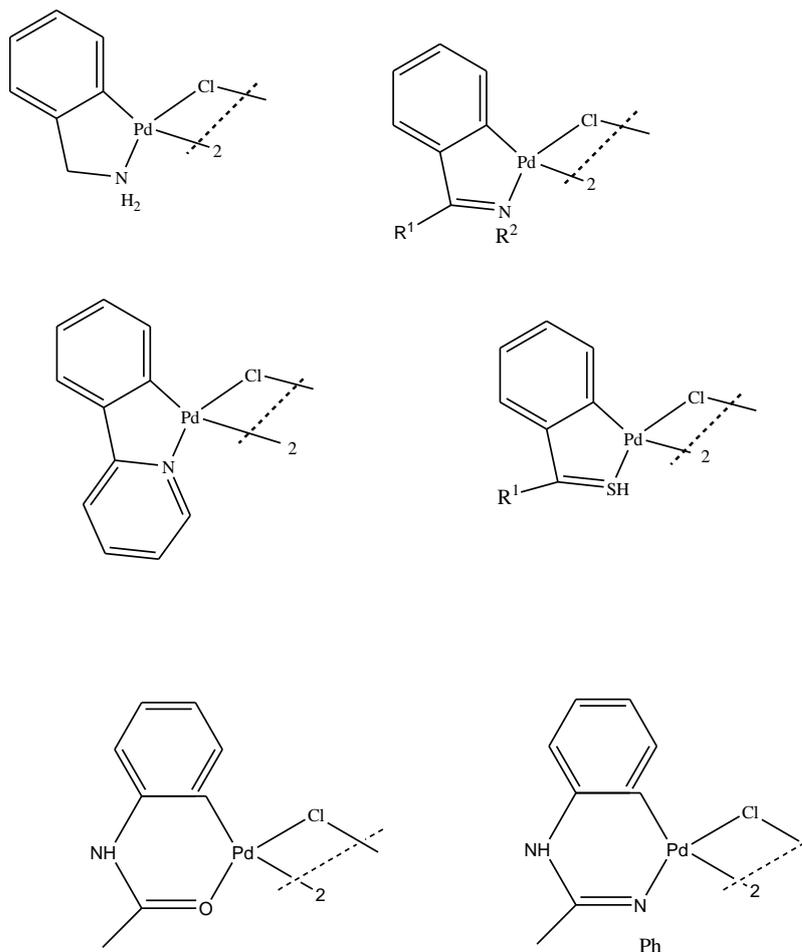
Inicialmente los paladacillos se pueden dividir en dos tipos, aniónicos dadores de cuatro electrones (CY) o dadores de seis electrones (YCY).

**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 paladacilos 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 paladacilos de tipo aniónico dadores de 4 electrones con anillos ortometalados tipo imina de seis miembros.

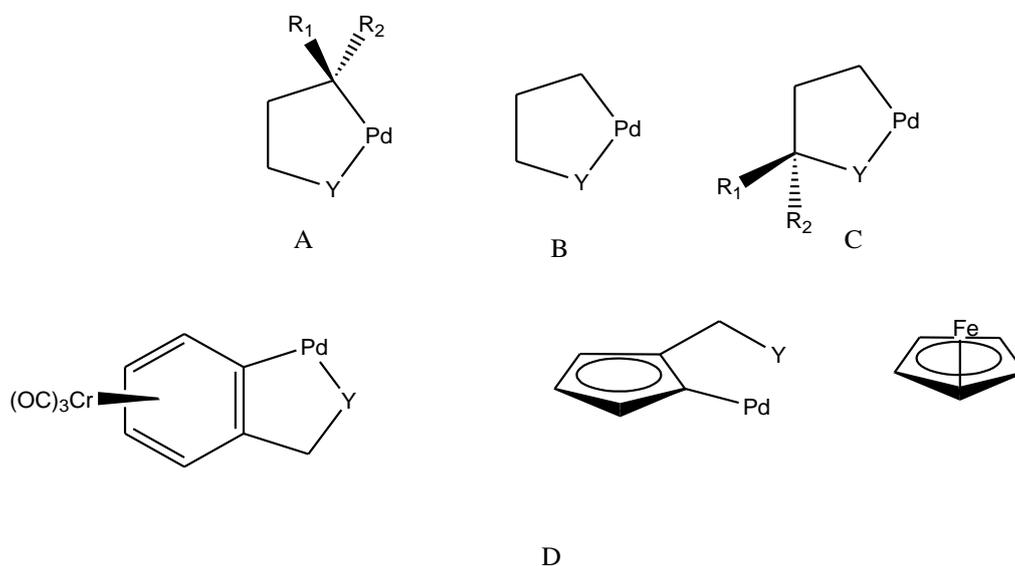
La ciclopaladación es considerada generalmente una reacción en dos pasos, consiste en un ligando sujeto al centro del metal que se encuentra cercano a un enlace C-H y el posterior cerramiento del anillo por la formación del enlace M-C. La formación del enlace σ por la sustitución electrófila ha sido 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 catalíticos⁹.

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 plana exhibida por la molécula, normalmente debido a grupos

⁹ M. Ghedini, L. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 1373–1390

ferrocenilo o η^6 -carbonilos de cromo. Este último tipo ha crecido mucho recientemente y presentan aplicaciones importantes en síntesis asimétrica¹⁰.

En general, los paladacilos quirales se pueden usar para determinar el exceso enantiomérico de varias especies en disolución, resolución de ligandos biarilo enantiopuros tipo P-P, P-N, P-S y, como se ha comentado, en síntesis asimétrica, bien como catalizadores o como templatostestequiométricos. 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.

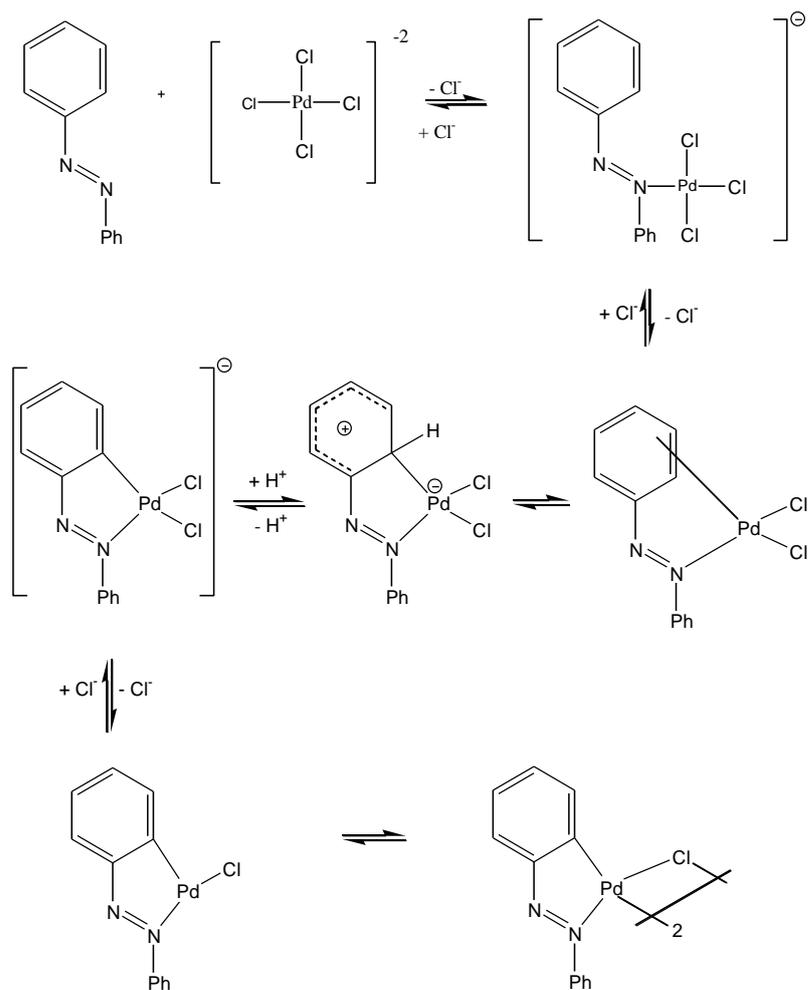
¹⁰ T.K. Hollis, L.E. Overman, *J Organomet. Chem.* 576 (1999) 290.

1.2 Métodos de preparación y reactividad

En la actualidad se conocen diferentes rutas sintéticas para la preparación de estos compuestos:

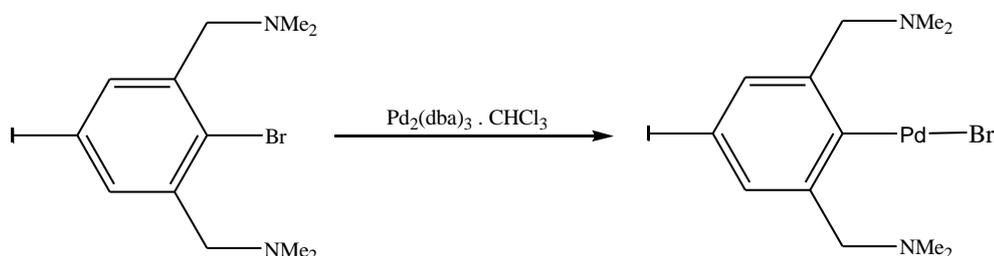
- Activación térmica de un enlace C-H
- Adición oxidativa
- Transmetalación
- Adición nucleófila sobre un enlace insaturado.

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 siguiente:



Esquema 1.9

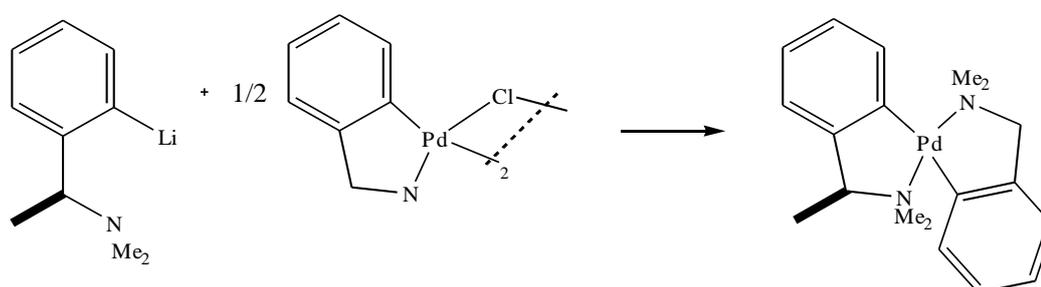
Por su parte, la adición oxidativa de haluros de arilo es un método útil para generar paladacilos que no se pueden obtener por activación directa. En este caso los compuestos de partida habituales son $\text{Pd}(\text{dba})_2$ o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ que dan lugar a diferentes paladacilos según 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 dendrímeros¹¹.

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:

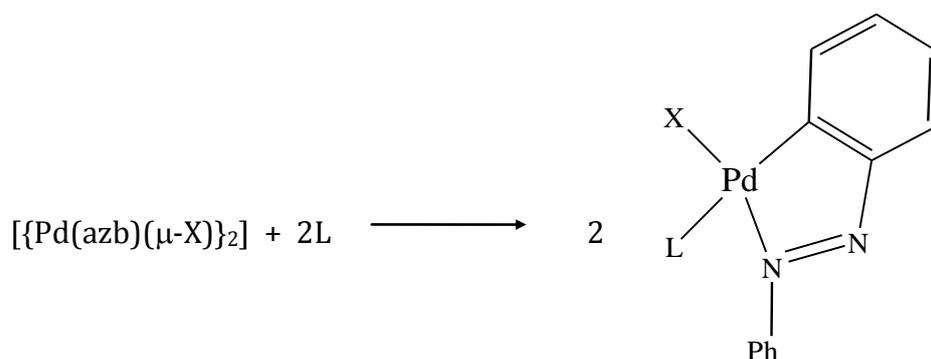


Esquema 1.11

¹¹ G. Rodriguez, 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 mononucleares¹² 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 derivados¹³ 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^{48,14}, NH_3 ⁴⁹ y monóxido de carbono^{15,16} o complejos dinucleares con puentes de acetato o tiocianato⁴⁹.

¹² T. B. Crociani, R. Boschi, *J. Chem. Soc.* (1975) 531.

¹³ G. E. Hartell; R. V. Lawrence; M.J. Smas, *Chem Comm.*, (1970) 912.

¹⁴ M.A. Gutierrez, G.R. Newkome y J. Selbin, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 341.

¹⁵ M.M. Mdleleni, J.S. Bridgewater, R.J. Watts, P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2334.

¹⁶ C.A. Craig, R.J. Watts, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 309.

1.3 Aplicaciones de los paladaciclos

1.3.1-Paladaciclos con aplicaciones en la 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 cisplatino¹⁷ 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 antitumorales¹⁸.

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.

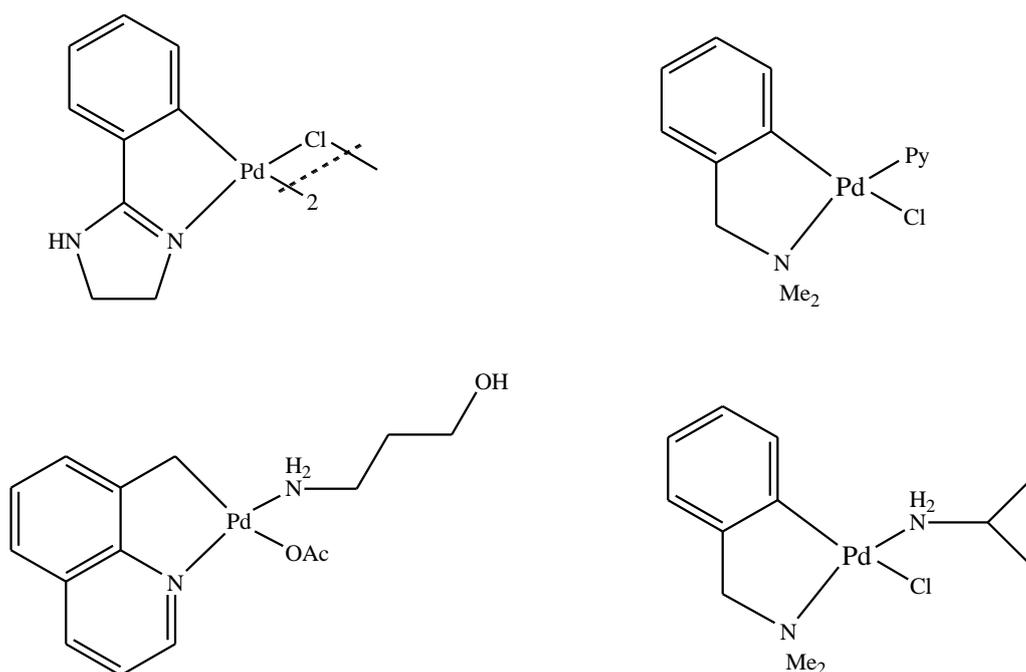
¹⁷ Krakoff, I. H., *Martinus Nijhoff Publishers* (1988) 351.

¹⁸ 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.

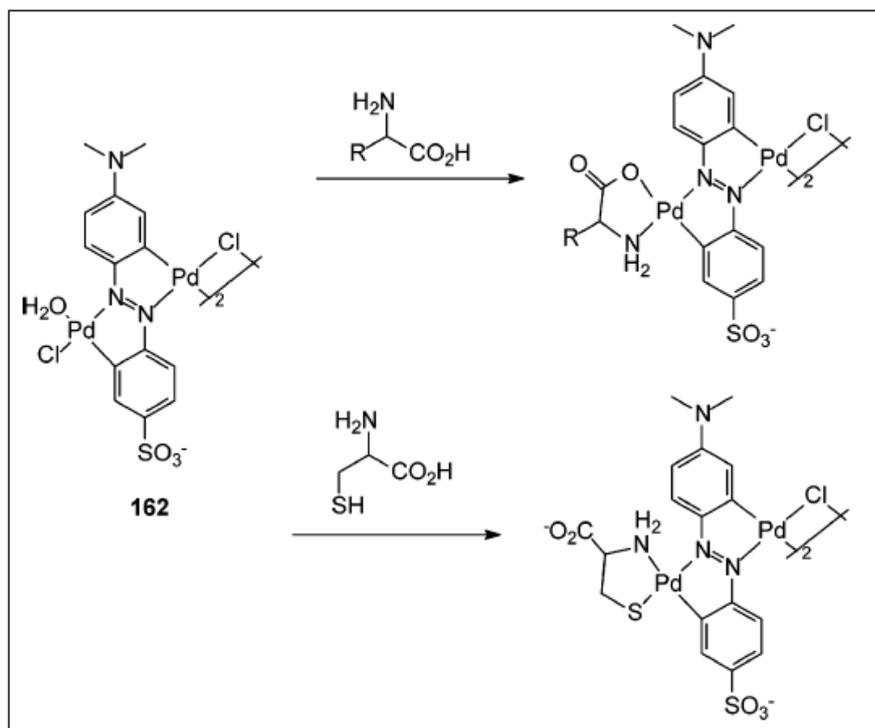
En el esquema se muestran algunos complejos de actividad probada, en los que destaca la mejora en la solubilidad una vez coordinados los ligandos amina, en comparación con los precursores de puentes de cloro.



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-paladacilos 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 piel¹⁹.



Esquema 1.15

1.3.2- Paladacilos como precursores de catalizadores

Las primeras aplicaciones en catálisis de algunos paladacilos son relativamente recientes. Así, a mediados de los 80 se utilizó un trifenilfosfito ortometalado en hidrogenación de dobles enlaces²⁰ y poco después complejos de azobenceno y paladio en la reducción selectiva de diferentes funciones²¹. No obstante, fue la síntesis y aplicación como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del paladacilo de *Herrman-Beller*²² (Esquema 1.16) lo

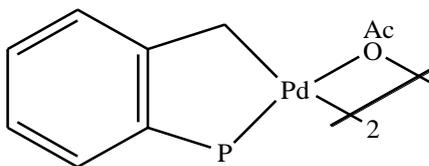
¹⁹ J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Am. Chem. Soc., Chem. Rev.* (2005)

²⁰ L.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 743, (1986), 108.

²¹ P. K. Santra, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.* 279, (1987) 39. A. Bose, C.R. Saha, *J. Mol. Catal.* 271, (1989) 49.

²² M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1848, (1995) 34.

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(v)}, 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 reacción²³, 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)²⁴.

Por estos y otros datos, las diferencias entre catalizadores se han racionalizado en términos de preactivación²⁵, asignando la etapa clave a la lenta liberación de especies de Pd(0) débilmente coordinadas. Por otra parte, sólo unos pocos paladaciclos catalizan la reacción de Heck con cloroarenos²⁶ 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.

²³ A.S. Gruber, D. Pozebon, A.L. Monteiro, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* 7345 (2001) 42.

²⁴ 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.

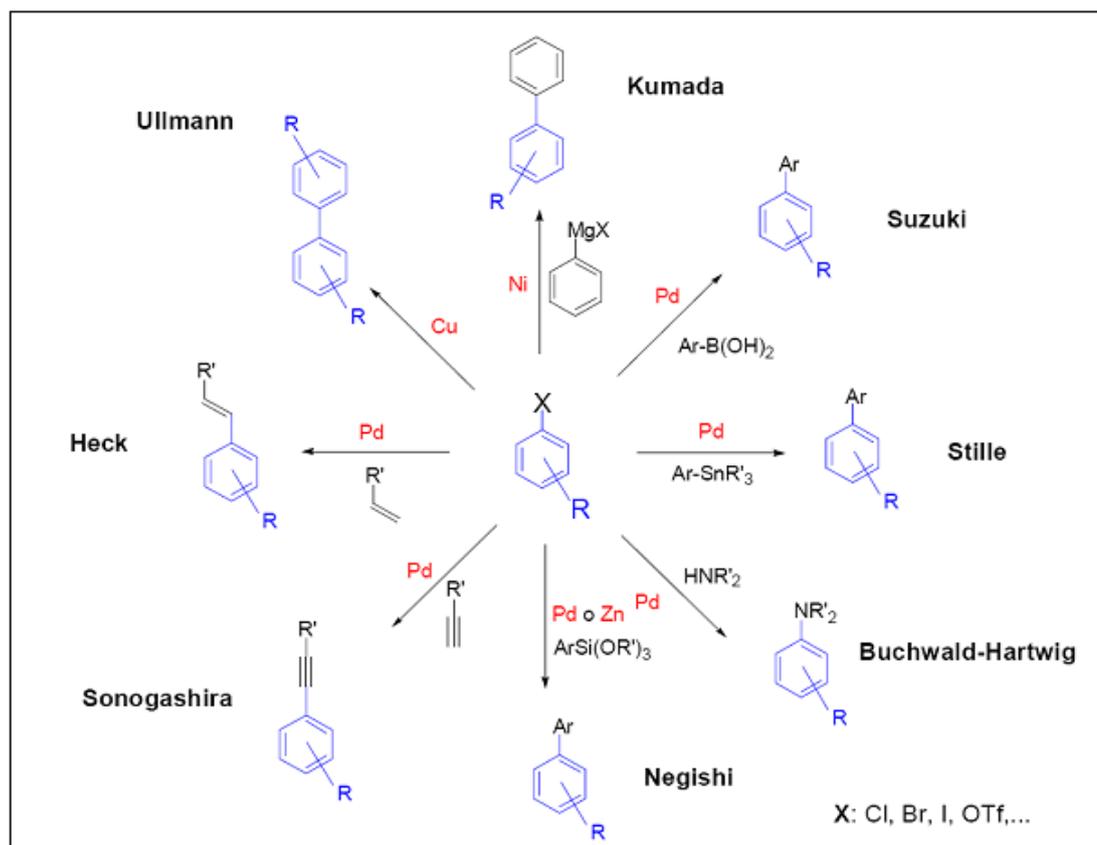
²⁵ I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* (2000) 100, 3009 b) Beletskaya, I.P.; Kashin, A.N.; Karlstedt, N.B.; Mitin, A.V.; Kazankov, G.M. *J. Organomet. Chem.* 622 (2001) 89.

²⁶ For a review of the reactivity of chloroarenes, see: A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 4176.

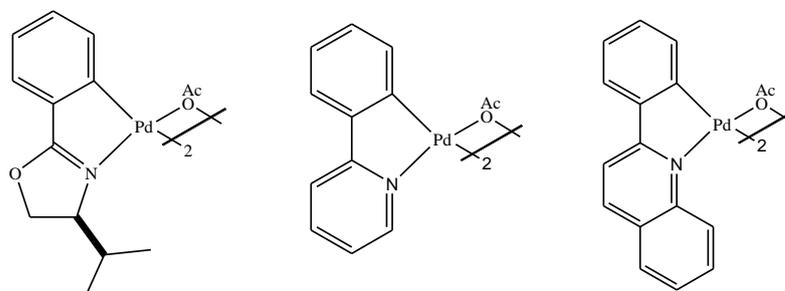
Los paladacilos son también buenos precursores de catalizadores para el acoplamiento de ácidos arilborónicos y haluros de arilo bajo condiciones de reacción suaves (reacción de Suzuki)^{22(w)}. De nuevo casi todos los paladacilos promueven el acoplamiento de bromuros y yoduros de arilo activados a temperaturas por encima de 80^o 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 ejemplos²⁷ principalmente con fosfaladacilos o con paladacilos modificados con carbonos, y el acoplamiento de dos sustratos con elevado impedimento estérico²⁸. 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:

²⁷ 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.

²⁸ G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. J. Glorius, *Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15195.



Por otra parte, es destacable la participación de algunos paladacilos 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 paladacilos 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 reoxidantes²⁹.



Esquema 1.18

²⁹ 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.

1.3.3-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:

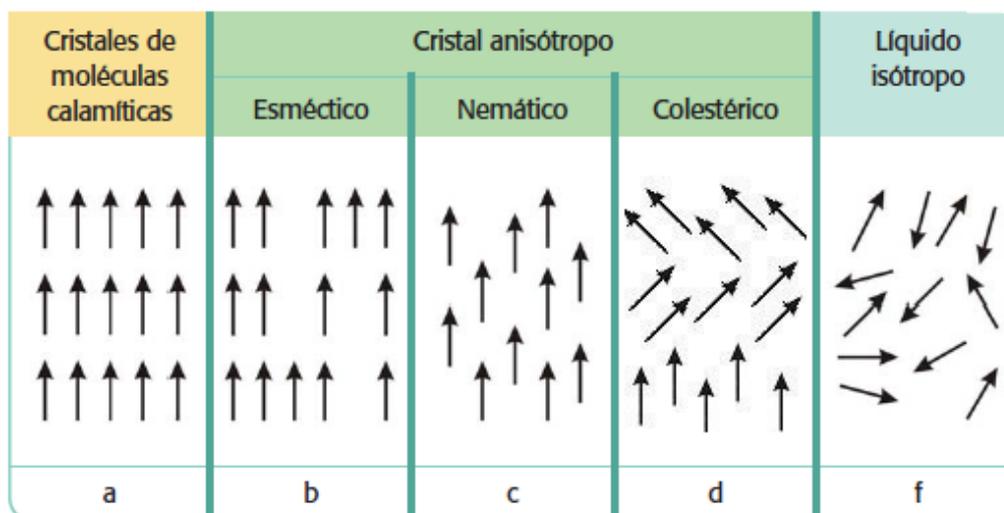
- Por geometría molecular
 - (a) Calamíticos → relación longitud/diámetro muy alta, forma de varilla, listón o elipsoide
 - (b) Discóticos → relación longitud/diámetro muy baja
- Por causa de aparición
 - (a) Liotrópicos → se forman al destruir la red cristalina del compuesto por adición de un disolvente
 - (b) Termotrópicos (*) → se forman por fusión de la fase sólida

- Según el tipo de enlace
 - (a) moleculares
 - (b) 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.³⁰

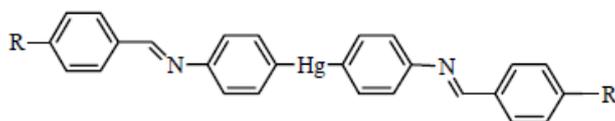
³⁰ Riachi, S. M., Carreño, C., Constable, L., Tarabaín, P., Freitas, M., Guilevski, C. G. (*Programa de divulgación científica para la enseñanza de las ciencias Cordobensis*) (2005).



Esquema 1.19 → ubicación y características de los estados posibles en las moléculas calamíticas.

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 Vorländer³¹ (*Esquema 1.20*). Estos complejos son derivados bis(aril)mercurícos y destacan por ser de los pocos compuestos con comportamiento de cristal líquido que contienen enlaces σ (M-C).



Esquema 1.20

³¹ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 105 (1923) 211.

La mayoría de los metalomesógenos descritos en la bibliografía no contienen enlaces $\sigma(\text{M-C})$ ³², 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^{33 34}, algunos derivados del ferroceno³⁵ y algunos complejos de platino y paladio que contienen olefinas³⁶ o grupos acetileno³⁷. La característica común de todos ellos es que contienen cadenas alifáticas largas³⁸.

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 propiedades³⁹. 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.

³² 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.

³³ 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.

³⁴ V. Cîrcu* and C. M. Simonescu, *Cryst. Res. Technol.*, 45.5 (2010) 512 – 516

³⁵ 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.

³⁶ 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

³⁷ a) T. Kaharu, H. Matusubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, 1(1991) 145.

b) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *Chem. Commun.*, (1984) 3.

³⁸ Proyecto M. Mounir, Universidad de Barcelona, (2005)

³⁹ R. Gimenez, D.P. Lydon, J.L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.* 6 (2002) 527.

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 aromáticas⁴⁰, fenilpiridina⁴¹ o fenilpirimidina⁴² y fueron introducidos por su elevada estabilidad térmica y la versatilidad de ortometalación a la hora de construir paladacillos de diferentes geometrías.

Este tipo de paladacillos fueron los primeros ejemplos de cristales líquidos ferroeléctricos⁴³ y colestéricos que contenían metales⁴⁴.

Con diferencia la clase más común de cristales líquidos a partir de paladacillos derivan de ligandos imina y algunos se muestran en el siguiente Esquema^{45 46}. En este esquema se aprecia el esfuerzo por disminuir la simetría de los primeros paladacillos mesógenos, sobre todo cambiando la estructura de los puentes o rompiéndolos por reacción con ligandos dicetonato.

Las propiedades mesogénicas de estos paladacillos también se han mejorado utilizando puentes de carboxilato voluminosos⁴⁷.

⁴⁰ M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 711.

⁴¹ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 991.

⁴² T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzt, C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 887.

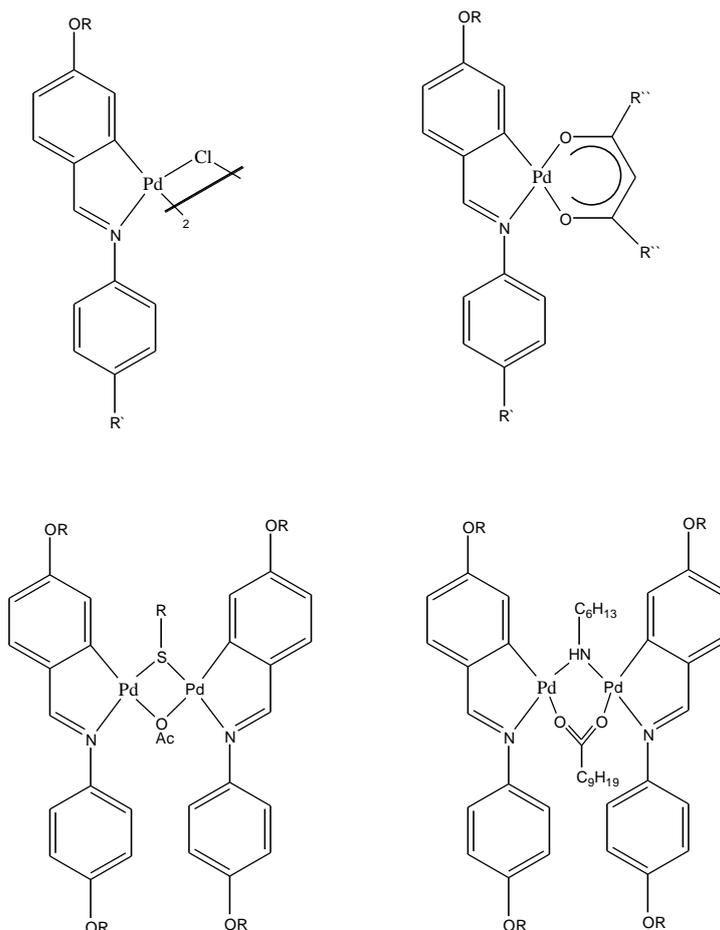
⁴³ P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Rémon, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1065.

⁴⁴ M.J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1201.

⁴⁵ M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 711.

⁴⁶ (a) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, A. Ezcurra, *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.

⁴⁷ L. Díez, P. Espinet, J.A. Miguel, M.P. Rodriguez-Medina, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 261



Esquema 1.21

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.

1.3.4- 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)⁴⁸. 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 OLEDs⁴⁹. 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 iridio⁵⁰.

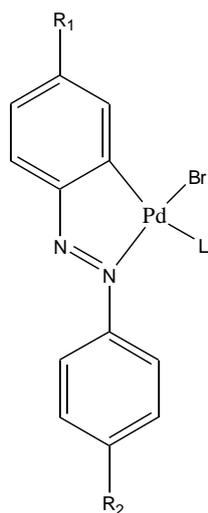
Los primeros ejemplos de paladaciclos que exhibían luminiscencia a temperatura ambiente fueron descritos por Kutal y colaboradores⁵¹. Sintetizaron una serie de paladaciclos derivados de la ortometalación de azobencenos sustituidos de forma asimétrica (Esquema 1.22) y determinaron sus propiedades fotoquímicas. A los espectros de absorción de estos complejos se les atribuyó un carácter de intraligando (IL).

⁴⁸ C.H. Chen, J. Shi, *J. Coord. Chem. Rev.* (1998) 171, 161. Richtner, M.M. *Chem Rev.* 104 (2004) 3003.

⁴⁹ (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.

⁵⁰ (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.

⁵¹ 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 = cis-4-stilbazole
248 $R_1 = \text{NMe}_2$, $R_2 = \text{NO}_2$, L = trans-4-stilbazole
249 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OMe}$, L = trans-4-stilbazole

Esquema 1.22

La emisión de paladadiclos 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 paladadiclos 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 paladadiclos derivados de azobenceno⁵². Estas propiedades se han investigado en disolución a temperatura ambiente, mostrando en algunos casos elevados rendimientos cuánticos. El mejor resultado se obtuvo con el paladadivlo derivado del pigmento Nile Red (compuesto 252) ($\Phi_{\text{em}} = 0.23$, $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$ 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.

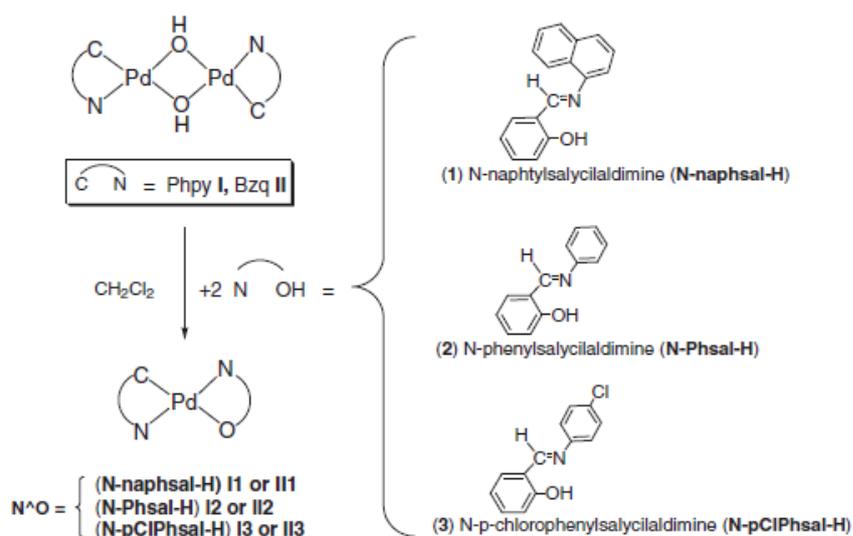
⁵² (a) M. Ghedini, D. Pucci, G. Calogeno, F. Barigelletti, *Chem. Phys. Lett.* (1997) 267, 341. (b) I. Aiello, M. Guedini, M. La Deda, *J. Luminescence* 96 (2002) 249.

Paladaciclo	$\lambda_{\text{máx}}$ 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 sólido⁵³.

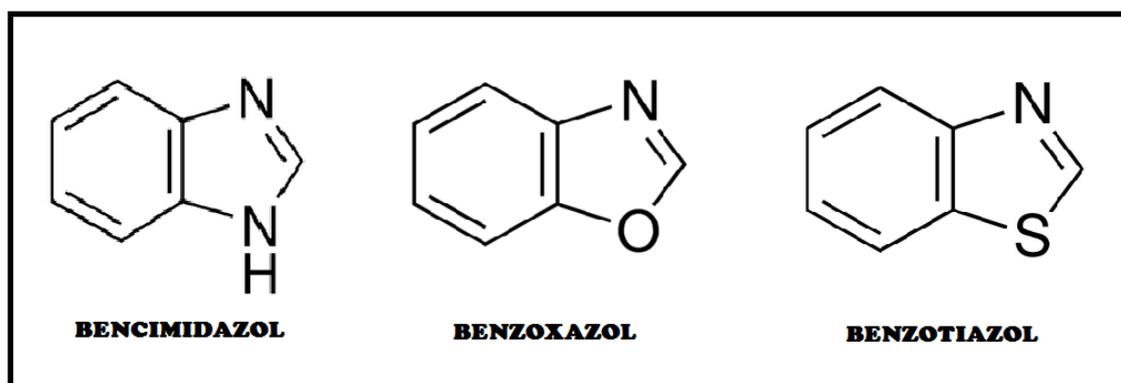


Esquema 1.23

⁵³ 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

2. LOS BENZAZOLES Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS

Las moléculas de bencimidazol, benzoxazol, benzotiazol y sus derivados son componentes clave en muchos compuestos bioactivos de origen tanto natural como sintético. Mientras algunos son potentes agentes antivirales, otros son componentes activos en bactericidas, fungicidas, insecticidas, y anticancerígenos⁵⁴.



Esquema 1.24

Los benzoxazoles muestran un rango especialmente amplio de aplicaciones⁵⁵

Una mención especial merece el producto natural UK-1, un bis(benzoxazol) metabolito antitumoral producido por la cepa 517-02 de la "*Streptomices sp*", que muestra una amplia actividad anticancerígena frente a líneas celulares de leucemia⁵⁶

Desde que se conocen sus interesantes propiedades se han sintetizado e

⁵⁴ Mahesh Kumar Samota and Gita Seth --- Heteroatom Chemistry Volume 21, Number 1, 2010- 44

⁵⁵ (a) Deluca, M. R., Kervin, S. M. --- Tetrahedron Lett. 1997, 38, 199-202. (b)

Sato, Y.; Yamada, M.; Yoshida, S.; Soneda, T.; Ishikawa, M.; Nizato, T.; Suzuli, K.; Konno, F J. Med. Chem. 1998, 41, 3015-302 (c) Manish Kumar

Gautam, Sonal, Neeraj Kant Sharma, Priyanka, Keshari Kishore Jha International Journal of ChemTech Research, Vol.4, No.2, pp 640-650, April-June 2012 (d) Shainda Laeeq, Anup K. Sirbaiya, Hefazat H. Siddiqui --- Indo American Journal of Pharmaceutical Research, Vol 3, Issue 12, 2013

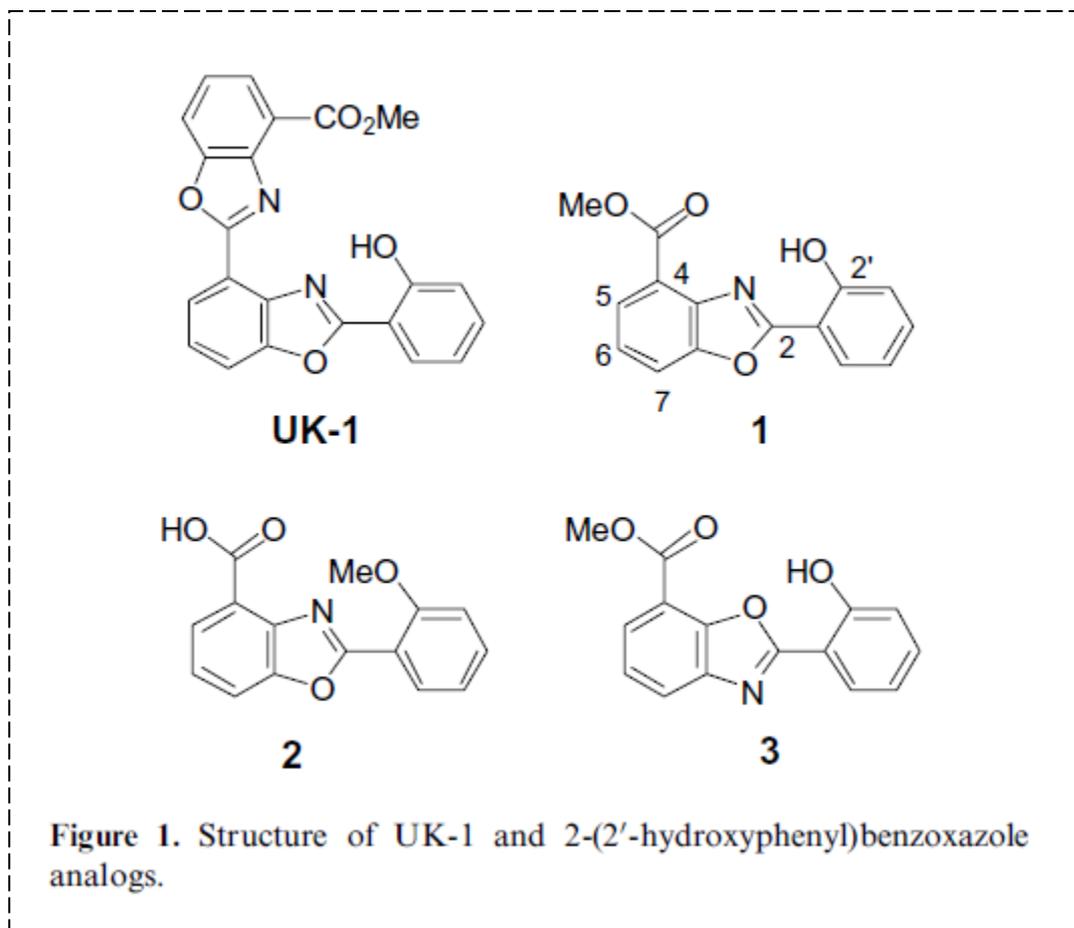
(e) B. Shrivastava, Vandana Sharma, Priyanka Lokwani --- Pharmacologyonline 1: 236-245, 2011

⁵⁶ (a) Mireya L. McKee and Sean M. Kerwin --- Bioorganic & Medicinal Chemistry 16 (2008) 1775–1783

(b) Devinder Kumar, Melissa R. Jacob, Michael B. Reynolds and Sean M. Kerwin --- Bioorganic & Medicinal Chemistry 10 (2002) 3997–4004

(c) Shu-Ting Huang, I-Jen Hsei and Chinpiao Chen --- Bioorganic & Medicinal Chemistry 14 (2006) 6106–6119

investigado análogos sencillos como los que se muestran en el *Esquema 1.25*, así como la influencia en su actividad citotóxica de la complejación a iones metálicos.



Esquema 1.25

No en vano, además de su importancia biológica, estos ligandos son fuertes agentes de coordinación y forman complejos estables con diversos iones metálicos de transición⁵⁷.

La interacción de estos iones con ligandos biológicamente activos (por ejemplo, en los medicamentos) y las modificaciones que puedan introducir en dicha actividad, son temas de gran interés.

⁵⁷ (a) **Ru, Os** → Inorg. Chem. 2002, 41, 5721–5722

(b) **Re** → B. Machura, R. Kruszynski, J. Kusz --- Polyhedron 26 (2007) 3455–3464

(c) **Va, U** → Davi Fernando Back ; Gelson Manzoni de Oliveira; Marco Aurelio Ballin; Valeriano Antonio Corbellini --- Inorganica Chimica Acta --- Volumen: 363 , Número: 4 , Páginas: 807-812 (d) **In** → Yi- Ping Tong; Yan-Wen Lin --- Inorganica Chimica Acta - Volumen: 362, Número: 6; Páginas: 2033-2038

Además de su uso como bloques de construcción para bioquímica y farmacéutica, los benzoxazoles exhiben la propiedad de fototautomerización, la cual es un proceso de transferencia de un protón intramolecular en estado excitado⁵⁸ (ESIPT).

Los derivados de bencimidazol, benzoxazol y benzotiazol han encontrado también otras aplicaciones industriales tales como colorantes, pigmentos, mejora de propiedades fluorescentes, biomarcadores, biosensores o dispositivos OLEDs (diodos emisores de luz orgánicos)⁵⁴.

Un OLED es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos. Los materiales emisores para OLEDs se pueden clasificar en tres tipos según su estructura molecular: pigmentos orgánicos, complejos metálicos o polímeros.

Los OLEDs basados en complejos metálicos, a pesar de su baja capacidad de transporte electrónico, van escalando posiciones entre la nueva clase de dispositivos avanzados debido a unas propiedades especialmente atractivas y diferenciadas como son exhibir una doble función de transporte de electrones y emisión de luz, una mayor estabilidad en diferentes entornos, facilidad de sublimación y la posibilidad de ajustar las propiedades electrónicas gracias a la presencia del centro metálico.

Sin duda el éxito del complejo tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq3) en dispositivos LEDs ha motivado el interés en este área⁵⁹.

Posteriormente el complejo análogo de Zn Bis (8-hydroxyquinolinato)zinc(II)

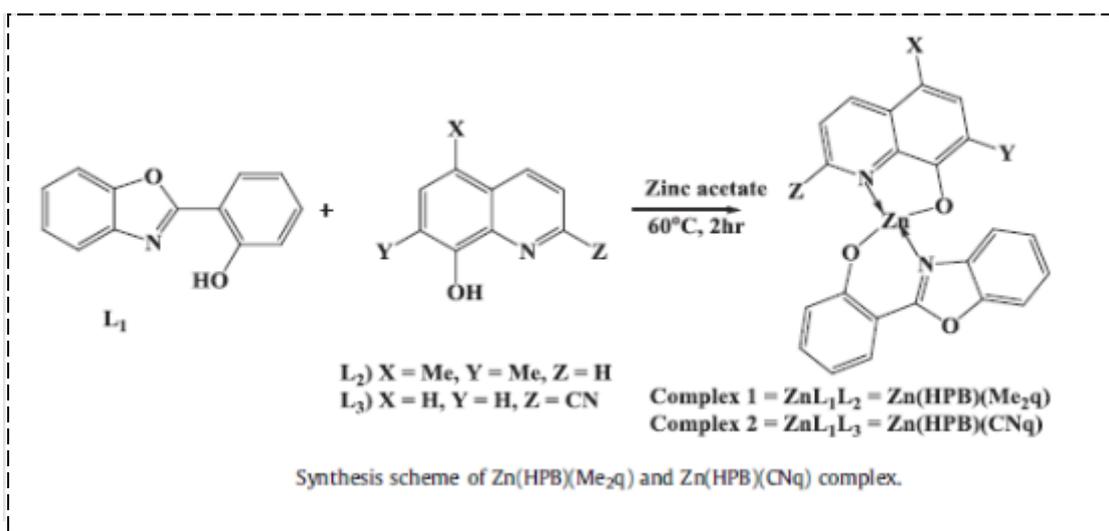
(Znq2), con unas propiedades superiores al anterior, mostró que los complejos de Zn con los ligandos adecuados tendrían un gran potencial en dispositivos electroluminiscentes⁶⁰.

⁵⁸ (a) Pang, Y.; Chen, W. H. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 6680-6683

(b) Kanda, T.; Momotake, A.; Shinohara, Y.; Sato, T.; Nishimura, Y.; Arai, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009, 82, 118-120.

⁵⁹ Gui Yu, Shiwei Yin, Yunqi Liu,* Zhigang Shuai, and Daoben Zhu* *JACS* articles - 07/2003, 14816-14817

Entre ellos, el compuesto Bis (2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate)zinc (Zn(BTZ)) y otros que contienen ligandos mixtos (como los que se muestran en el *Esquema 1.26*), han mostrado un comportamiento excelente en estudios recientes^{60 61}.



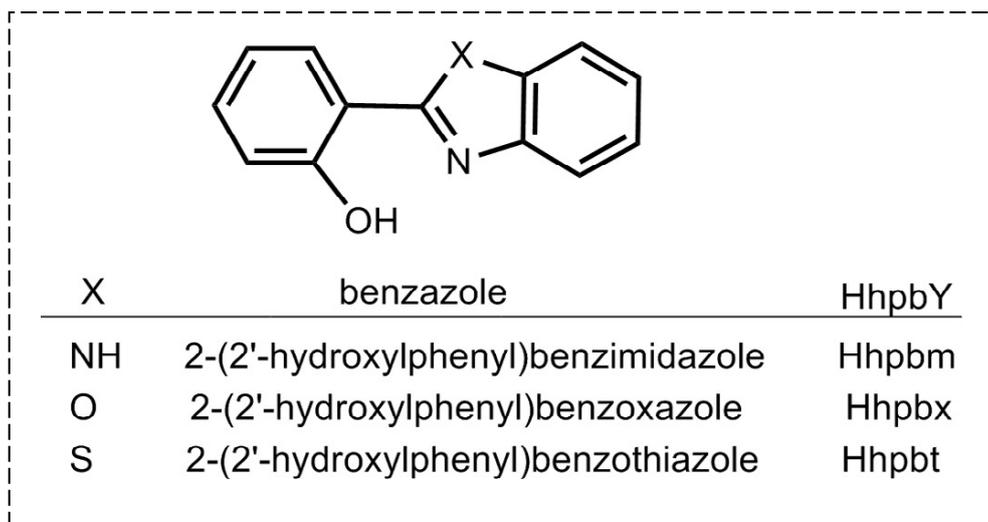
Esquema 1.26

También se han descrito ejemplos de complejos homoléticos de Be(II) con los mismos ligandos de tipo benzazol, utilizados en este TFG, que han demostrado ser buenos emisores en el azul utilizables en dispositivos electroluminiscentes⁶².

⁶⁰ Amit Kumar, Akshaya K. Palai, Ritu Srivastava, Pratap S. Kadyan, Modeeparampil N. Kamalasanan, Ishwar Singh *Journal --- Journal of Organometallic Chemistry* 756 2014—38

⁶¹ A. Kumar, R. Srivastava, A. Kumar, V. Nishal, P.S. Kadyan, M.N. Kamalasanan, I. Singh, *J. Organomet. Chem.* 740 (2013) 116e122

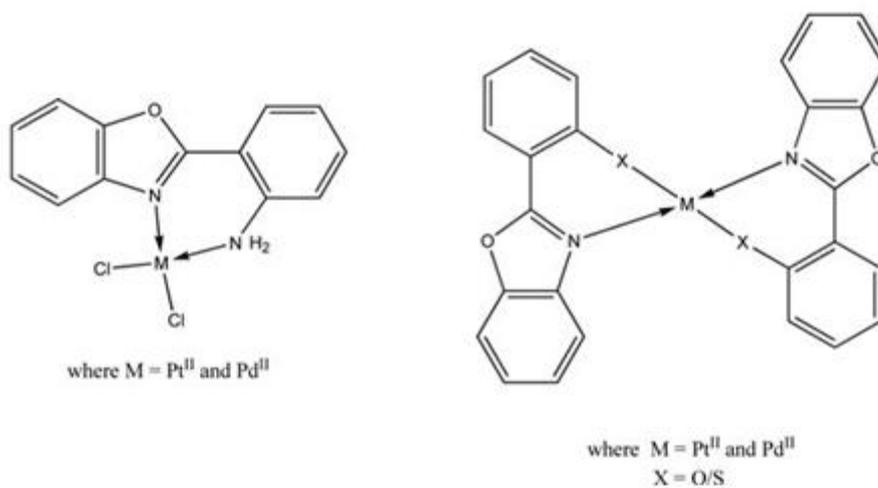
⁶² Yi-Ping Tong, Shao-Liang Zheng, and Xiao-Ming Chen, --- *Inorganic Chemistry-* 2005, 4270

**Esquema 1.27**

Éstos mismos ligandos se han usado con éxito recientemente para preparar complejos de Ni(II) y estudiar sus propiedades luminiscentes. Éstos estudios han revelado que dichas propiedades son sensibles a la presencia de iones (Zn(II), Hg(II) y Cu(II)), por lo que los complejos descritos constituyen un prometedor grupo de sensores químicos. La posibilidad de ajustar la respuesta mediante modificaciones del heteroátomo X o sustituyentes adicionales los hace especialmente interesantes⁶³.

A pesar del interés de los complejos metálicos con ligandos del tipo benzaxol, en la actualidad apenas se han descrito ejemplos en los que estos aparezcan coordinados a paladio, siendo los más destacables los que se muestran en el *Esquema 1.28*. Éstos además han presentado una actividad antifúngica y antibacteriana superior a la de los ligandos libres⁵⁴ cuando se han testado frente a cepas bacterianas de *Staphylococcus aureus* Gram (+) and *Escherichia coli* Gram (-) y hongos *Aspergillus niger* and *Fusarium oxysporum*.

⁶³ (a) M. Dolores Santana, Rocío García-Bueno, Gabriel García, María José Piernas, José Pérez, Luis García, Ignacio López García --- *Polyhedron* 2013, 161 (b) Luisa López-Banet; María Dolores Santana; María José Piernas; Gabriel García; Cerezo, Javier Cerezo; Alberto Requena; José Zuniga; José Pérez; Luis García --- *Inorganic Chemistry*, 2014 Volumen: 53 Número: 11 Páginas: 5502-5514



Esquema 1.28

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) mediante el uso de benzazoles como ligandos:

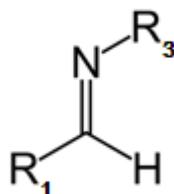
- I) Revisión bibliográfica sobre bases de Schiff, benzazoles, paladaciclos y acetato-complejos de Pd (II) como precursores en síntesis.
- II) Preparación de precursores metálicos dinucleares de tipo μ -acetato con bases de Schiff.
- III) Preparación de nuevos complejos por reacción entre los precursores mencionados y ligandos con hidrógenos ácidos procedentes de diferentes benzazoles comerciales; 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 espectroscópicas (IR, ^1H -RMN y masas) de los complejos finales aislados (disponibles en la U.P.C.T y en la U.M.).
- V) Estudio estructural por difracción de rayos X del monocristal de alguno de los complejos preparados.

CAPÍTULO 2

--- RESULTADOS Y DISCUSIÓN ---

1 SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF

Recordemos que las bases de Schiff se forman gracias a la condensación de grupos carbonilos con aminas primarias (Hugo Schiff, 1864). Los productos de esta reacción contienen un enlace C=N, 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. Hossein⁶⁴ *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 método posible es la irradiación con microondas, que está incrementando su

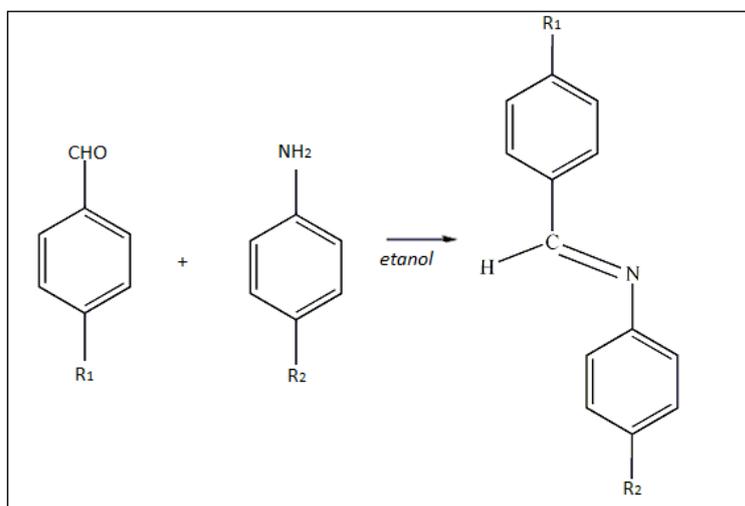
⁶⁴H.Naeimi, H.Sharghi, F.Salimi, and K.Rabiei, *Heteroat. Chem.*, 19 (2008) 43

popularidad ya que es un método limpio, barato y a menudo ofrece altos rendimientos y cortos tiempos de reacción.⁶⁵

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.⁶⁶ , o la síntesis de bases de Schiff empleando zumo de limón como catalizador ácido.⁶⁷

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 de estudio continuo.

En nuestro proyecto, 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

⁶⁵Z. Yang*, P. Sun, *MDPI*, 4 (2006) 1075

⁶⁶S. Bhagat, N. Sharma, and T. Singh Chundawat, *J. Chem.*, 2013 (2013) 2

⁶⁷S. Patil*, S. D. Jadhav and U. P. Patil, *J. Sch. Res. Lib*, 4 (2012) 1074-1078

En concreto hemos preparado en el laboratorio las bases de Schiff que se muestran a continuación:

- N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina) → $R_1=CH_3O$ / $R_2=CH_3O$
- N-benciliden-p-anisidina → $R_1=H$ / $R_2=CH_3O$
- N-bencilidenanilina → $R_1=H$ / $R_2=H$

- N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina) → $R_1=CH_3O$ / $R_2=Cl$
- N-4metoxibencilidenanilina → $R_1=CH_3O$ / $R_2=H$

Los tres compuestos contenidos en el cuadro serán los que haremos reaccionar posteriormente con acetato de paladio para dar lugar a los precursores ortometalados, utilizados como compuestos de partida frente a los diferentes ligandos de tipo benzazol.

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-(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 ₃ O) 3.83 (s, 3H, CH ₃ O)
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 ₃ O)

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-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 ₃ O)
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 ₃ O)

Tabla 2.1

Con respecto a los datos observados en los espectros de ¹H-RMN podemos afirmar que las reacciones han tenido lugar. Como ejemplo se muestra a continuación el de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina, en el que aparece una señal a 8.35 ppm correspondiente al **enlace tipo imina CH= 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 CH₃O en 3.87 ppm**.

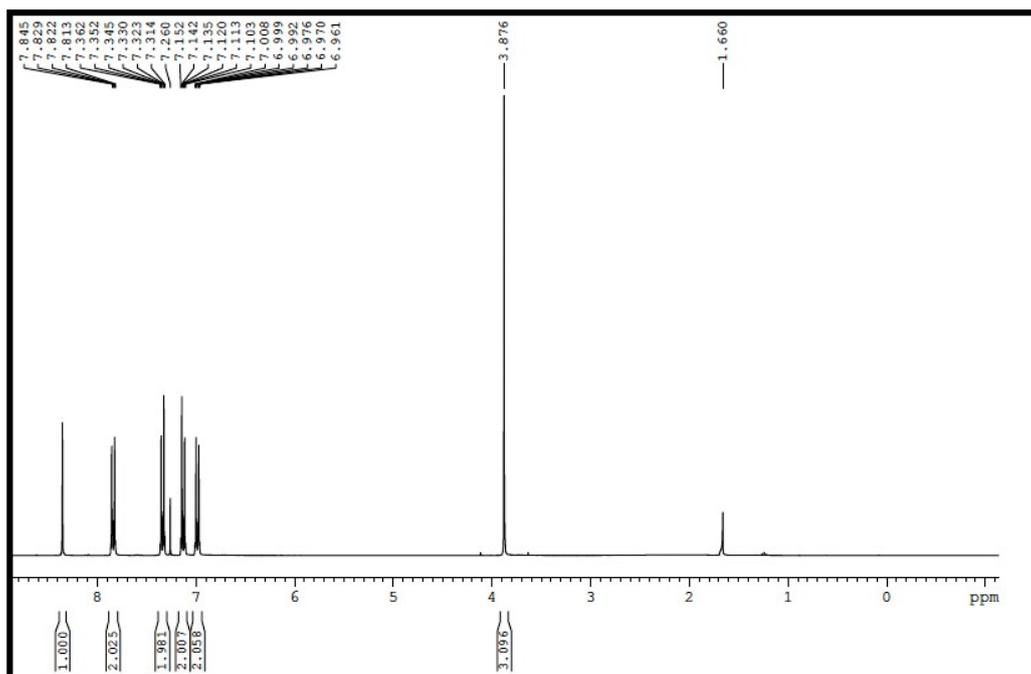


Figura 2.1 ¹H-RMN de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina

Datos de I.R. (cm ⁻¹ , Nújol) para vibraciones características de las bases de Schiff	
Compuesto	Vibraciones (cm ⁻¹)
N-(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-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-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 de los ligandos (Ejemplo ilustrativo en Figura 2.2) aparecen bandas intensas en 1604 y 1625 cm^{-1} correspondientes a 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.

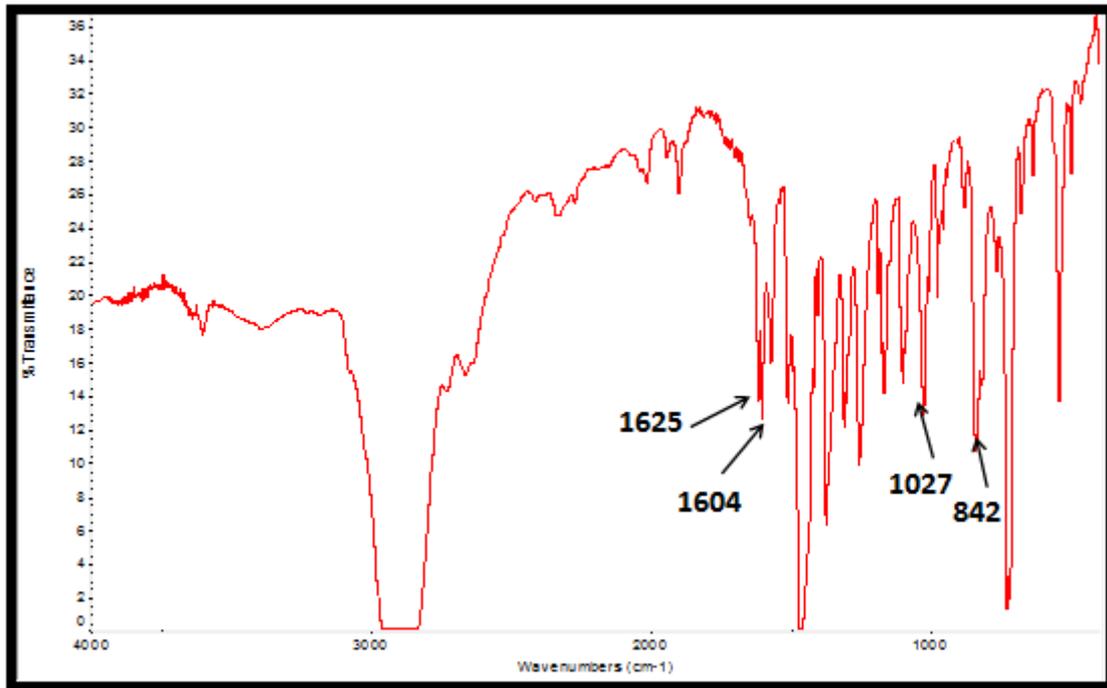


Figura 2.2 IR de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina

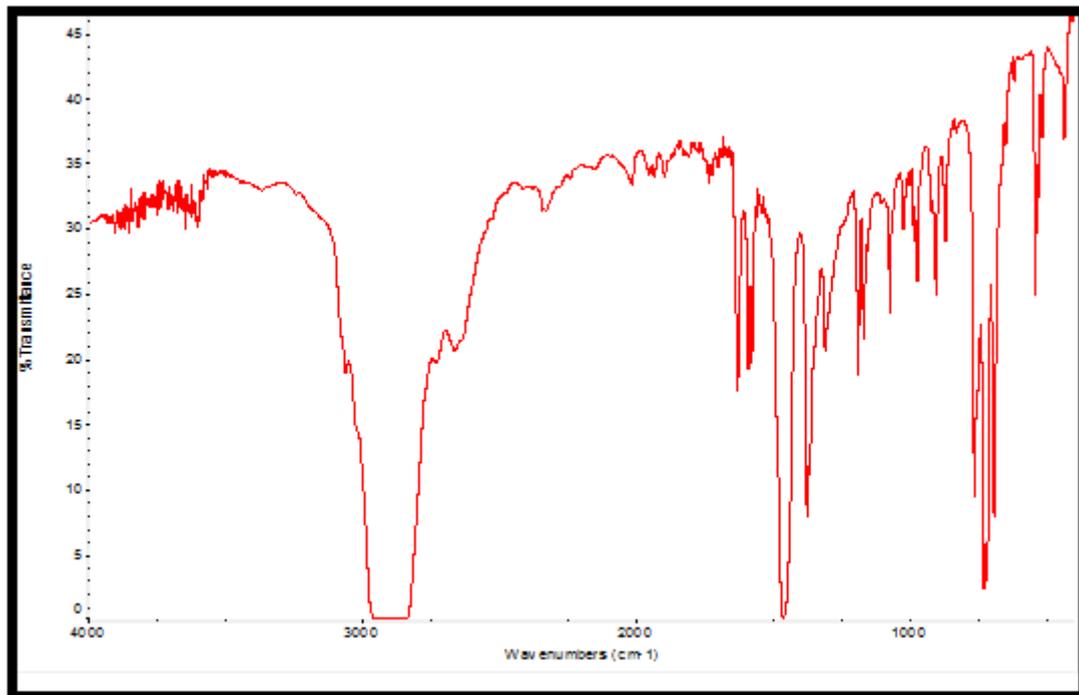
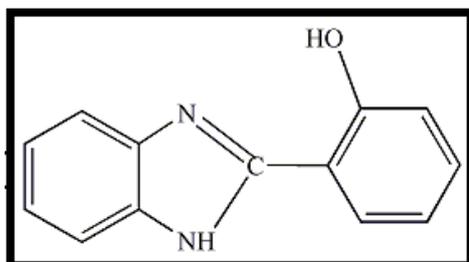
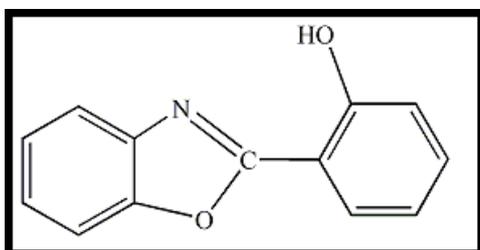


Figura 2.3 IR de N-bencilidenanilina

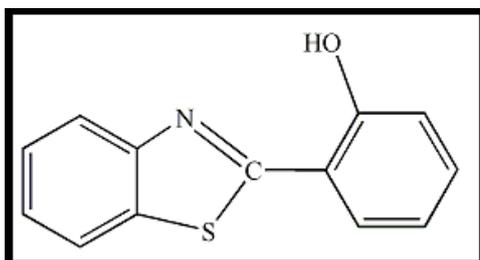
Los productos finales que nos planteamos sintetizar en este proyecto contienen benzazoles comerciales como coligandos, que se han utilizado tal cual se adquieren. Son los que se muestran a continuación:



2-(2-hidroxifenil)-1H-benzimidazol
(BenzNH)



2-(2-hidroxifenil) benzoxazol
(BenzO)



2-(2-hidroxifenil) benzotiazol
(BenzS)

Esquema 2.3

2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES:

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

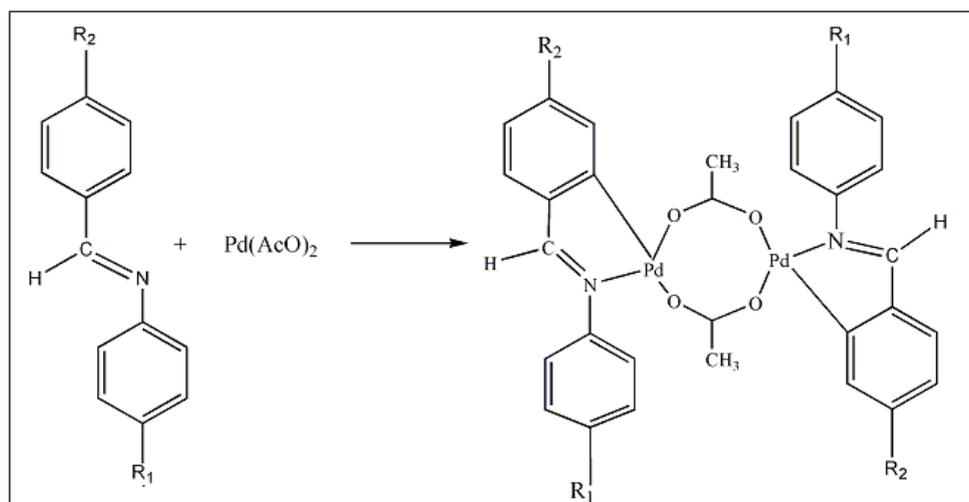
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3 = \text{N}-(4\text{metoxibenciliden})(p\text{-anisidina})$

$\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3 = \text{N-benciliden-p-anisidina}$

bza= N-bencilidenanilina

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 $[\{\text{Pd}(\text{Bza})(\mu\text{-AcO})\}_2]$ y derivados en buenos rendimientos (60-70%) haciendo la reacción en ácido acético y manteniéndola en un baño de aceite a 100°C a reflujo durante 3 h.



Esquema 2.4

En las *Tablas 2.3, 2.4 y 2.5* se muestran los datos más relevantes de la caracterización de éstos compuestos 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)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ R₁ = CH₃O R₂ = CH₃O	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*=2.4Hz) 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)
[Pd(μ-AcO)(C[^]N-OCH₃)]₂ R₁ = CH₃O R₂ = 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*=0.8Hz) 3.81 (s, 6H, CH ₃ O) 1.86 (s, 6H, CH ₃ COO)
[Pd(μ-AcO)(bza)]₂ R₁ = R₂ = 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*=1.5Hz) 6.64 (d, 2H, H ₃ C [^] N, J=7.20) 1.80 (s, 6H, CH ₃ COO)

Tabla 2.3

Datos de I.R.(cm ⁻¹ , Nújol) para vibraciones características de los precursores			
Compuesto	Vibraciones (cm ⁻¹)		
[Pd(μ-AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ R ₁ = CH ₃ O R ₂ = CH ₃ O	1575 1548 1034	684 1505 839	CH ₃ COO (C [^] N) sustitución para
[Pd(μ-AcO)(C[^]N-OCH₃)]₂ R ₁ = CH ₃ O R ₂ = H	1571 1544 1030	688 1509 832	CH ₃ COO (C [^] N) sustitución para
[Pd(μ-AcO)(bza)]₂ R ₁ = R ₂ = H	1579 1548	695	CH ₃ COO (C [^] N)

Tabla 2.4

Datos de espectrometría de masas de los precursores		
Compuesto	Fragmento	m/z
[Pd(μ-AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ R ₁ = CH ₃ O R ₂ = CH ₃ O	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ-HCOO)] ₂	739
	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374
[Pd(μ-AcO)(C[^]N-OCH₃)]₂ R ₁ = CH ₃ O R ₂ = H	[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)(bza)]₂ R ₁ = R ₂ = H	[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
	[[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314

Tabla 2.5

El espectro de infrarrojo de los precursores 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** otra banda característica a **684 cm^{-1}** . La presencia o ausencia de estas bandas 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 se observan 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.

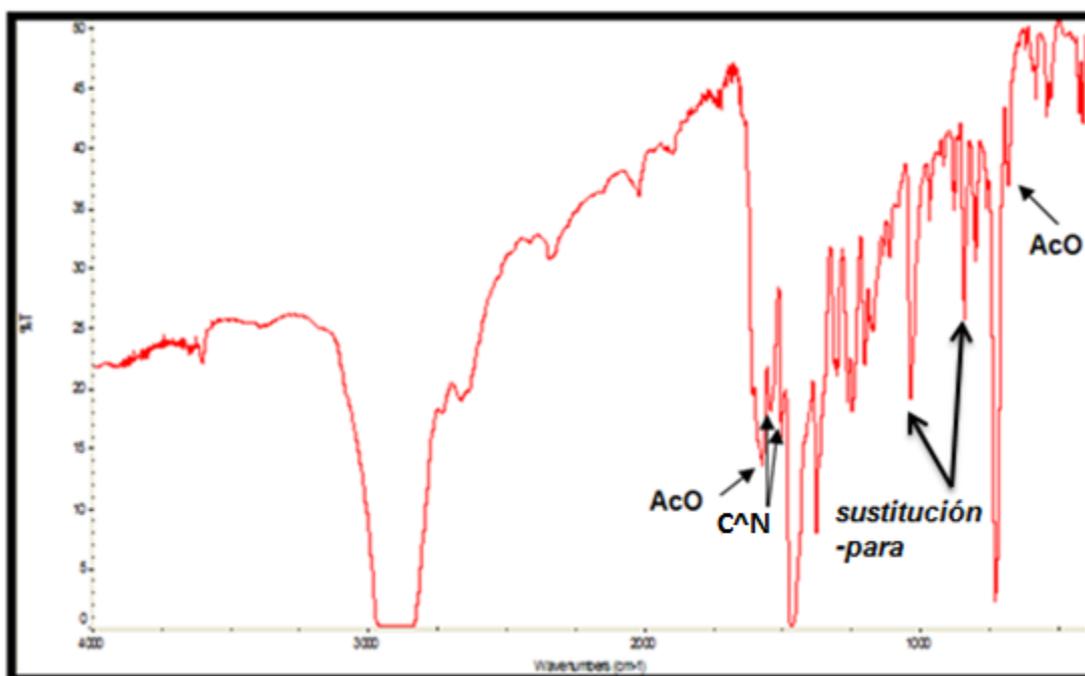


Figura 2.4 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3) (\mu\text{-AcO})]_2$

En la *Figura 2.5* se muestra un detalle en la zona aromática del espectro $^1\text{H-RMN}$ en cloroformo del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$

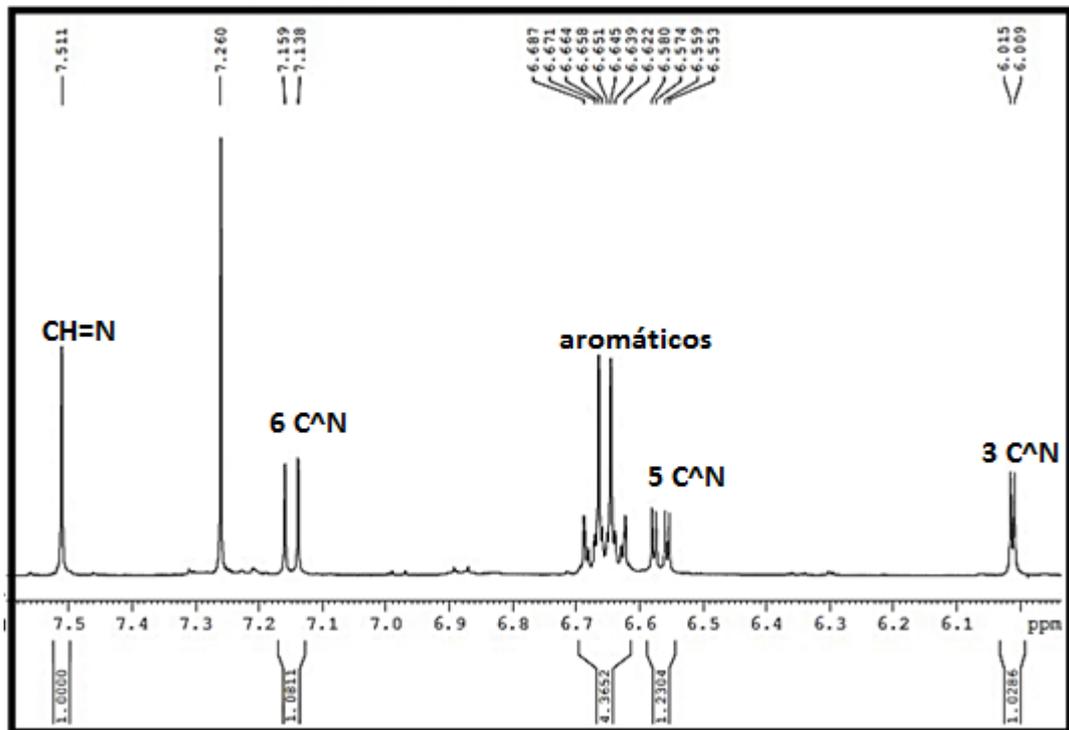
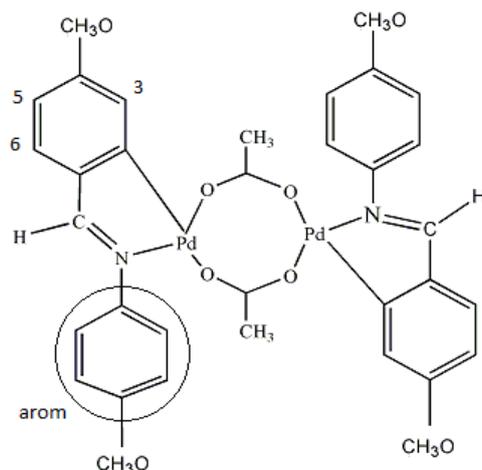


Figura 2.5 Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$

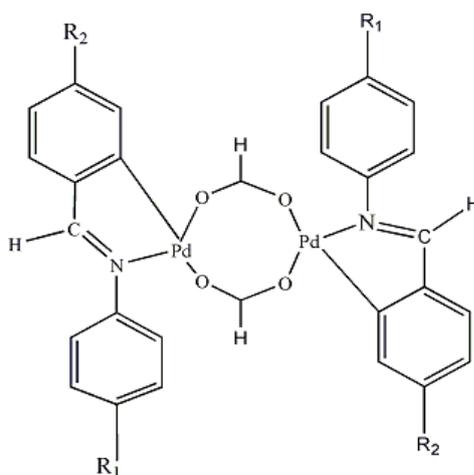
La asignación de hidrógenos se ha realizado de la siguiente forma:



Esquema 2.5

En el espectro están asignados los hidrógenos correspondientes al ortometalado y la señal correspondiente al enlace CH=N. Esta asignación se realizó en base a investigaciones anteriores sobre compuestos ortometalados de paladio con sistemas de tipo imina⁶⁸.

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

⁶⁸ J. Buey, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 137-145

Los picos obtenidos en el espectro Espectro ESI de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$ 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 $\text{M}^+/2$ menos un oxígeno. En el caso de los otros dos precursores ortometalados ($\mu\text{-AcO}$) las señales que aparecen son análogas a las descritas para este caso.

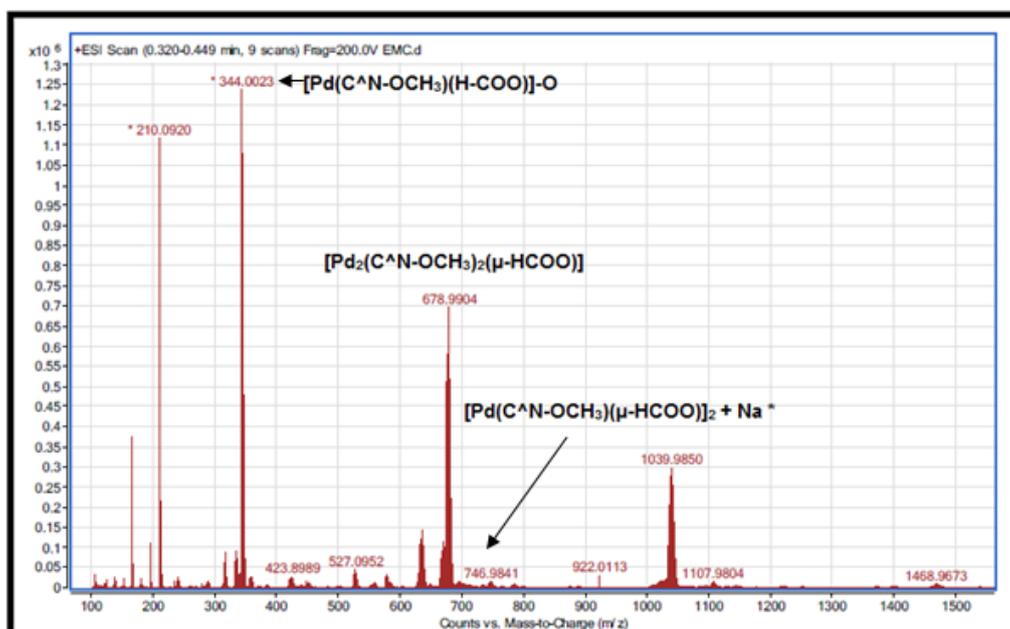
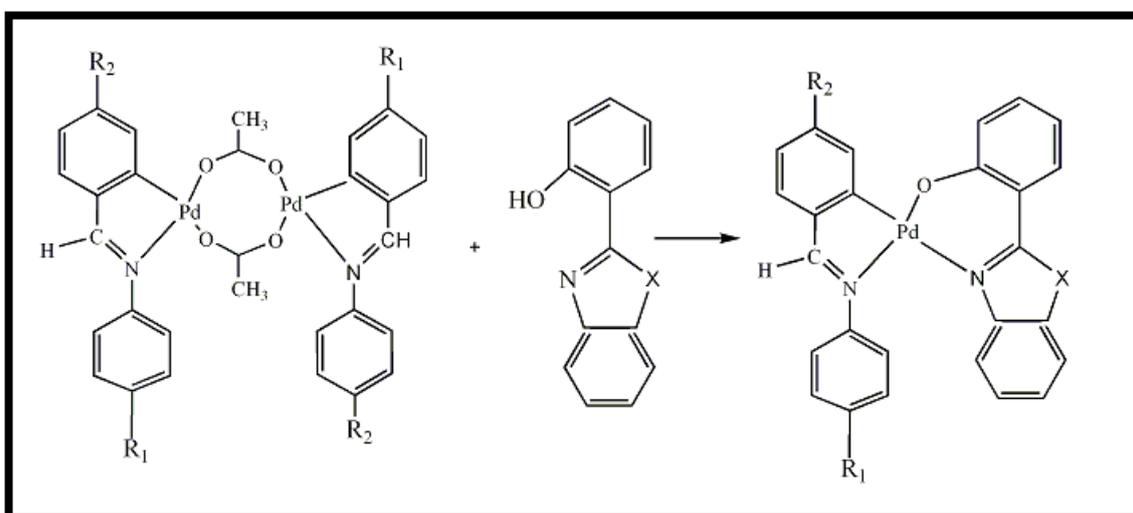


Figura 2.6 Espectro ESI de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$

3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO CON BENZAZOLES COMO LIGANDO AUXILIAR

El principal objetivo de este proyecto es preparar nuevos compuestos ortometalados con ligandos de tipo imina que contengan ligandos auxiliares derivados de diferentes benzazoles. De esta manera, intentamos conseguir que nuestros compuestos presenten propiedades luminiscentes, un alto momento dipolar y/o propiedades de cristal líquido.

El esquema de reacción global es el siguiente:



Esquema 2.7

Concretamente, hemos intentado sintetizar los siguientes complejos ortometalados de paladio, con sus respectivos ligandos de benzazol (basándonos en el *Esquema 2.7*):

- | | |
|---|---|
| 1. R ₁ = OCH ₃ / R ₂ =OCH ₃ / X=NH | |
| 2. R ₁ = OCH ₃ / R ₂ =OCH ₃ / X=O | |
| 3. R ₁ = OCH ₃ / R ₂ =OCH ₃ / X=S | 7. R ₁ = H / R ₂ =H / X=NH |
| 4. R ₁ = OCH ₃ / R ₂ =H / X=NH | 8. R ₁ = H / R ₂ =H / X=O |
| 5. R ₁ = OCH ₃ / R ₂ =H / X=O | 9. R ₁ = H / R ₂ =H / X=S |
| 6. R ₁ = OCH ₃ / R ₂ =H / X=S | |

En nuestro caso, hemos realizado la reacción de síntesis de estos complejos en acetona, manteniendo la mezcla en agitación media hora y baño maría para posteriormente concentrar, añadir éter y filtrar a vacío, tal y como se describe con más detalle en la parte experimental.

Sin embargo, no todas nuestras reacciones han tenido éxito mediante este método. Por lo tanto, hablaremos en primer lugar de aquellas que han funcionado correctamente con estas condiciones, y después explicaremos las nuevas condiciones para favorecer la reacción en los casos que no hemos obtenido el producto buscado.

3.1 – Productos sintetizados con éxito en las condiciones iniciales

Por lo general, el benzazol que más fácilmente hemos conseguido que reaccione ha sido el BenzNH (2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole), con cualquiera de nuestros 3 precursores (reacciones 1, 4 y 7). Sin embargo, también hemos obtenido éxito con la reacción 8 y 9, las cuales tienen en común que están realizadas con el precursor $[Pd(\mu\text{-Aco})(\text{bza})]_2$. De modo que, también podemos afirmar que hemos obtenido con éxito todos los productos procedentes de este ortometalado dinuclear.

A continuación, ilustraremos esto con ayuda de algunos de los resultados de nuestras pruebas analíticas y espectroscópicas.

3.1.1-Espectros ^1H -RMN

Los compuestos con BenzNH resultan totalmente insolubles en cloroformo deuterado y muy insolubles también en acetona deuterada, tal como se muestra en el siguiente ejemplo en el caso del compuesto 1:

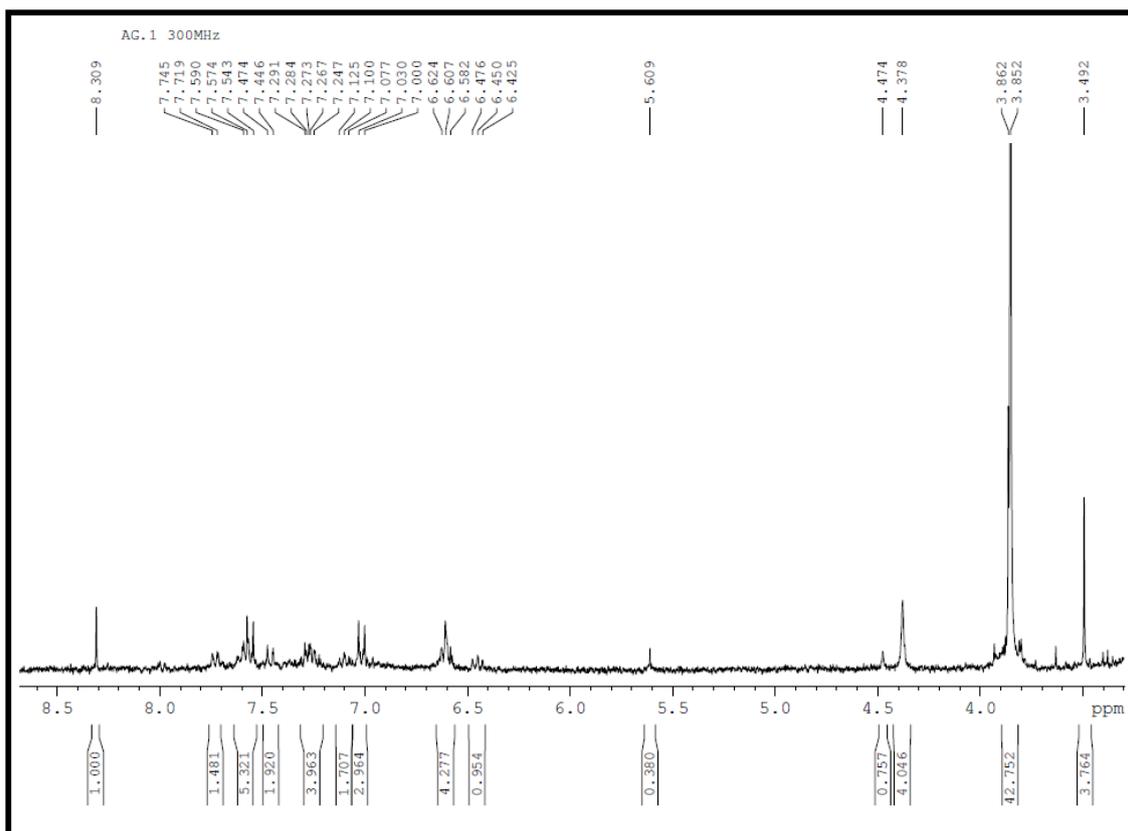
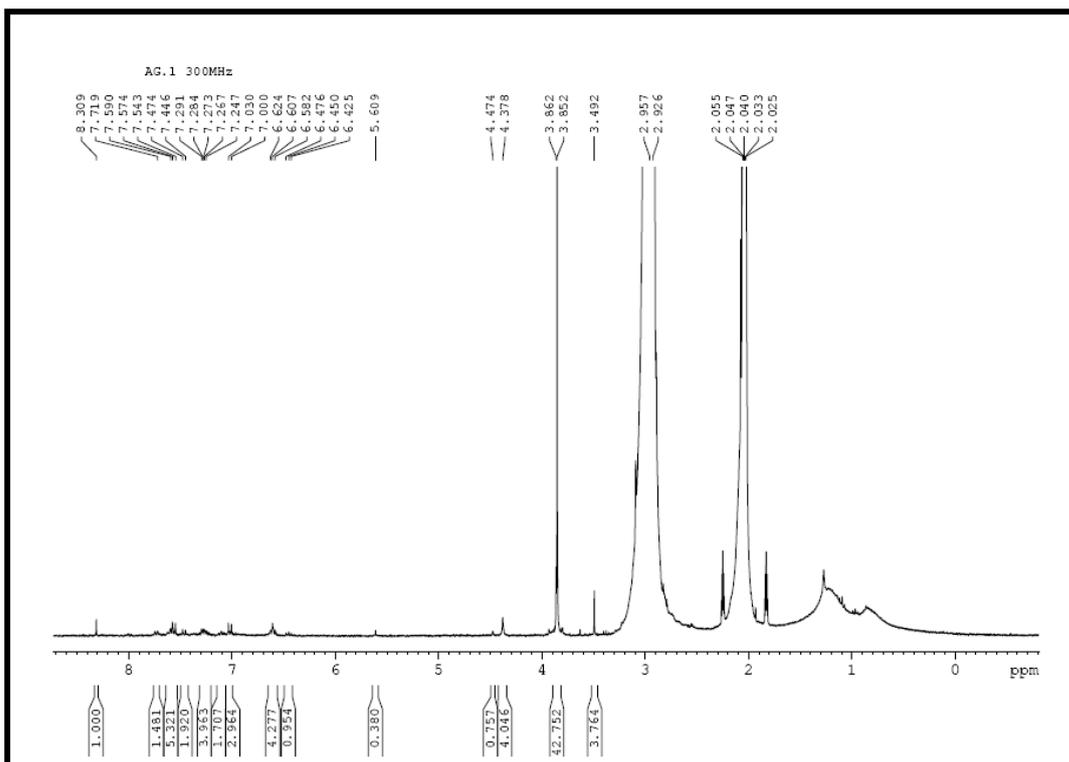


Figura 2.7-Espectros ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{BenzNH})]$ y su ampliación, en acetona deuterada (condiciones normales)

Debido a la gran insolubilidad de las muestras, aunque se observa la presencia de bandas correspondientes a un nuevo producto tanto en la zona alifática como en la aromática, las señales son tan débiles que no podemos asignarlas con seguridad. En la ampliación, se ilustra esta situación pero permitiéndonos ver que ha habido reacción, ya que las **resonancias típicas del CH=N y los grupos metoxi** aparecen respectivamente a **8.30 y 3.84 ppm**, junto a resonancias solapadas en la zona aromática. Además, si comparamos el espectro de H-RMN de este compuesto con el del precursor dinuclear, podemos confirmar que no quedan restos del compuesto de partida ya que la señal que generaba el **punteo de acetato en 1.91 ppm** ha desaparecido.

Las bandas anchas de la primera imagen, corresponden al agua (3ppm.) y al acetona deuterada donde se ha realizado el análisis (2.1 ppm).

Los espectros correspondientes a los productos de reacción 4 y 7, tienen un aspecto similar al anterior. Por otra parte, los compuestos 8 y 9 **sí que son muy solubles en cloroformo deuterado**, por lo que nos mostrarán un RMN bastante diferente:

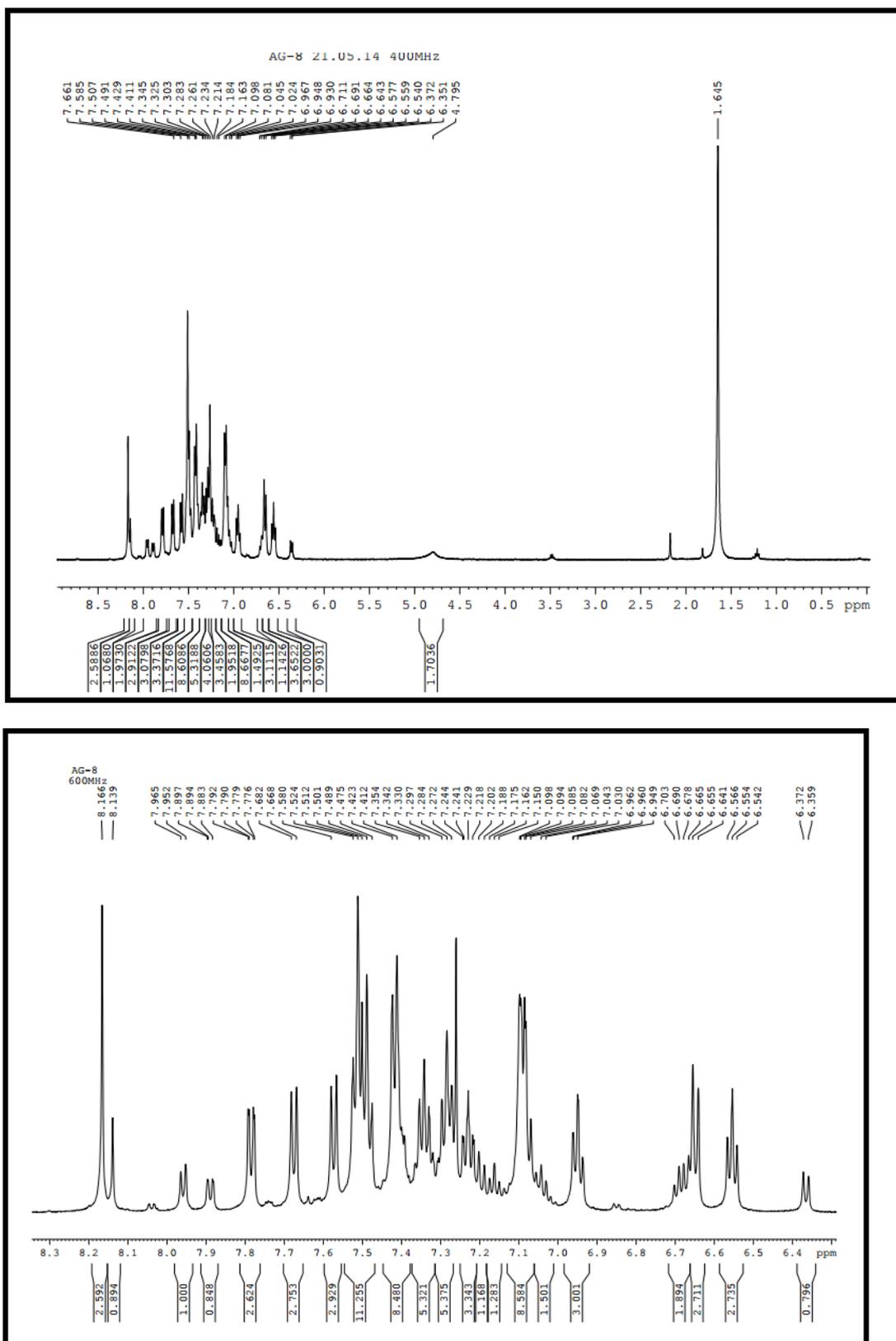
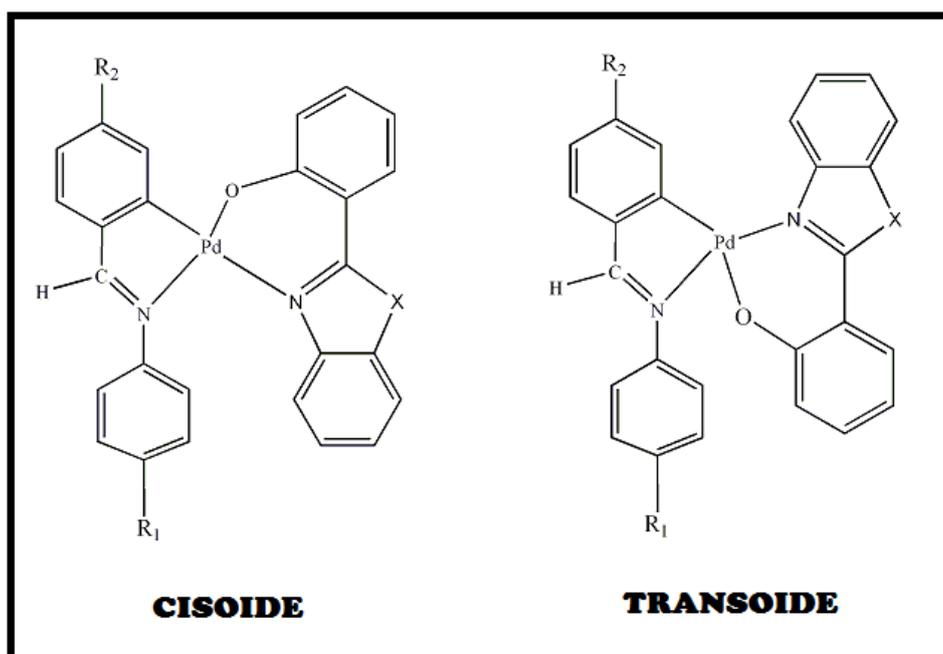


Figura 2.8- Espectros de ¹H-RMN de [Pd(bza)(BenzO)] y su ampliación, en cloroformo (condiciones iniciales)

En el espectro se pueden observar 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 y en nuestro grupo de investigación la hemos encontrado recientemente en complejos con los mismos ligandos ortometalados y coligandos del tipo base de Schiff derivados del aldehído salicílico. Por otro lado, cálculos teóricos han demostrado que el isómero cis C-Pd-O es más estable que su homólogo trans C-Pd-O⁶⁹. Además la caracterización de compuestos análogos por difracción de rayos X nos ayuda a confirmar la estabilidad superior del isómero *cis*.

En el *Esquema 2.8*, se muestran gráficamente las dos configuraciones distintas que muestra una molécula con sus diferentes isómeros:



Esquema 2.8

⁶⁹ J. Dupont, C.S. Consorti, J.Spencer, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Rev.*, 105 (2005) 2527-2572

3.1.2-Espectros IR

Aunque este tipo de espectros nos proporcionan una información algo más inexacta, también podemos observar en ellos ciertas características que nos indiquen la presencia del nuevo compuesto.

Datos de I.R.(cm⁻¹, Nújol) para vibraciones características de los compuestos finales	
Compuesto	Vibraciones (cm⁻¹)
1. [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(BenzNH)]	C[^]N 1548m 1508m Sustitucion para- 824m 1035m Benz_NH 519w 467w 855m 908w 1133m 1262s 1298m 1400w 1503m 1584m
4. [Pd(C[^]N-CH₃O)(BenzNH)]	C[^]N 1551m 1508m Sustitucion para- 1033m 829m Benz_NH 546w 579w 742m 855m 908w 1133m 1241m 1258m 1304m 1378s 1508m
7. [Pd(bza)(BenzNH)]	C[^]N 1551m Benz_NH 467m 558m 587m 635m 745s 764w 858m 906w 1033m 1133m 1261m 1304m 1376m
8. [Pd(bza)(BenzO)]	C[^]N 1548m Benz_O 671w 769m 783w 879m 966m 1066m 1133w 1148m 1189w 1251s 1380s 1545m 1610m
9. [Pd(bza)(BenzS)]	C[^]N 1534m BenzS 447w 584w 771m 824m 884w 778m 1150m 1203m 1335m 1560m

Tabla 2.6

Una de las razones por las que podemos ver que hemos obtenido un producto nuevo, es gracias a la desaparición de las bandas correspondientes a **los puentes de acetato**, que aparecían en torno a **los 1575 y 690 cm^{-1} aproximadamente**, con pequeñas variaciones dependiendo del precursor:

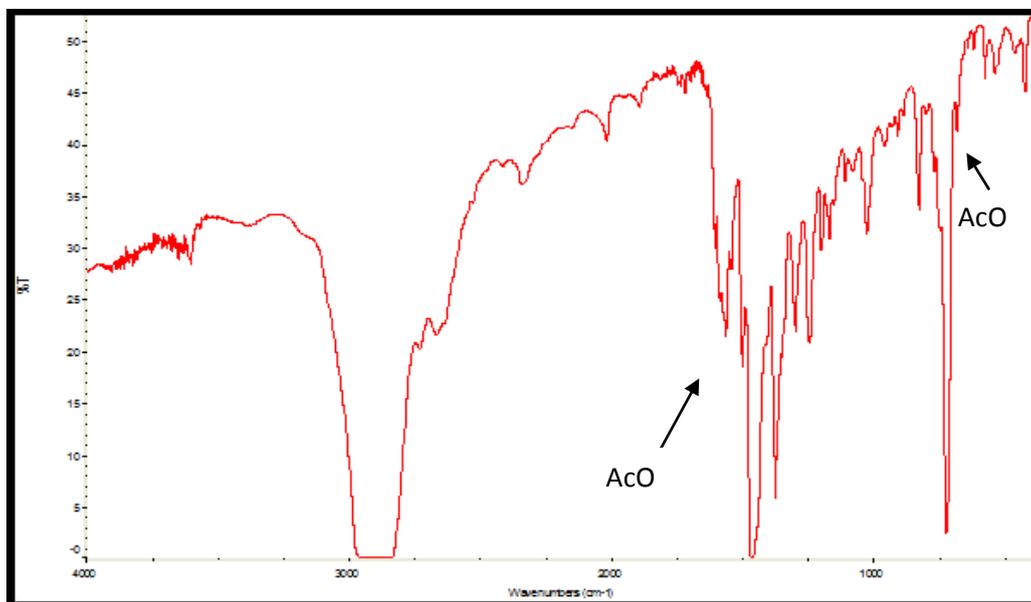


Figura 2.9- Espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$

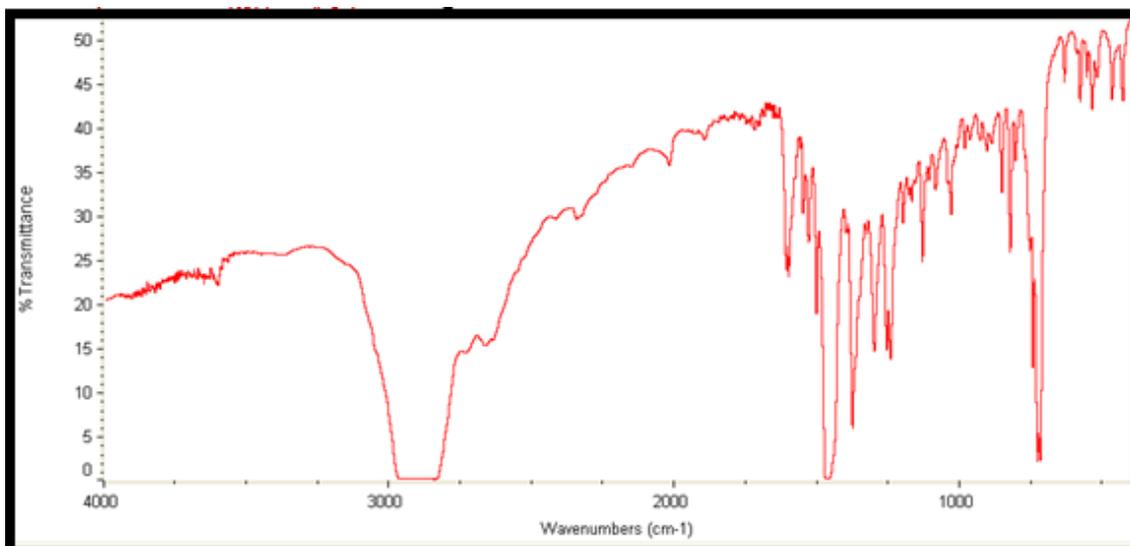


Figura 2.10- Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzNH})]$ (condiciones iniciales)

3.1.3-Espectros de masas

Datos de espectrometría de masas de los compuestos finales		
Compuesto	Fragmento	m/z
1. [Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(BenzNH)]	M ⁺	556,22
	[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374
4. [Pd(C [^] N-CH ₃ O)(BenzNH)]	M ⁺	526,64
	[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344
7. [Pd(bza)(BenzNH)]	M ⁺	496,22
	[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314
8. [Pd(bza)(BenzO)]	M ⁺	497,22
	[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314
9. [Pd(bza)(BenzS)]	M ⁺	513,29
	[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314

Tabla 2.7

Por lo que respecta a la espectrometría de masas, los principales picos que podemos observar corresponden al M⁺ del nuevo producto, lo que nos confirma al igual que lo habían hecho anteriormente las técnicas de infrarrojo y ¹H-RMN, que la reacción ha tenido lugar.

También se observa una pequeña señal con valor de 374, 344 o 314 dependiendo del precursor, debida a picos de recombinación por interacción del nuevo compuesto con el **tampón de fórmico** (ver *Esquema 2.6*)

En el siguiente ejemplo para el producto 7, mostramos estos picos característicos:

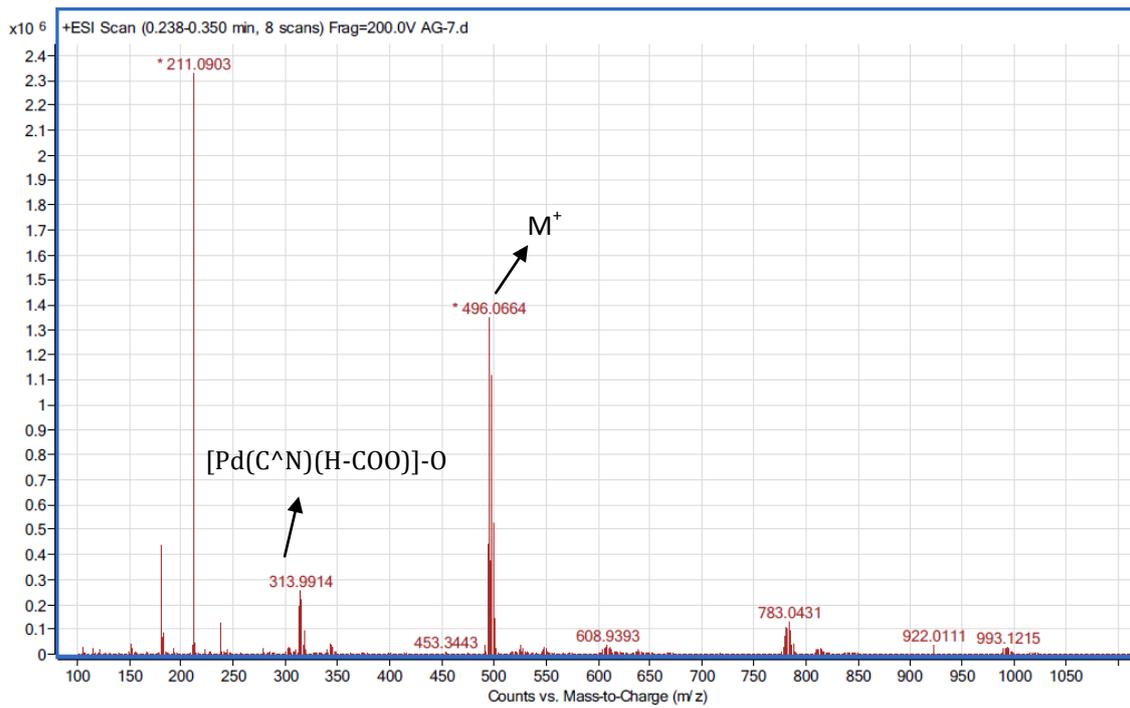


Figura 2.11- Espectro ESI de [Pd(bza)(BenzNH)] (condiciones iniciales)

3.1.4-Difracción de rayos X

La estructura del complejo ortometalado 8 ($[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzO})]$) fue determinada por difracción de rayos X, como mostramos a continuación:

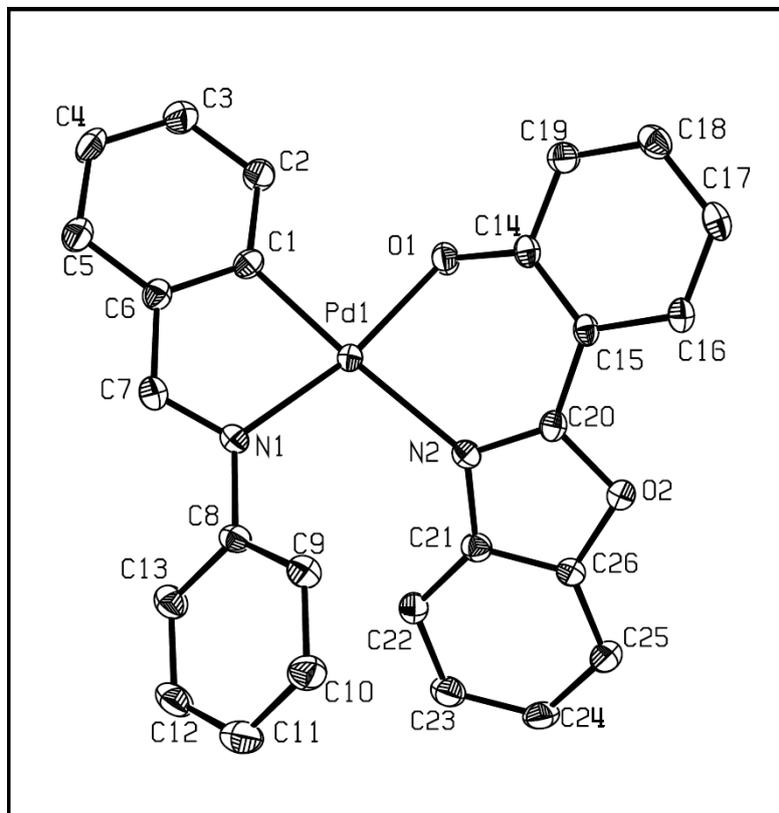


Figura 2.12- Estructura del $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzO})]$

Como se observa en la figura anterior se trata de un monómero. La coordinación alrededor del átomo de paladio es casi plana: $\text{C}(1)\text{-O}(1)\text{-N}(2)\text{-Pd}(1) \rightarrow w_1 = -2.37^\circ$ y $\text{N}(1)\text{-N}(2)\text{-O}(1)\text{-Pd}(1) \rightarrow w_2 = -3.76^\circ$, presentando distorsión tetraédrica⁷.

El ángulo de mordedura $\text{C}(1)\text{-Pd}(1)\text{-N}(1)$ es 80.41° .

El anillo de 5 miembros, $\text{Pd}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(7)\text{-C}(6)\text{-C}(1)$, estudiado por el Método de Clasificación⁷⁰, para $\sigma = 10^\circ$ son 0.4860 E y 0.5140 HC. El anillo de 6 miembros $\text{Pd}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(14)\text{-C}(15)\text{-C}(20)\text{-N}(2)$ resulta ser una estructura SB 0.9823, HC 0.0160 y E 0.0017; deformada 8° .

⁷⁰ 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)	1,971(3)	C(1)-Pd(1)-N(1)	80,41(12)
Pd(1)-N(1)	2,050(3)	C(1)-Pd(1)-N(2)	174,81(11)
Pd(1)-N(2)	2,141(3)	C(1)-Pd(1)-O(1)	89,62(11)
Pd(1)-O(1)	2,007(2)	N(1)-Pd(1)-N(2)	103,90(10)
		N(1)-Pd(1)-O(1)	168,01(10)
		N(2)-Pd(1)-O(1)	86,42(10)

Figura 2.13- Longitudes de enlace y ángulos de [Pd(bza)(BenzO)]

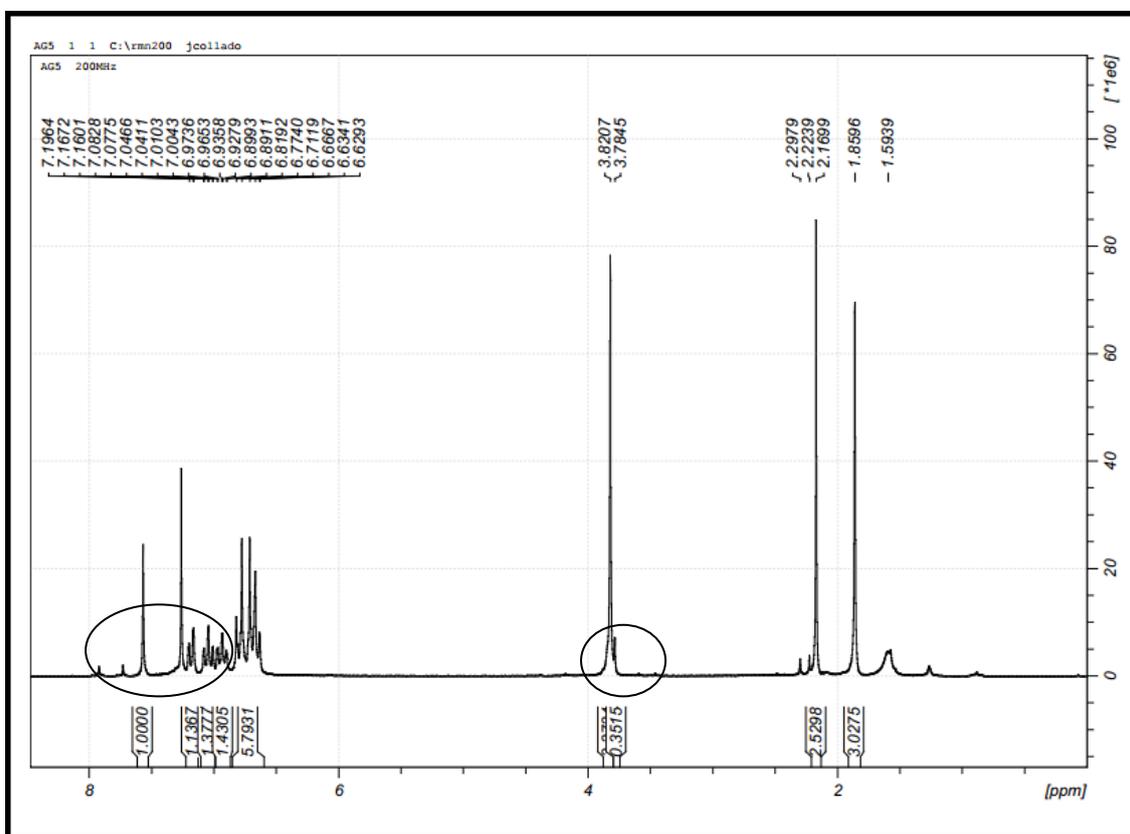
3.2 – Productos que comienzan a aparecer en condiciones extremas

Tras haber realizado la primera tanda de reacciones, vimos que algunas de ellas no habían tenido éxito, ya que se podían observar espectros finales que correspondían a la recuperación del producto de partida. Se decidió entonces probar con unas nuevas condiciones de reacción más extremas. Se aumentaron los tiempos de reacción, el aporte de calor, se añadió reflujo, y se dejaron enfriar en el congelador durante más tiempo. Éstas técnicas se explican con más detalle en la parte experimental. Volviendo a realizar posteriormente los distintos análisis a estos nuevos productos, pudimos observar diferencias bastante notables en la mayoría de los espectros, como iremos explicando a continuación, aunque las especies predominantes siguieron siendo los precursores dinucleares con puentes de acetato.

3.2.1-Espectros ¹H-RMN

Con las nuevas condiciones, no desaparecen los picos característicos del compuesto ortometalado de partida que siguen siendo mayoritarios. Sin embargo,

vemos que han aparecido unos pequeños picos con diferentes valores de *ppm*. que se distinguen especialmente en el caso de las resonancias de los grupos CH=N y de los grupos CH₃O- cuando esto se encuentran presentes en el fragmento ortometalado, lo que nos lleva a pensar que la reacción estaba comenzando a producirse. De esto, podemos deducir que si hubiéramos probado a realizar nuevamente las reacciones en condiciones **aun más extremas**, probablemente hubiéramos obtenido una cantidad de producto final cuantificable y más fácilmente visible. Ilustramos esto con el siguiente ejemplo:



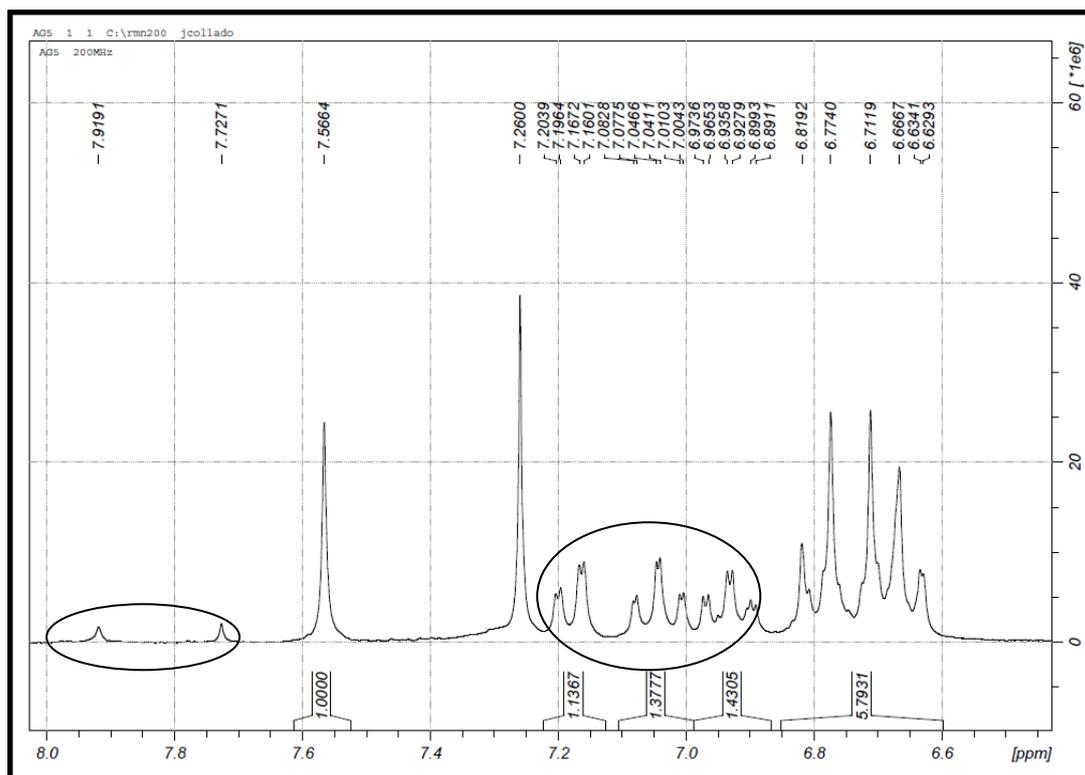


Figura 2.14-Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ y ampliación, con indicios de un nuevo producto en cloroformo (condiciones extremas)

Como podemos ver en la imagen, se siguen observando los picos característicos del puente de acetato (1.8 ppm.), sin embargo, también vemos aparecer unas pequeñas señales que hemos resaltado, que no aparecían en los espectros realizados en las condiciones iniciales. Lo mismo ocurre con el resto de compuestos que no habían reaccionado correctamente en las condiciones ensayadas inicialmente.

3.2.2-Espectros IR

Aunque este método nos proporciona menos información que el ^1H -RMN, también podemos ver algún caso en el que ha desaparecido uno de los picos del puente de acetato, o más bien que aparece en la zona de doble enlace alguna nueva señal característica del benzazol correspondiente:

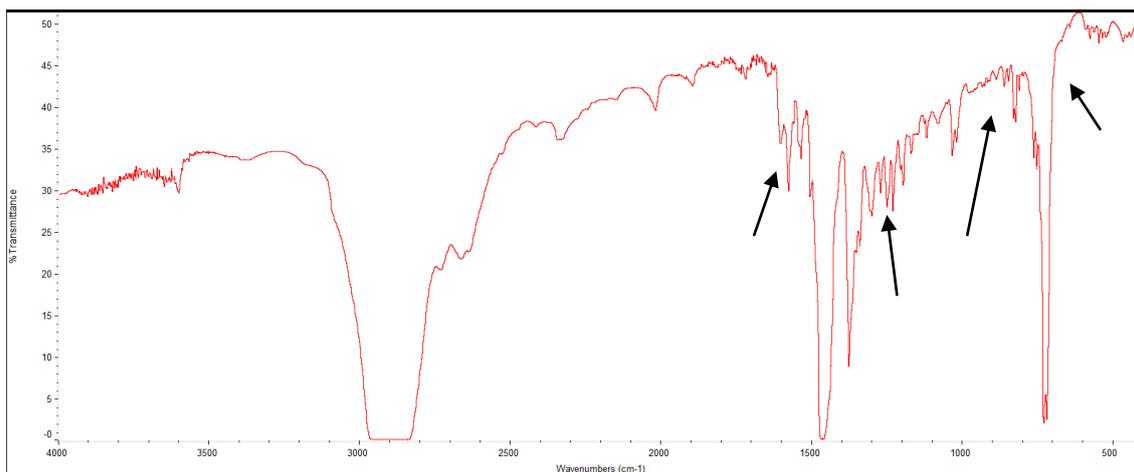


Figura 2.15- Espectro IR de $\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)_2$ con indicios de un nuevo producto (condiciones extremas)

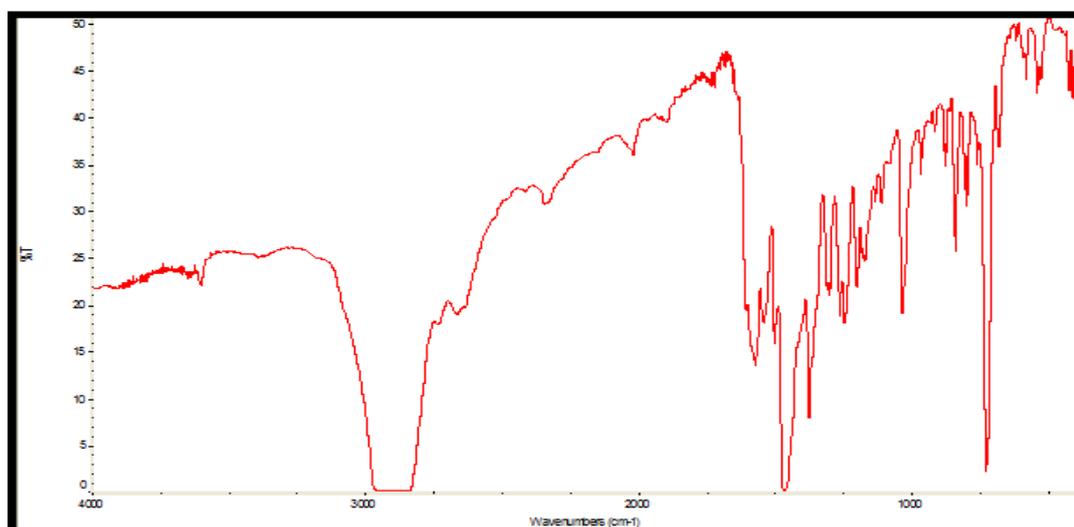


Figura 2.16- Espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)_2]$

Con las flechas hemos señalado en la *Figura 2.15* algunas de las diferencias entre el espectro IR de este producto y el del precursor del que procede.

Este es uno de los ejemplos en los que es más fácil identificar el cambio, ya que ha desaparecido el pico característico del puente de acetato, entre otros.

No podemos asignar con seguridad ninguno de los otros picos, ya que recordemos que ante todo, lo que aparece es precursor ortometalado de paladio, y tan sólo pequeñas trazas de un nuevo producto. Sin embargo, comparando las *Figuras 2.15* y *2.16*, las diferencias si son fácilmente visibles.

3.2.3-Espectros de masas

En estos espectros, aunque no hemos podido observar el M^+ tan claramente como en los correspondientes a los complejos 1,4,7, 8 y 9, si que hemos visto pequeños picos con este valor, lo que indica que complejo ortometalado final estaba comenzando a aparecer, tal y como hemos explicado en la parte del $^1\text{H-RMN}$.

Datos de espectrometría de masas de los compuestos finales		
Compuesto	Fragmento	m/z
2. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{BenzO})]$	M^+	557,22
	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{H-COO})]\text{-O}$	374
3. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-CH}_3\text{O})(\text{BenzS})]$	M^+	573,51
	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{H-COO})]\text{-O}$	374
5. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-CH}_3\text{O})(\text{BenzO})]$	M^+	527,64
	$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{H-COO})]\text{-O}$	314
6. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-CH}_3\text{O})(\text{BenzS})]$	$M^+ + \text{Na}^+$	566
	$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{H-COO})]\text{-O}$	314

Tabla 2.8

A continuación, mostramos algunos de estos ejemplos, señalando los picos que aparecen en la tabla:

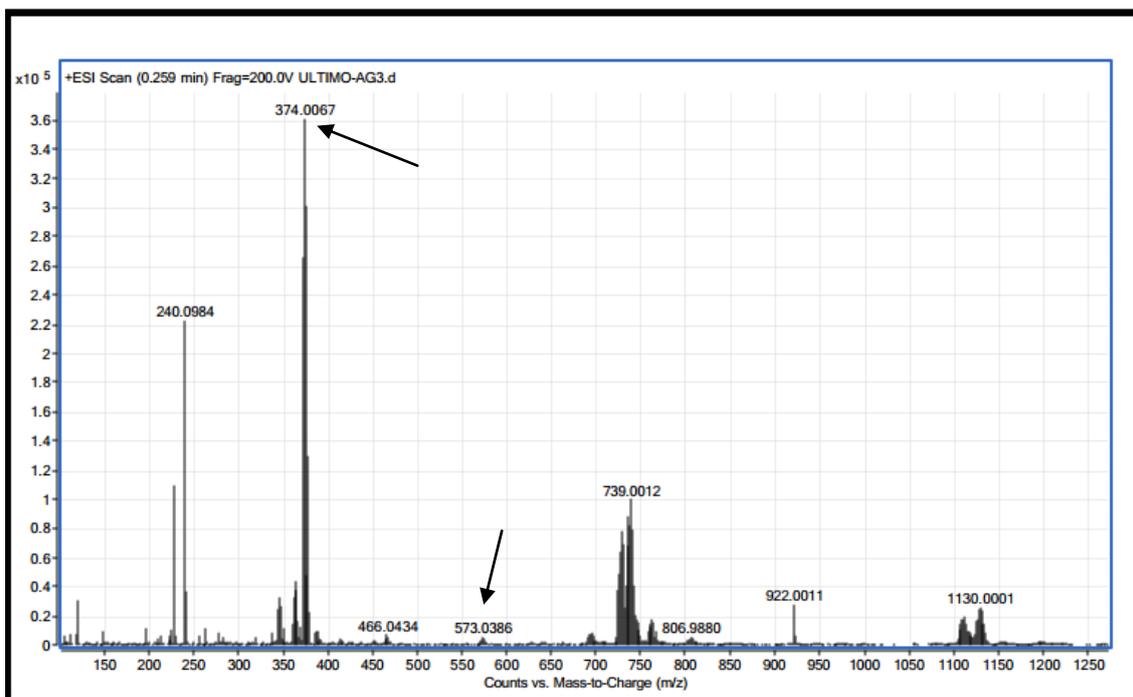


Figura 2.17- Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ con “fragmentos” de un nuevo producto (condiciones extremas)

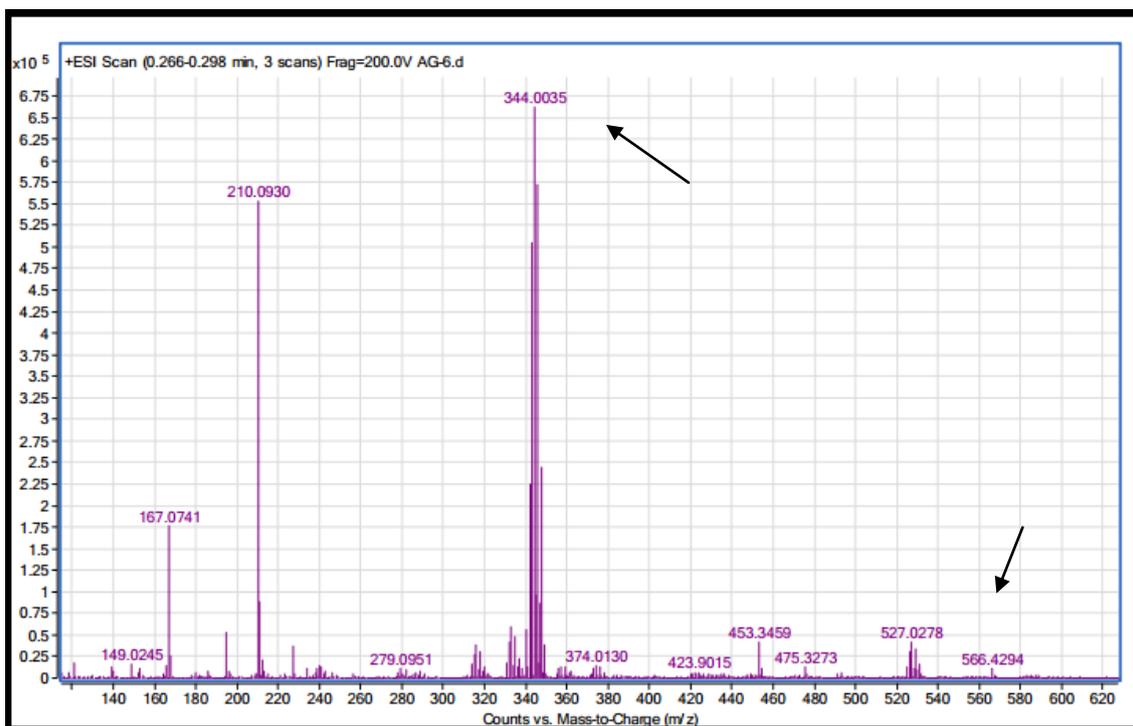


Figura 2.18- Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ con “fragmentos” de un nuevo producto (condiciones extremas)

CAPÍTULO 3

--- PARTE EXPERIMENTAL ---

1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

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.

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.

1.3. Espectrometría de masas

Los análisis de ESI-MS-Accuratemass 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.

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.

2 PREPARACIÓN DE BASES DE SCHIFF

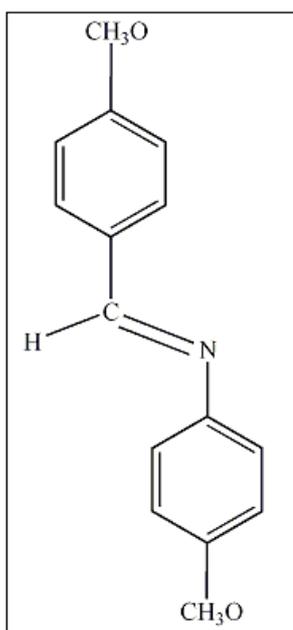
De las bases de Schiff que mostramos a continuación, solo vamos a utilizar las tres primeras para preparar nuestros precursores ortometalados, sin embargo, todas ellas han sido sintetizadas en laboratorio para otro tipo de aplicaciones posteriores.

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 recrystalizó. El proceso de recrystalización 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:

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

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

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

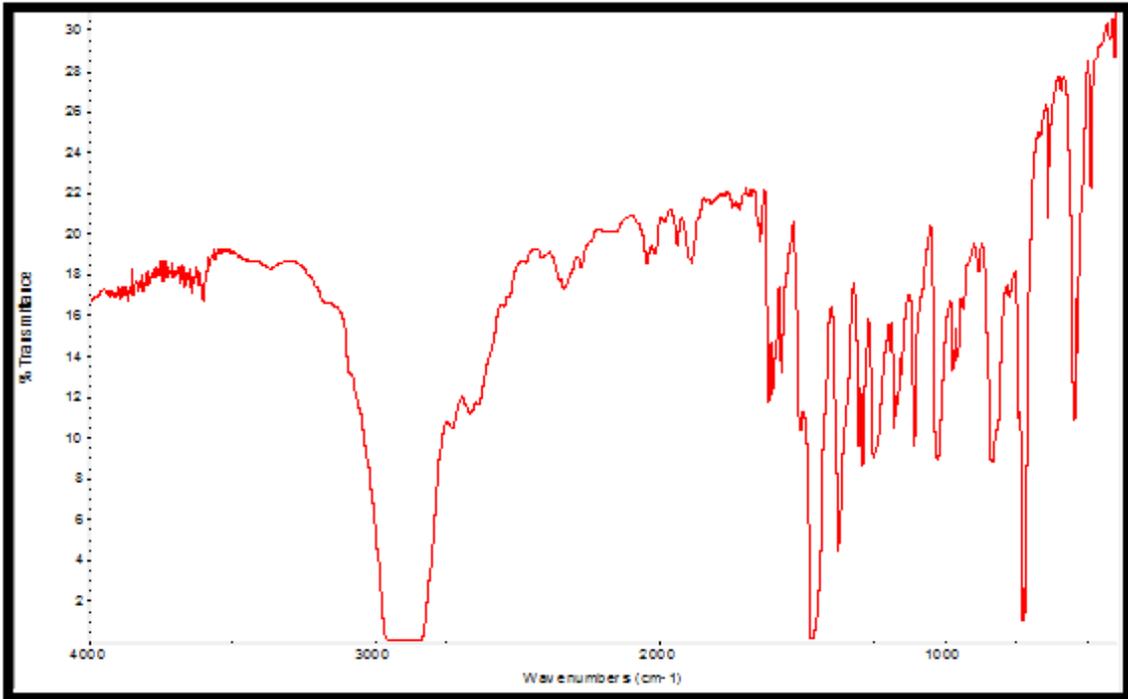
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm⁻¹):

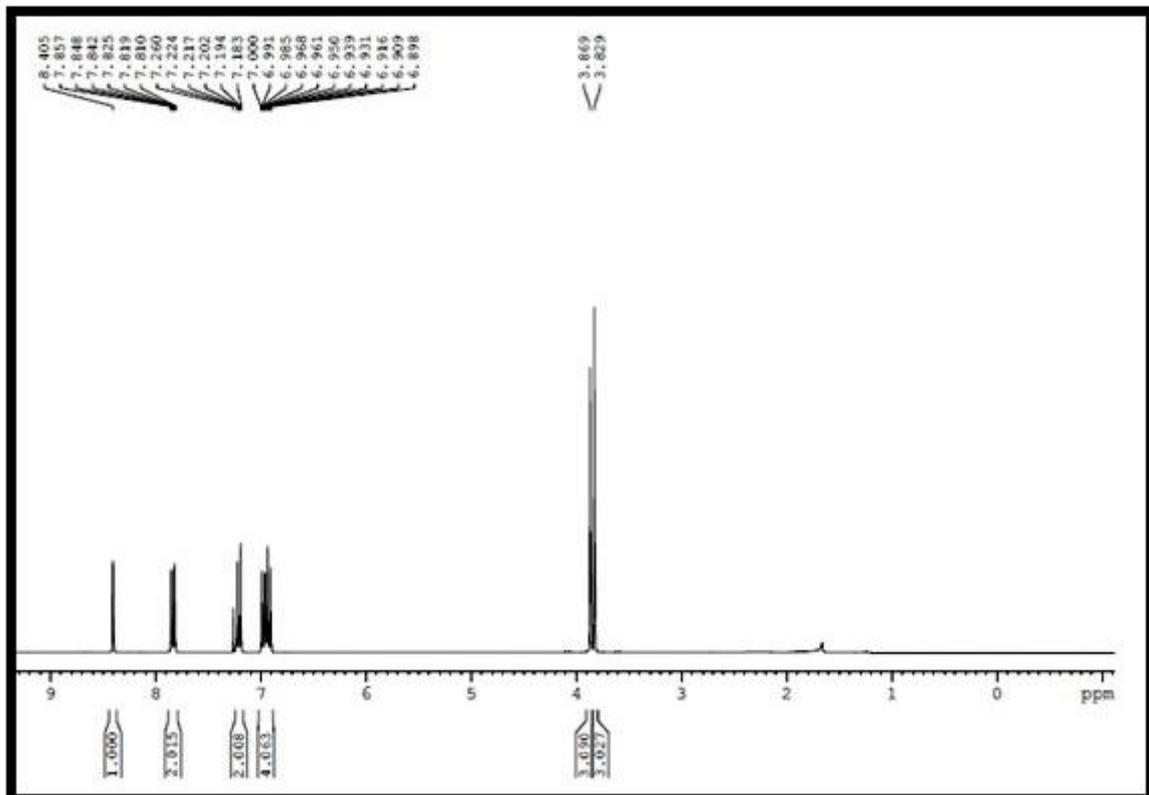
1625 m	1604 m	1579 m	1509 m
1308 m	1290 s	1250 s	1183 m
1113 m	1027 s	970 m	842 s
634 m	552 s	497 m	

- R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(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)



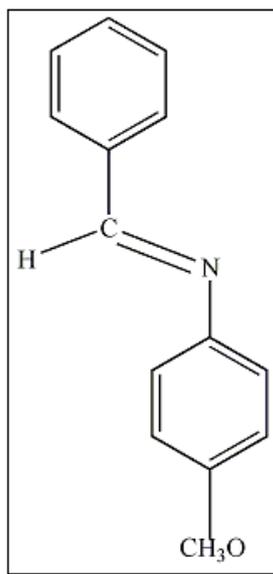
Espectro IR de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)



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

2.2. Preparación de N-benciliden-p-anisidina

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad del benzaldehído es de 1.04 g/m³ y el PM=106, utilizaremos 1.04 g de benzaldehído y 1.204g de p-anisidina.



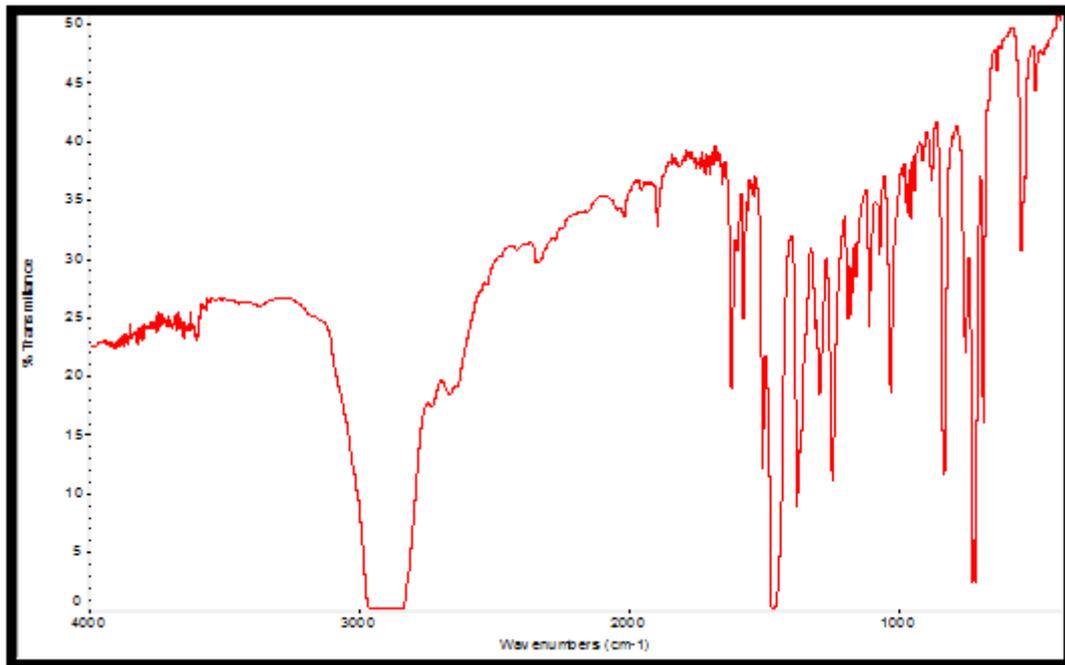
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm⁻¹):

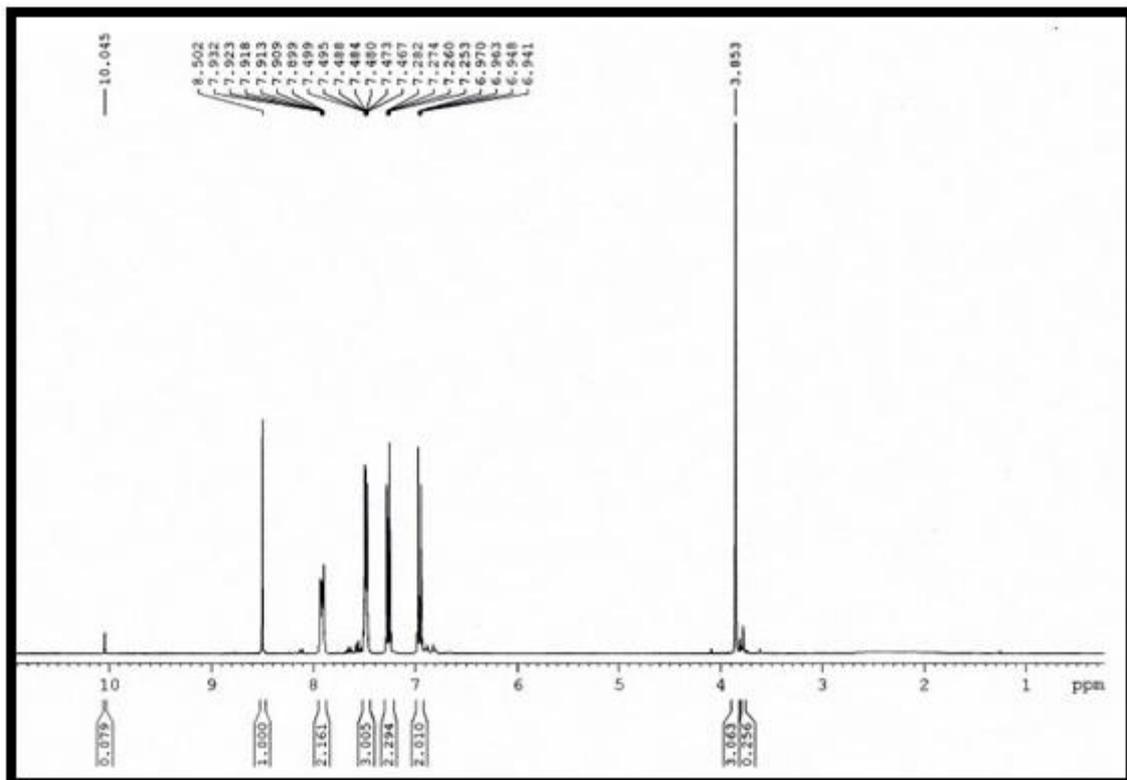
1607 s; 1580 m; 1515 s; 1296 m
 1250 s; 1180 m; 1110 m; 1037 s
 841 s; 762 m; 552 s; 497 m

- R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(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 ₃ O



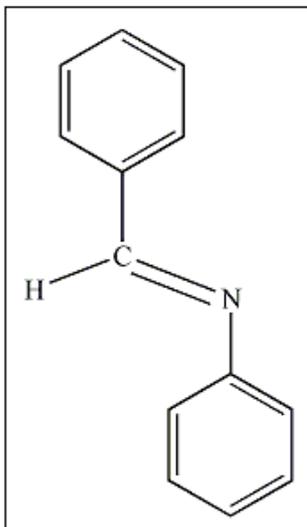
Espectro IR de N-benciliden-p-anisidina



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

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:

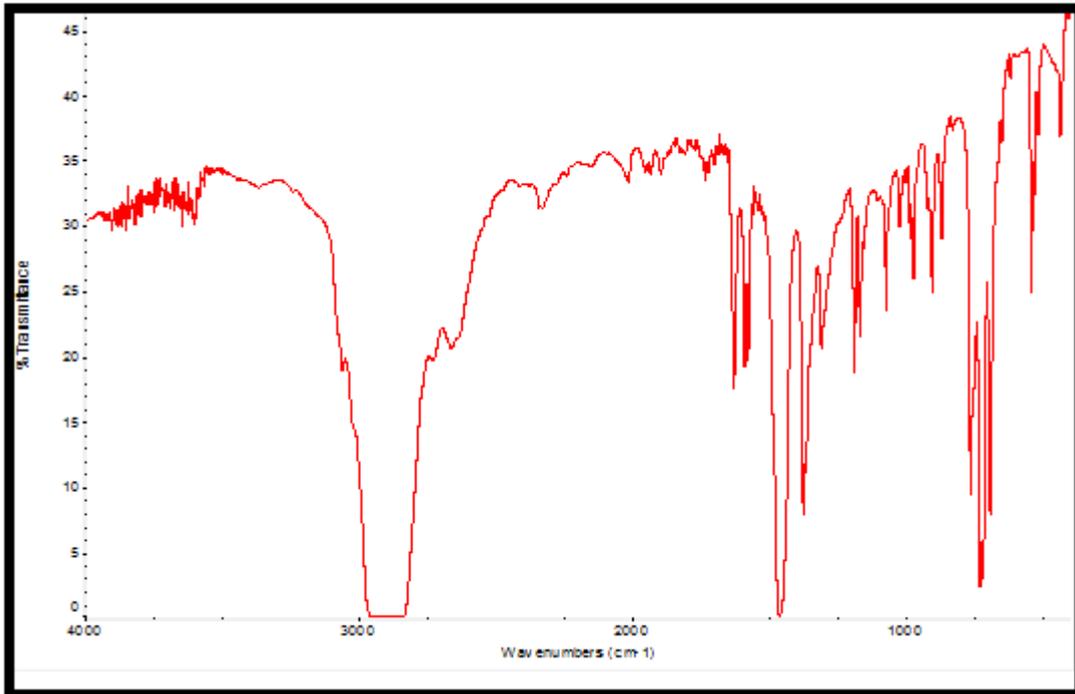
- IR (cm⁻¹):

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

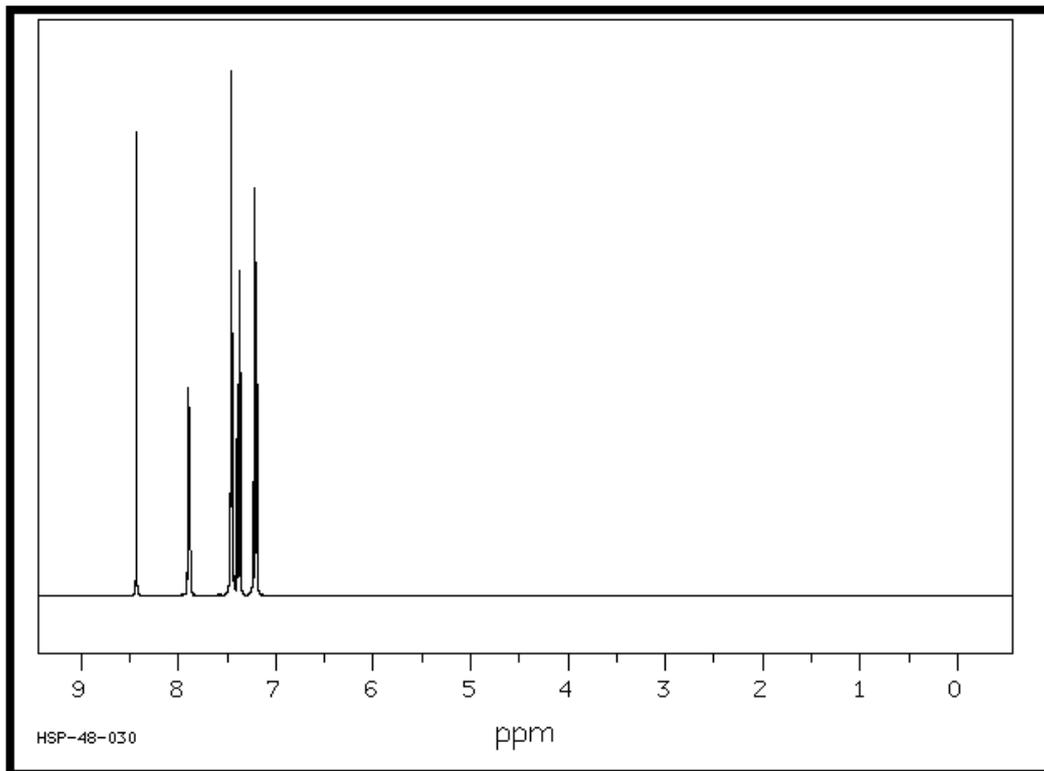
- R.M.N. en cloroformo:

¹H δ(SiMe₄)

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)



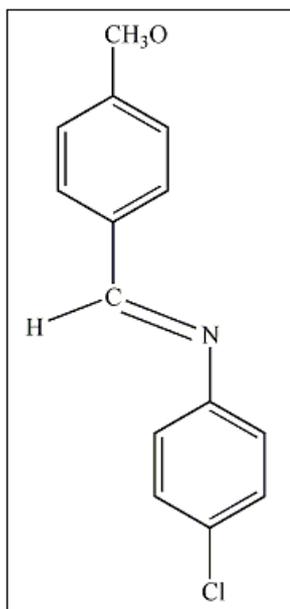
Espectro IR de N-bencilidenanilina



Espectro ¹H-RMN de N-bencilidenanilina

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/cm³ y el PM=136, utilizaremos 1.119 g de p-anisaldehído y 1.050 g de cloroanilina.



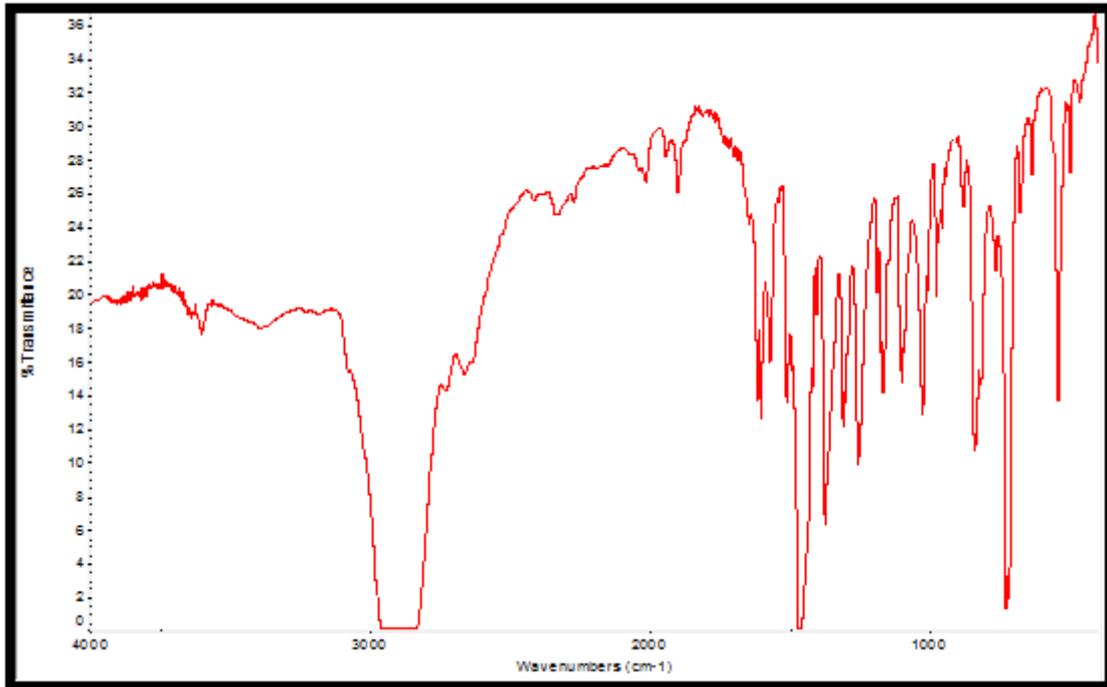
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm⁻¹):

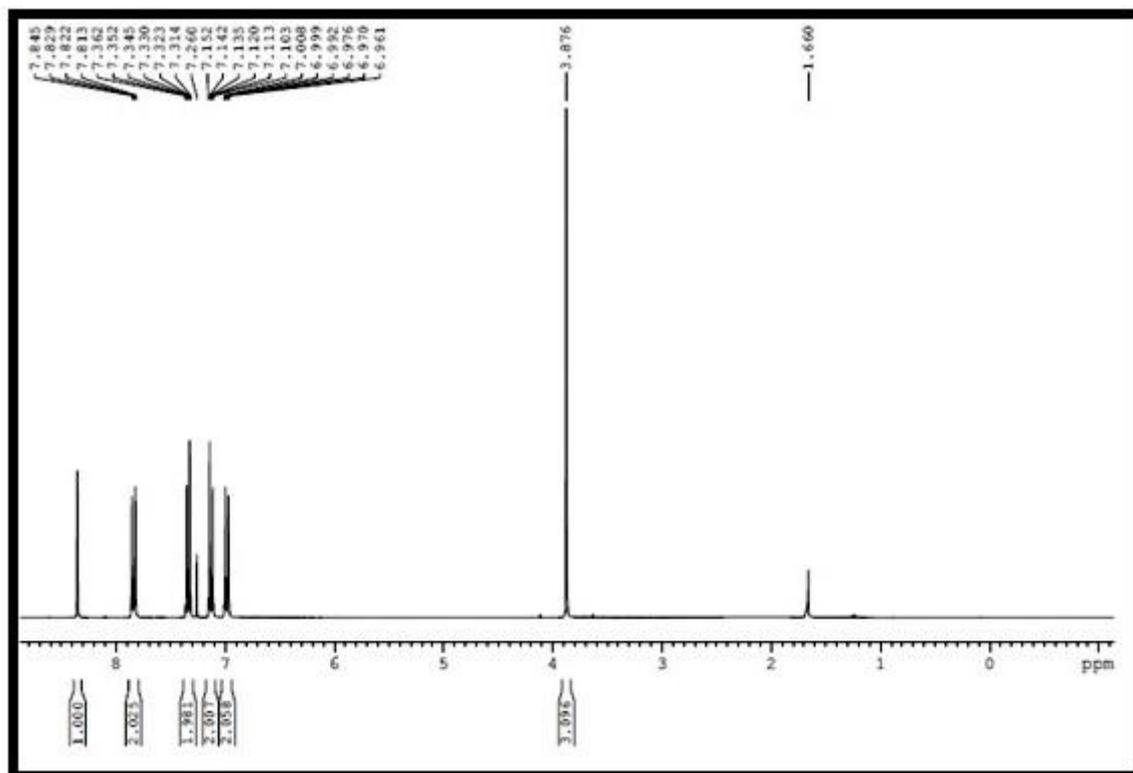
1604 m; 1579 m; 1512 m; 1320 m
1259 s; 1168 m; 1101 m; 1027 s
985 m; 842 s; 549 s

- R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(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)

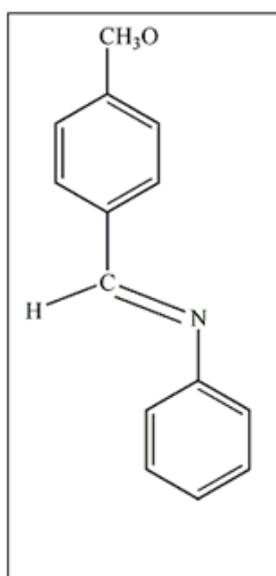


Espectro ¹H-RMN de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)

2.5. Preparación de N-4metoxibencilidenanilina

Del mismo modo que anteriormente, sabiendo que la densidad del p-anisaldehído es de 1.119 g/cm³ y el PM=136, utilizaremos 1.119 g de p-anisaldehído y 0.765 g de anilina.

Para la purificación de este compuesto utilizamos *nitrato de níquel*⁷¹ para que la reacción precipitara, obteniendo sólido al recrystalizar en etanol. Para quitar el aditivo de color al tratar con este compuesto, 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

⁷¹D. Shrikrishna , V. Dinesh, A. Satish and P. Rajendra *Int. J. Chem. Sci.: 10(4), 2012, 1837-1843

- R.M.N. en cloroformo:

^1H δ (SiMe₄)

8.39 (s, 1H, N=CH)

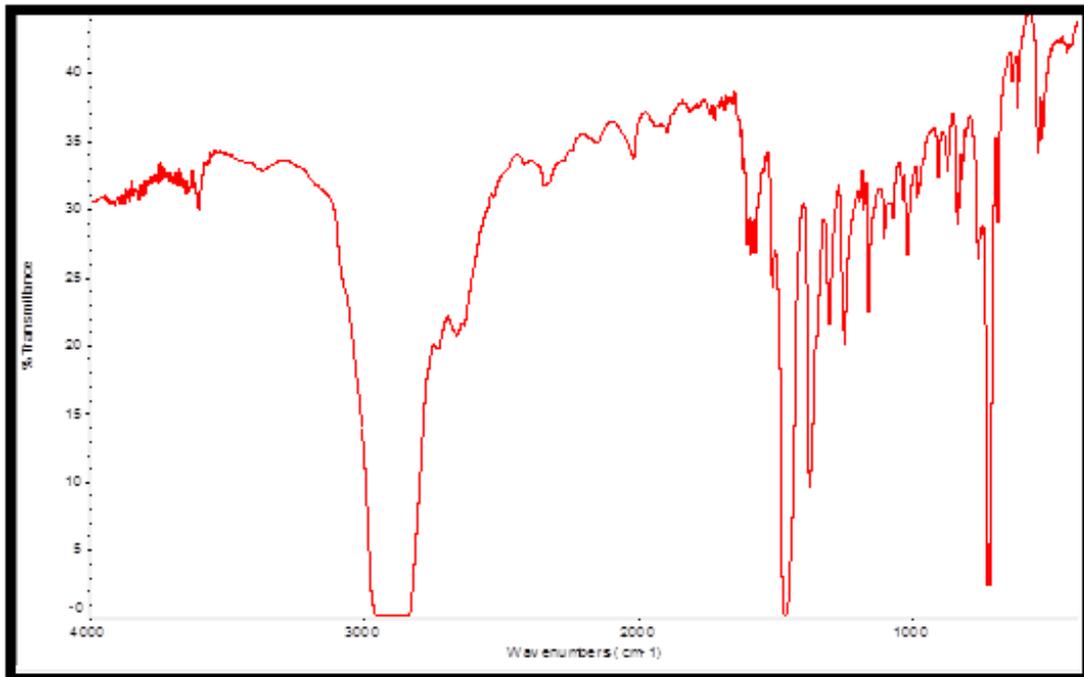
7.86 (m, 2H)

7.38 (m, 2H)

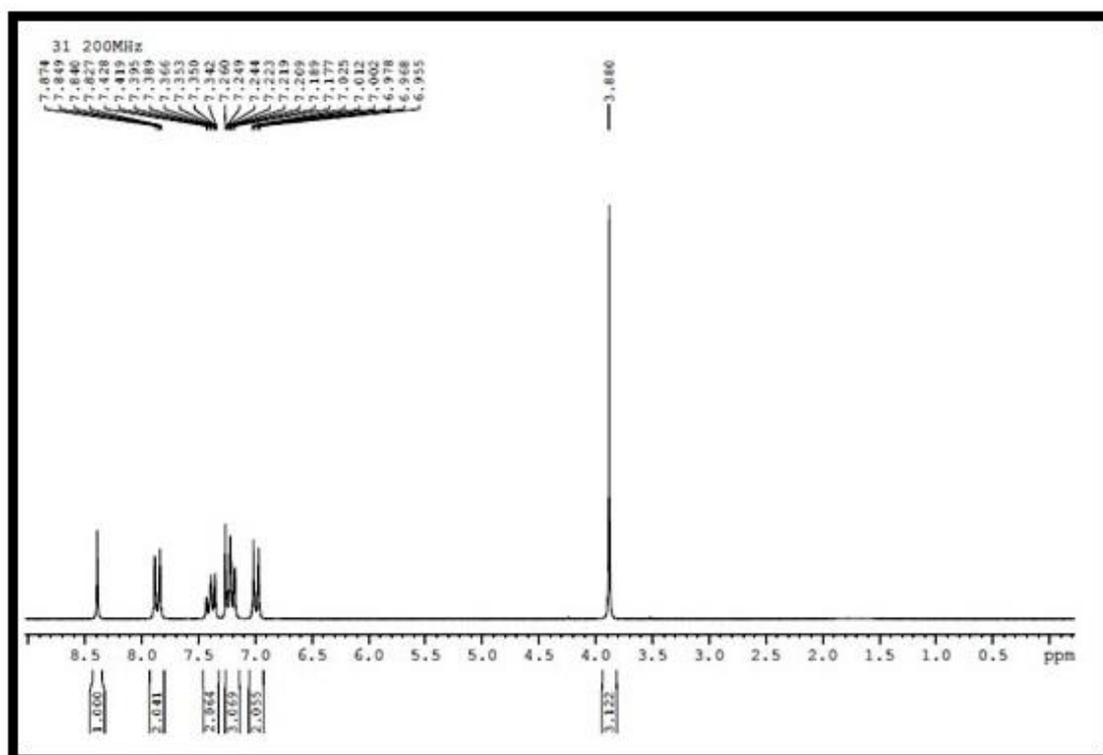
7.21 (m, 3H)

6.99 (m, 2H)

3.88 (s, 3H, CH₃O)



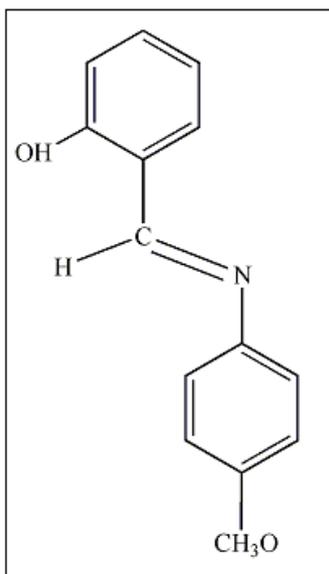
Espectro IR de N-4metoxibencilidenanilina



Espectro ^1H -RMN de N-4metoxibencilidenanilina

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}):

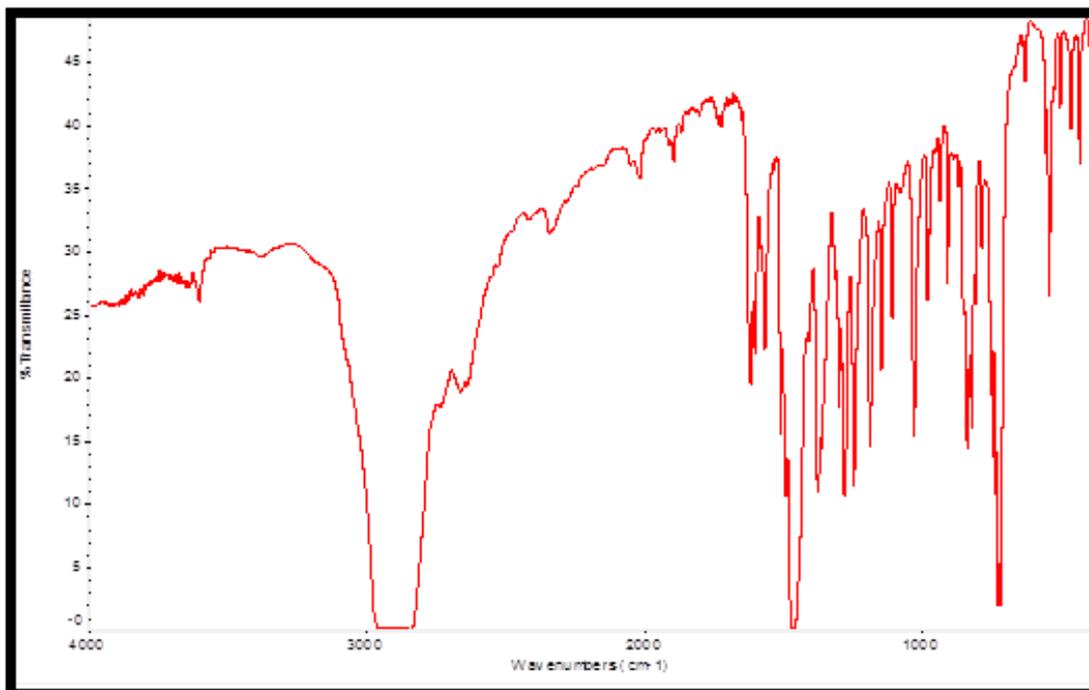
1619 s; 1576 m; 1280 s; 1247 s

1192 s ; 1152 m; 1113 m; 1034 s

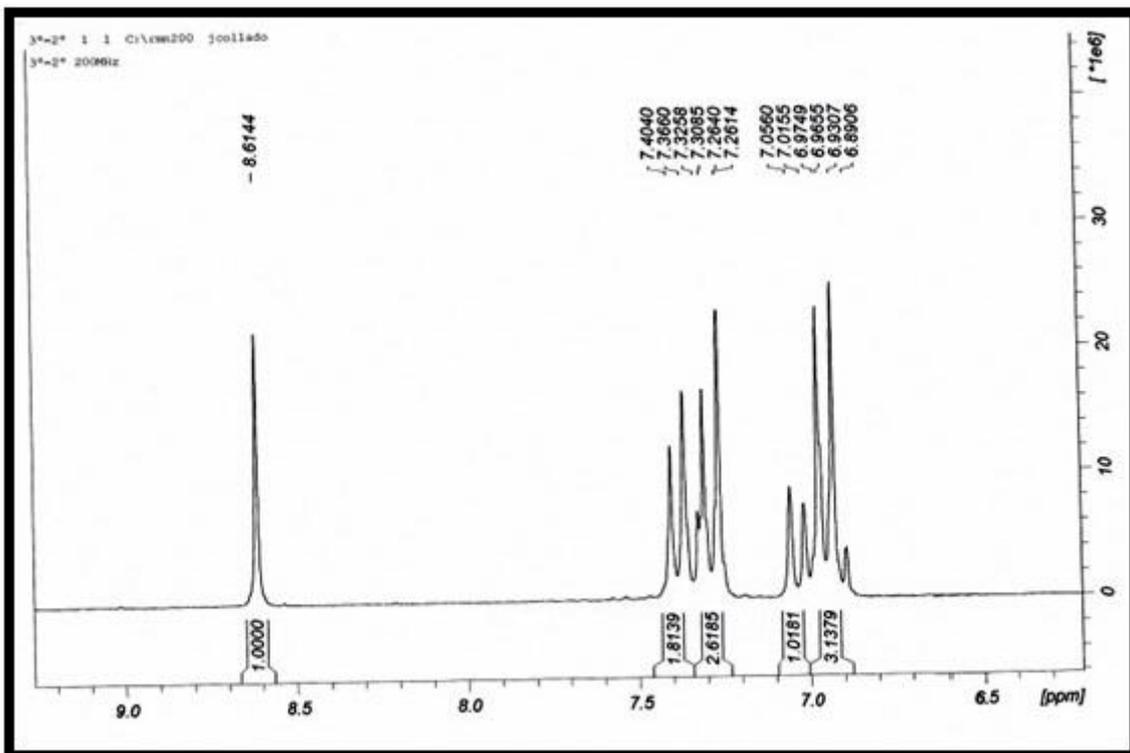
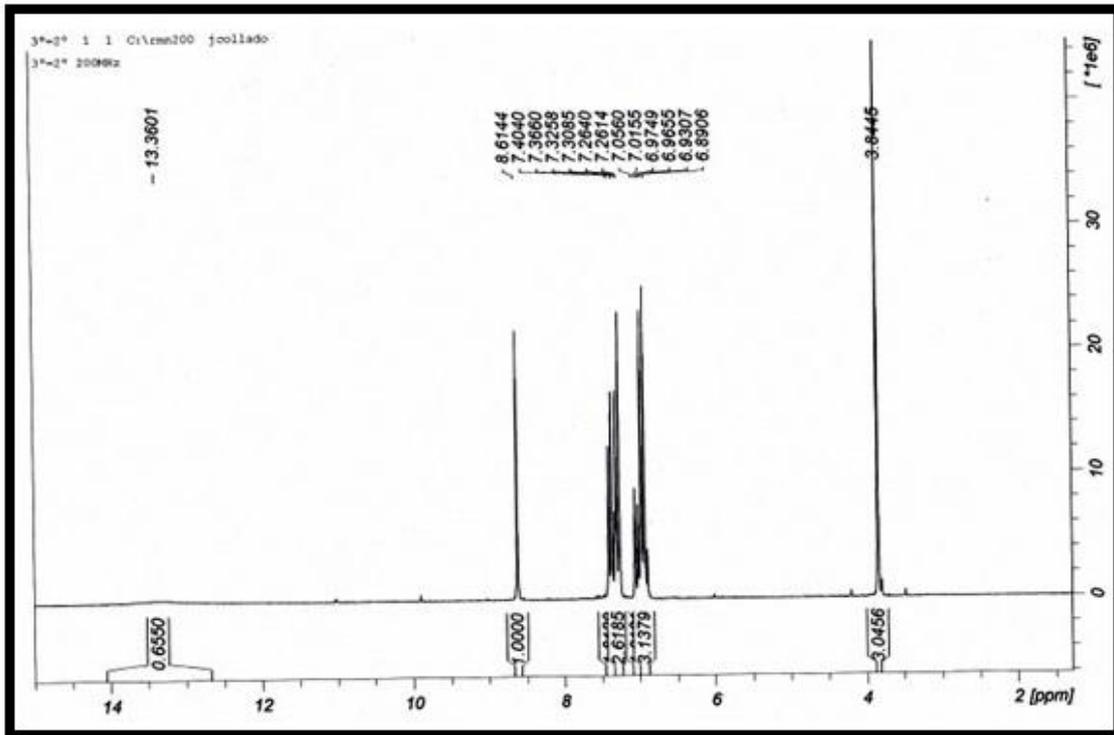
985 m; 912 m; 845 s; 549 s; 439 m

- 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



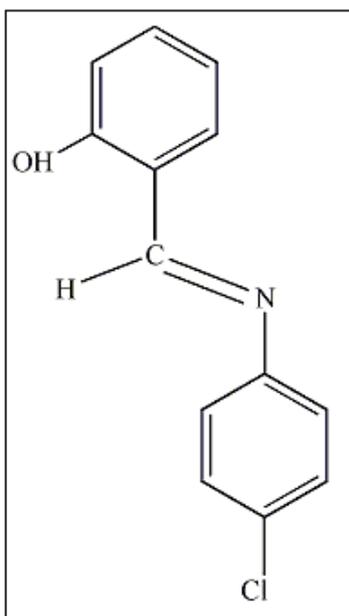
Espectro IR de N-saliciliden-p-anisidina



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

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/cm³ y el 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

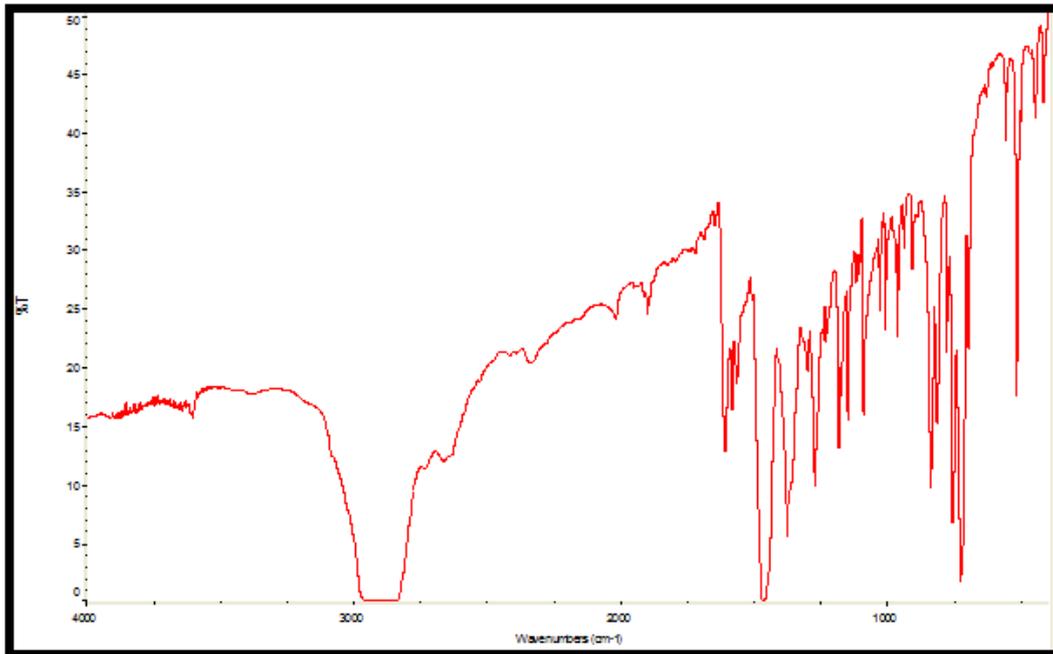
960 m; 845 s; 760 s; 695 m

564 m; 518 s; 448 m; 421 m

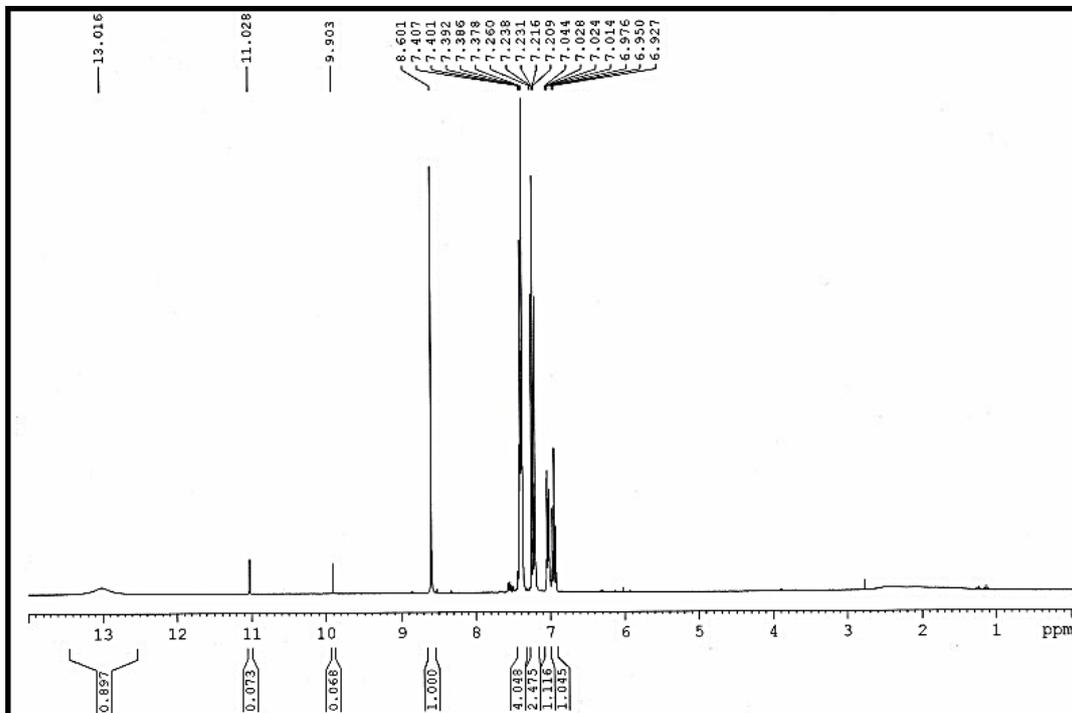
- R.M.N. en cloroformo:

¹H δ(SiMe₄)

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



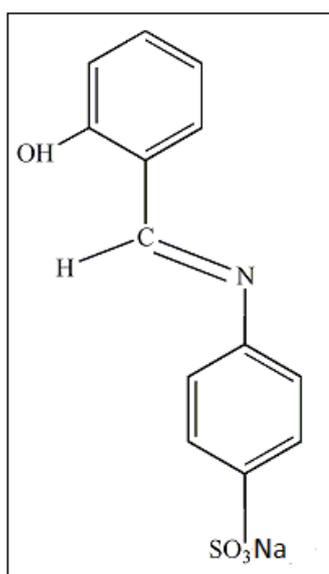
Espectro IR de N-saliciliden(4-cloroanilina)



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

2.8. Preparación de N-saliciliden-4-sulfonatoanilina

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 recrystalizó 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:

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

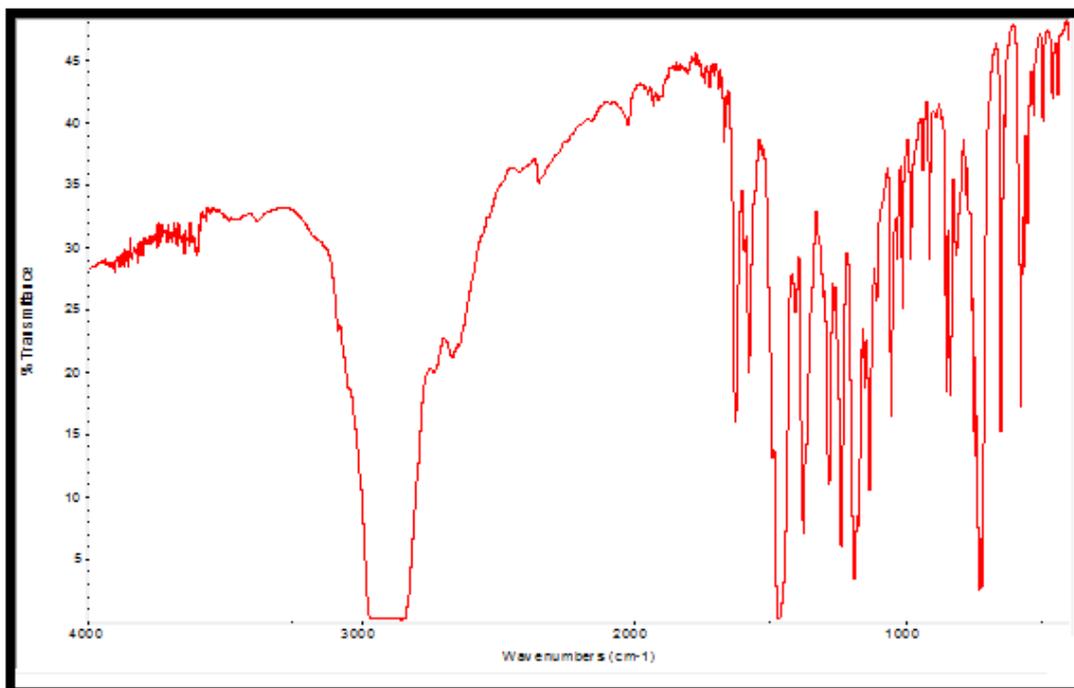
11.01 (s, 1H, OH)

9.90 (s, 1H, CH=N)

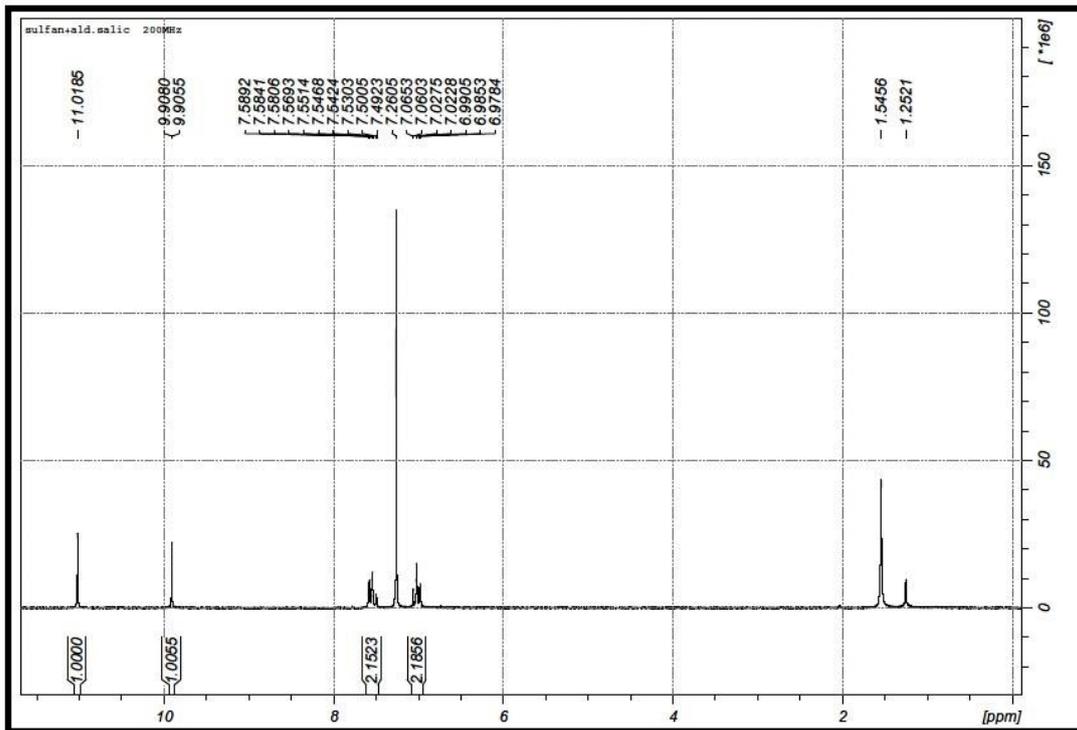
7.54 (m, 3H)

7.26 (m, 2H)

7.02 m, 3H)



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



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

3 PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES

En primer lugar, pondremos a calentar un recipiente con aceite a una temperatura de 50°C, que mediremos con ayuda de un termómetro. Por otro lado, mediremos 15ml de ácido acético y los vertemos en un matraz esférico de dos bocas, donde echamos además **0,5 gramos de Pd(AcO)₂**, y la cantidad correspondiente de la base de Schiff que vayamos a utilizar en cada caso (3 diferentes). Hemos de tener en cuenta que la relación estequiométrica del compuesto de paladio con el ligando es de **1:2**. Una vez hemos vertido todo en el matraz, le ponemos un núcleo de agitación y lo introducimos en el baño de aceite, donde se le deja **reaccionar durante 14 horas**. Posteriormente, enfriamos el matraz en el congelador media hora y lo filtramos a vacío con una capa de Celita. Se obtiene un precipitado amarillo con trazas grises (*) en la parte superior y un filtrado de color marrón de ácido acético. Una vez llegados a éste punto, **trataremos las dos fracciones del producto por separado**.

A la segunda fracción (líquido marrón oscuro que nos queda en la parte de abajo) la llevaremos al rotavapor, y concentramos hasta que nos quede muy poca cantidad en la base del matraz. Entonces, le añadiremos agua destilada (nos aparece un precipitado amarillo yema con trazas oscuras) y le metemos dos núcleos de agitación. Lo dejaremos durante unas cuantas horas en agitación vigorosa, hasta que se haya roto todo el sólido que hubiera quedado pegado en las paredes y nos quede una masa pastosa más o menos homogénea (método de optimización).

Finalmente, filtramos esto a vacío, lavamos con éter etílico y obtenemos el **producto final** en forma de polvo amarillo (**2ª fracción**)

Con respecto a la otra fracción, para eliminar las trazas grises del precipitado lo lavaremos con diclorometano, de modo que la parte gris (paladio metálico) quedará en la placa y una disolución amarilla de diclorometano pasará hacia abajo. Concentramos y añadiremos una cierta cantidad de hexano hasta la aparición de un precipitado que volveremos a filtrar a vacío, de modo que nos quede también

una cierta cantidad de **producto final** en forma de polvo amarillo(**) (**1ª fracción**)

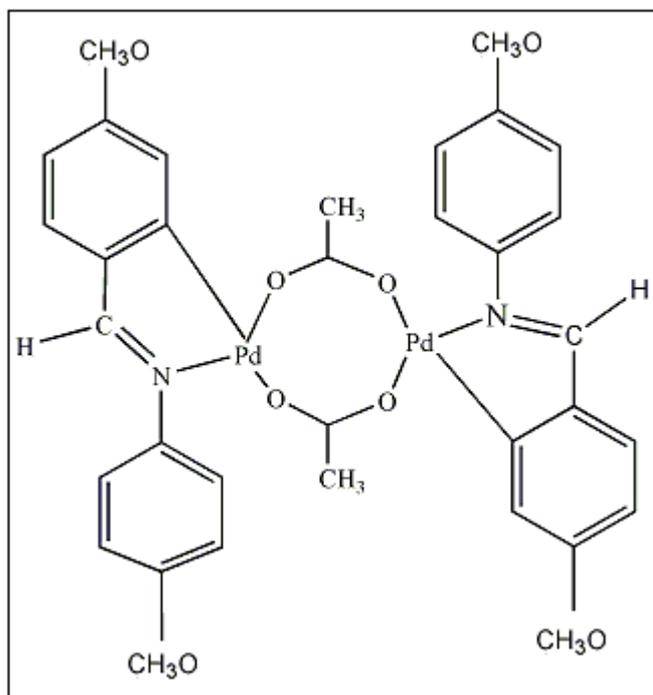
(*) No siempre aparecen estas trazas grises, sólo en el caso del tercer precursor (Bza)

(**) Generalmente, la cantidad obtenida en la primera fracción es muy pequeña o nula, a excepción de algunos casos de fabricación del tercer precursor (Bza) en los que la mayoría del producto ha sido obtenido de ésta y con mayor facilidad. Para el resto de precursores, hemos obtenido la mayor cantidad a partir de la fracción concentrada en el rotavapor.

Como método alternativo de elevado rendimiento (funciona muy bien con BZA), mantuvimos la reacción en ácido acético entre 0,5 gramos de Pd(AcO)₂, y la cantidad correspondiente de la base de Schiff a reflujo (100-120°C) durante 2-3 horas. Se filtra en caliente sobre celita y se lava la misma con 5 ml de ácido acético para arrastrar cualquier resto amarillo en la misma y dejar sobre la celita la cantidad variable de residuo negro que pueda aparecer. A continuación se concentra en rotavapor hasta un volumen de 2-3 ml. Se dejó enfriar y se añadió una capa de éter etílico sobre el crudo. Tras 24 horas en el frigorífico, los cristales anaranjados formados se filtraron a vacío y se secaron al aire.

3.1. Primer precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$

Obtenido con el proceso explicado al principio de este apartado:



- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	70 %

- IR (cm⁻¹):

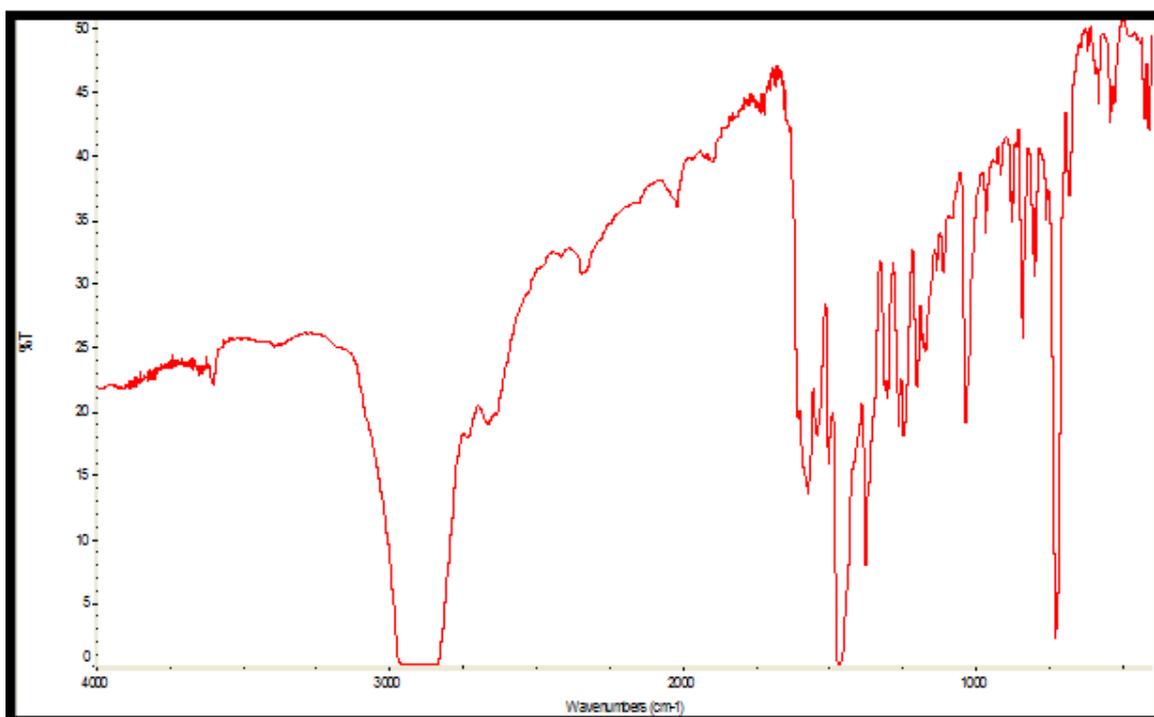
C[^]N	1548	1505
CH₃COO	1575	684
sustitución -para	1034	839

- R.M.N. en cloroformo:

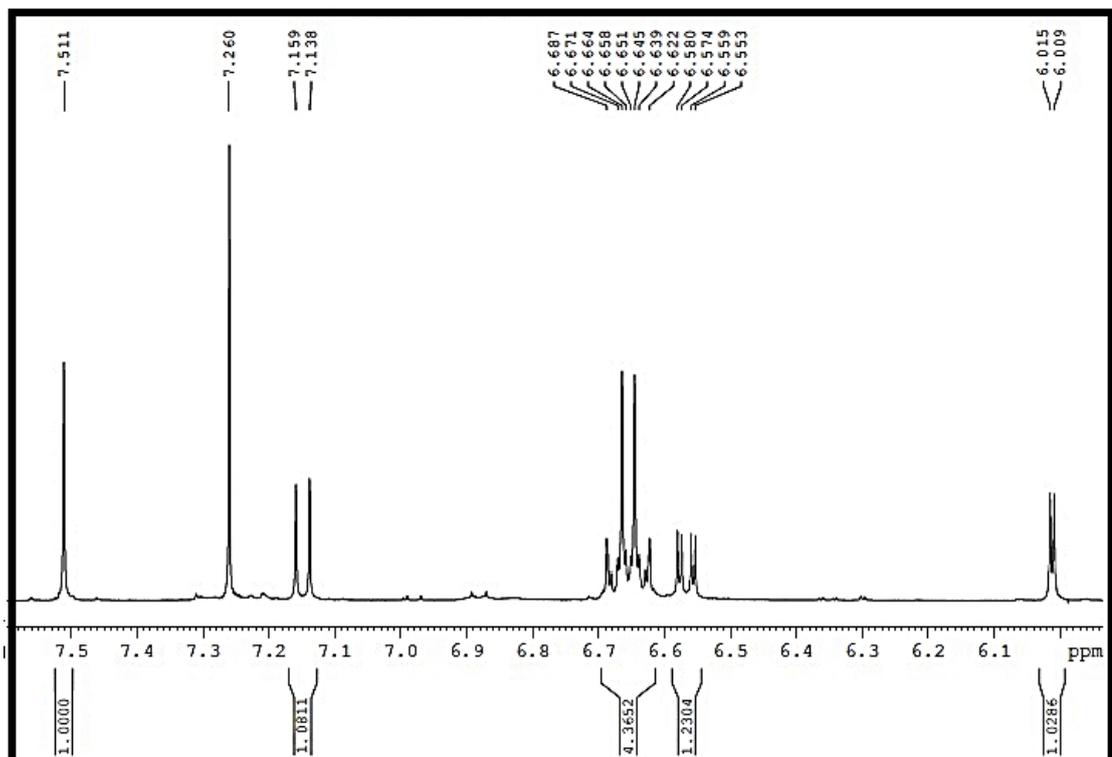
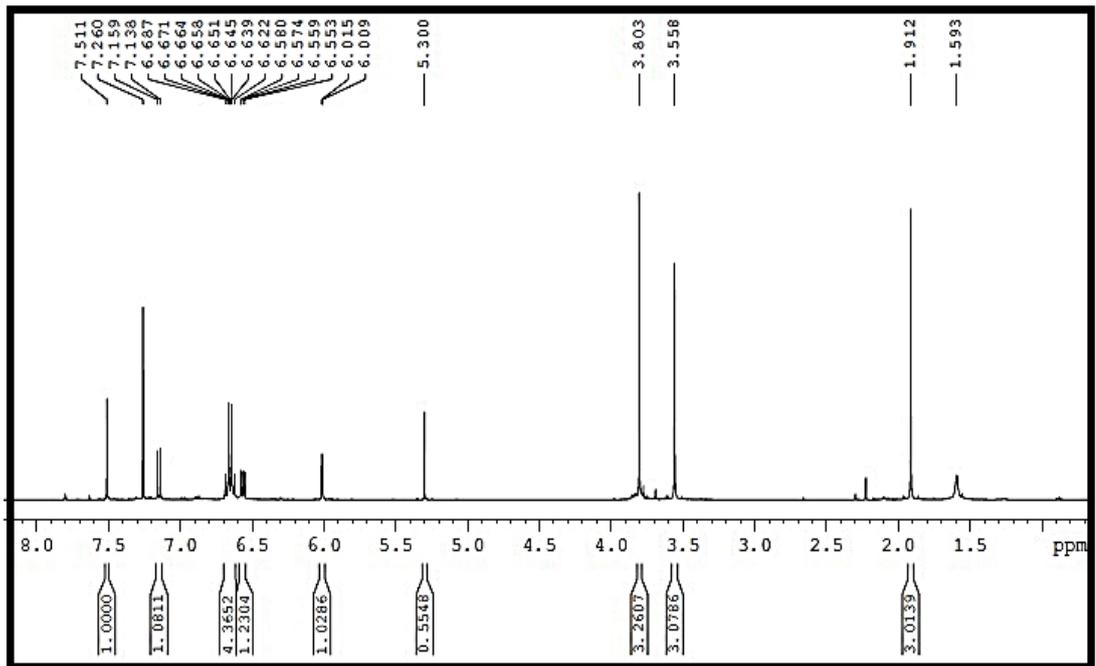
RMN - ^1H δ (SiMe_4)			
7.51	s	2H	N=CH
7.14	d	2H	$2\text{H}^6 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=8.4$ Hz
6.65	m	8H	arom
6.56	dd	2H	$\text{H}^5 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=8.4$ Hz $J^*=2.4$ Hz
6.00	d	2H	$\text{H}^3 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=2.4$ Hz
3.80	s	6H	CH_3O
3.55	s	6H	CH_3O
1.91	s	6H	CH_3COO

- ESI: PM= 810.8

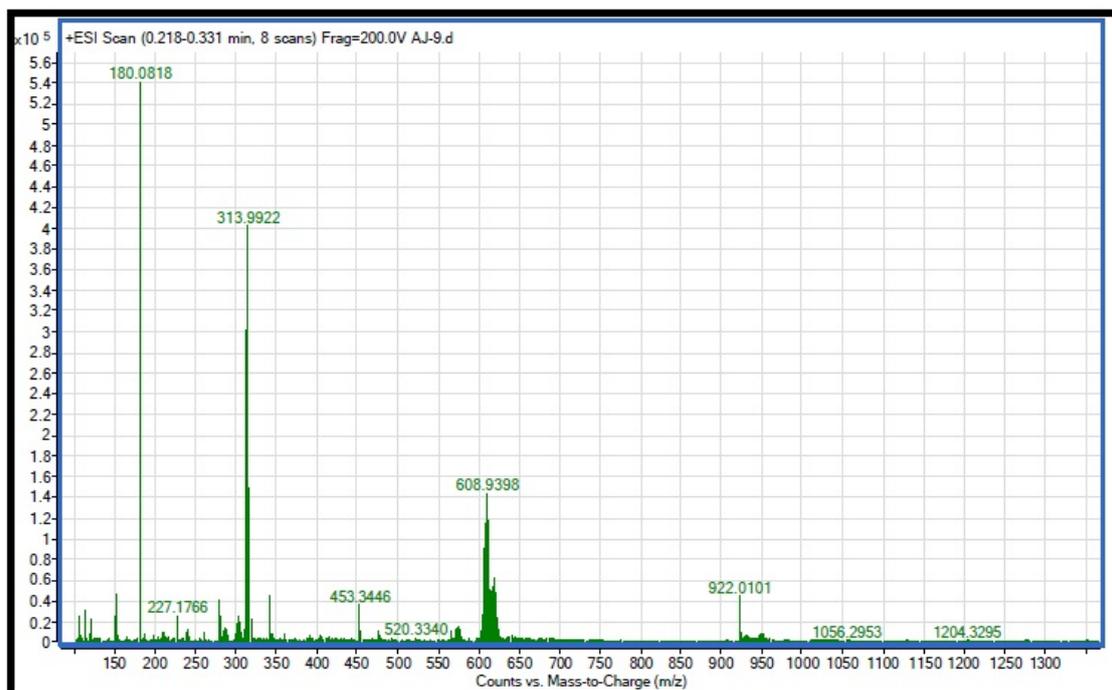
Fragmento	m/z
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-HCOO})]_2$	739
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{H-COO})]_2\text{-O}$	374



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



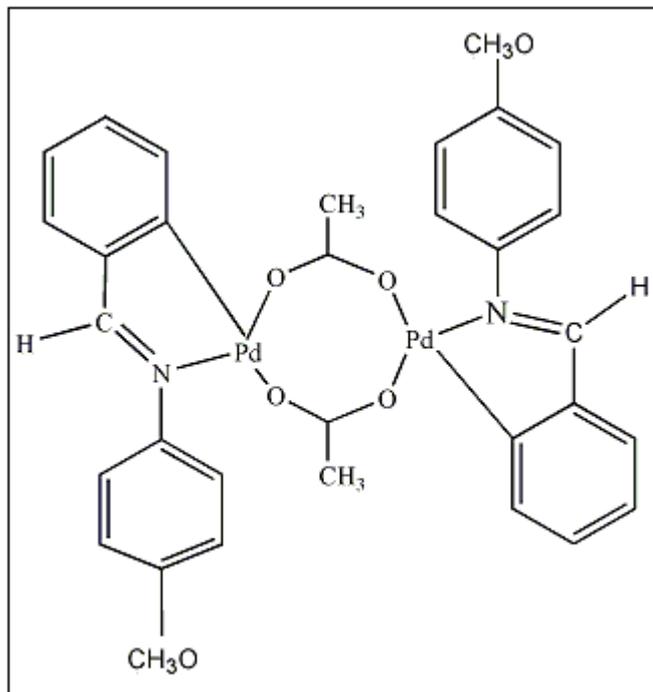
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$



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

3.2. Segundo precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$

Obtenido con el proceso explicado al principio de este apartado:



- 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}

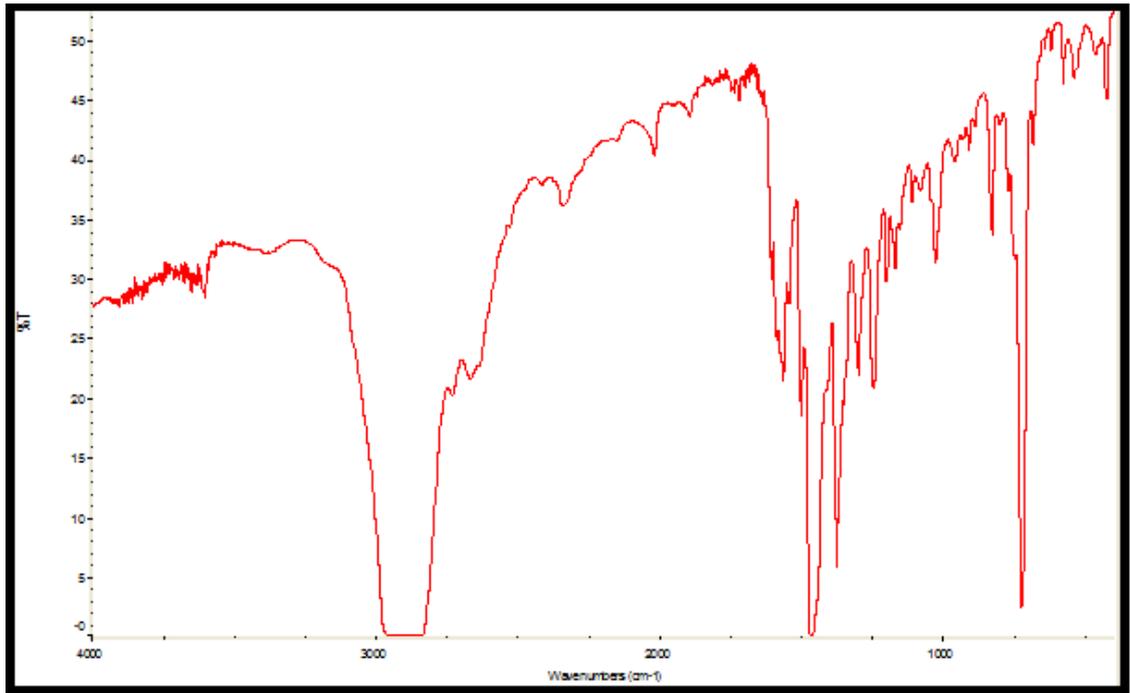
- R.M.N. en cloroformo:

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

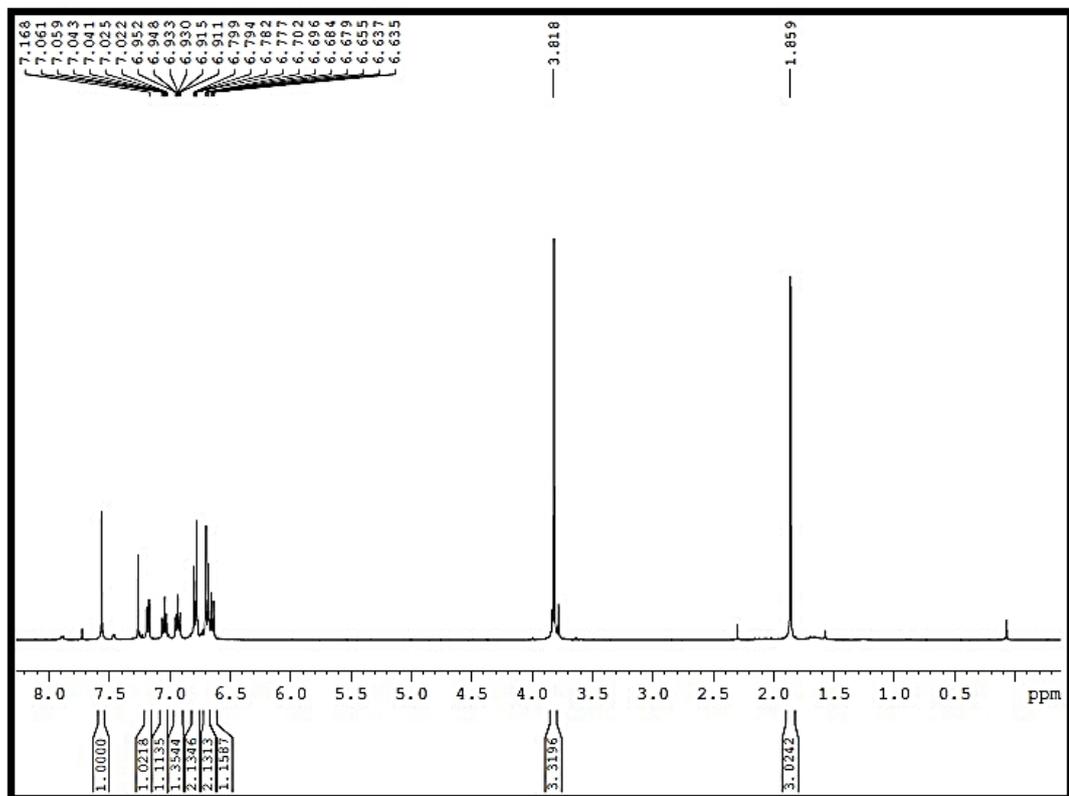
- ESI: $\text{Pm} = 750.8$

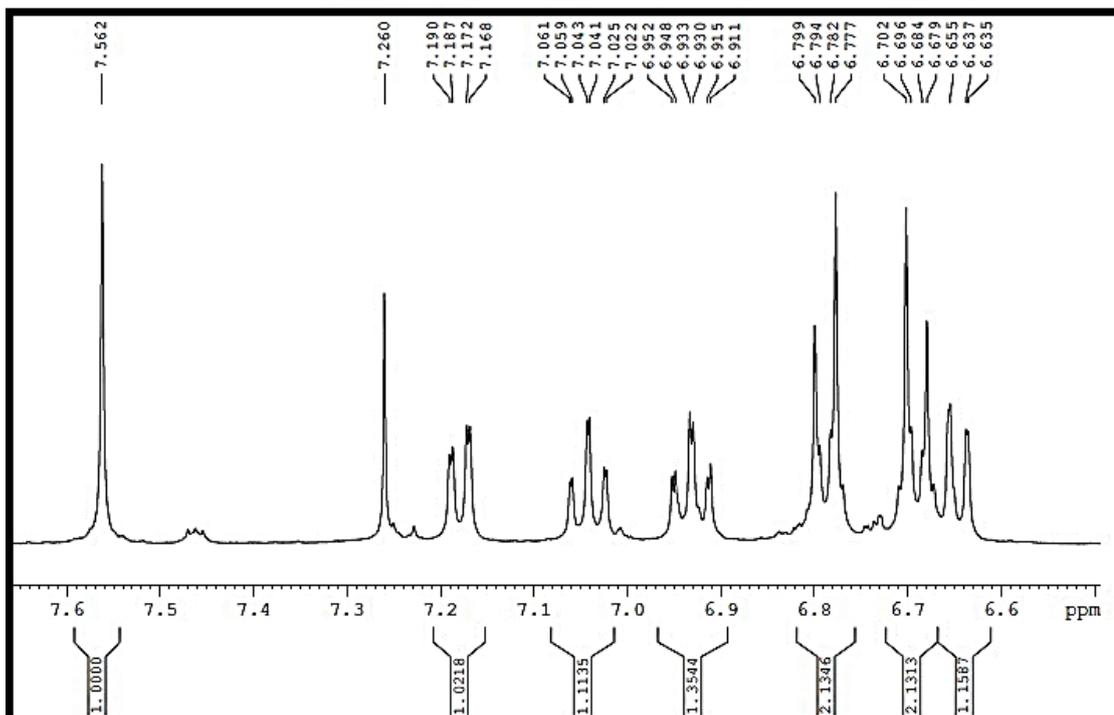
Fragmento	m/z
$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-HCOO})]_2 + \text{Na}^*$	746.9
$[\text{Pd}_2(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)_2(\mu\text{-HCOO})]$	679
$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{H}-\text{COO})] \cdot \text{O}$	344

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

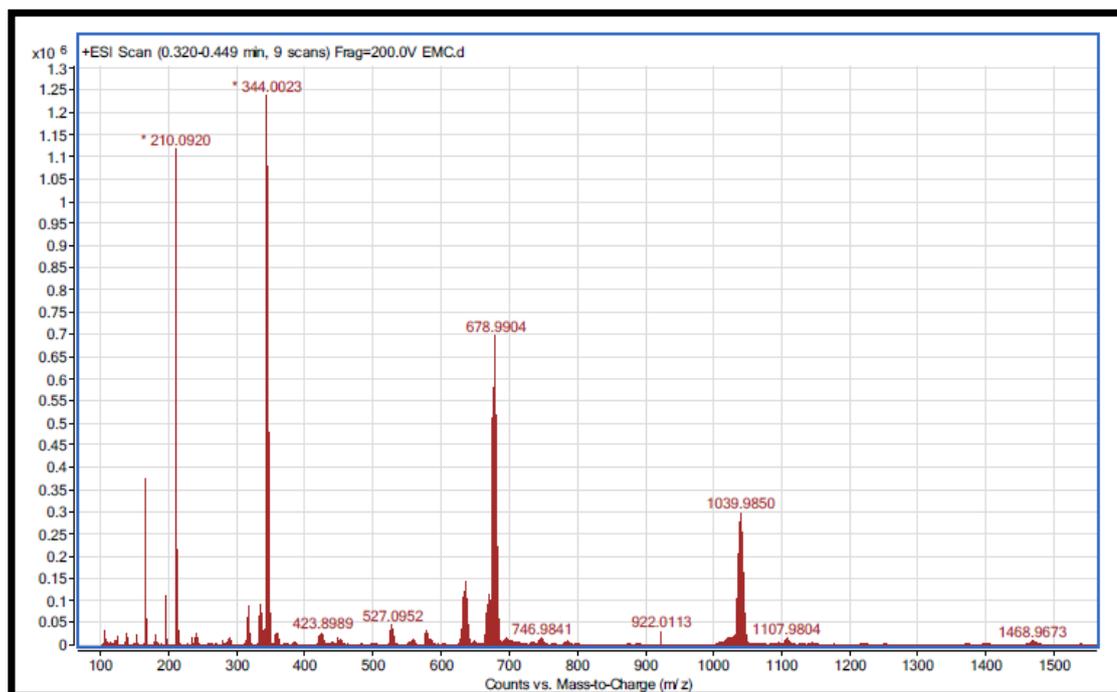


Espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$





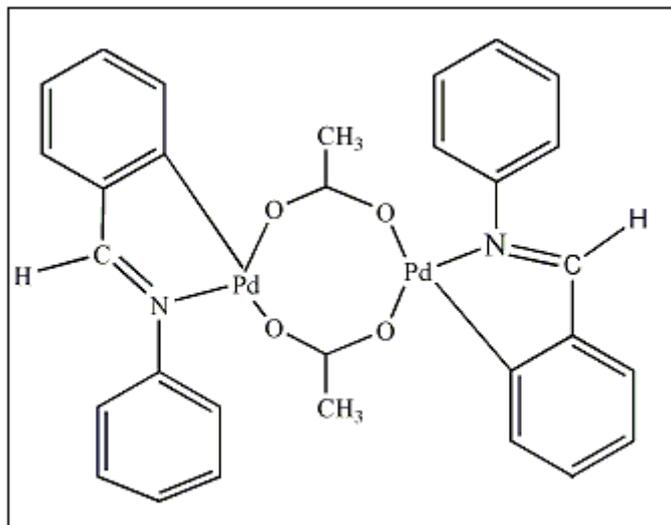
Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ en acetona



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

3.3. Tercer precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$

Obtenido con el proceso explicado al principio de este apartado:



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Amarillo
Rendimiento	65 %

- IR(cm^{-1}):

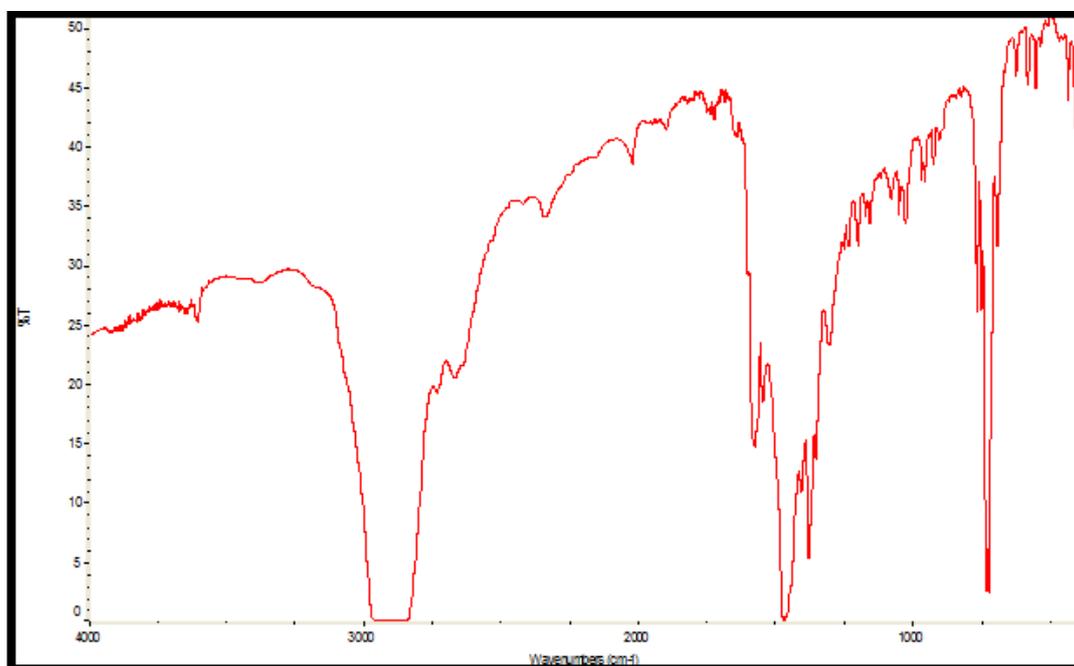
C[^]N	1548 cm^{-1}
CH₃COO	1579 cm^{-1}
	695 cm^{-1}

- R.M.N. en cloroformo:

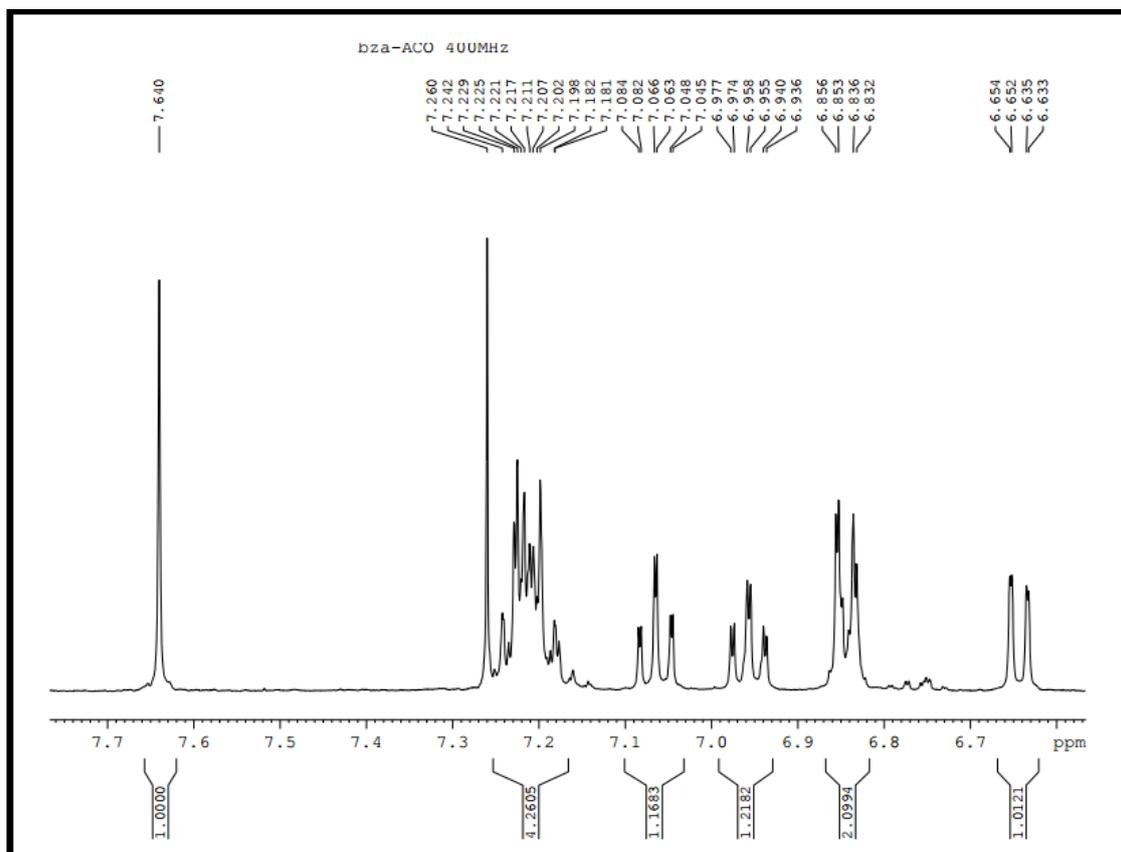
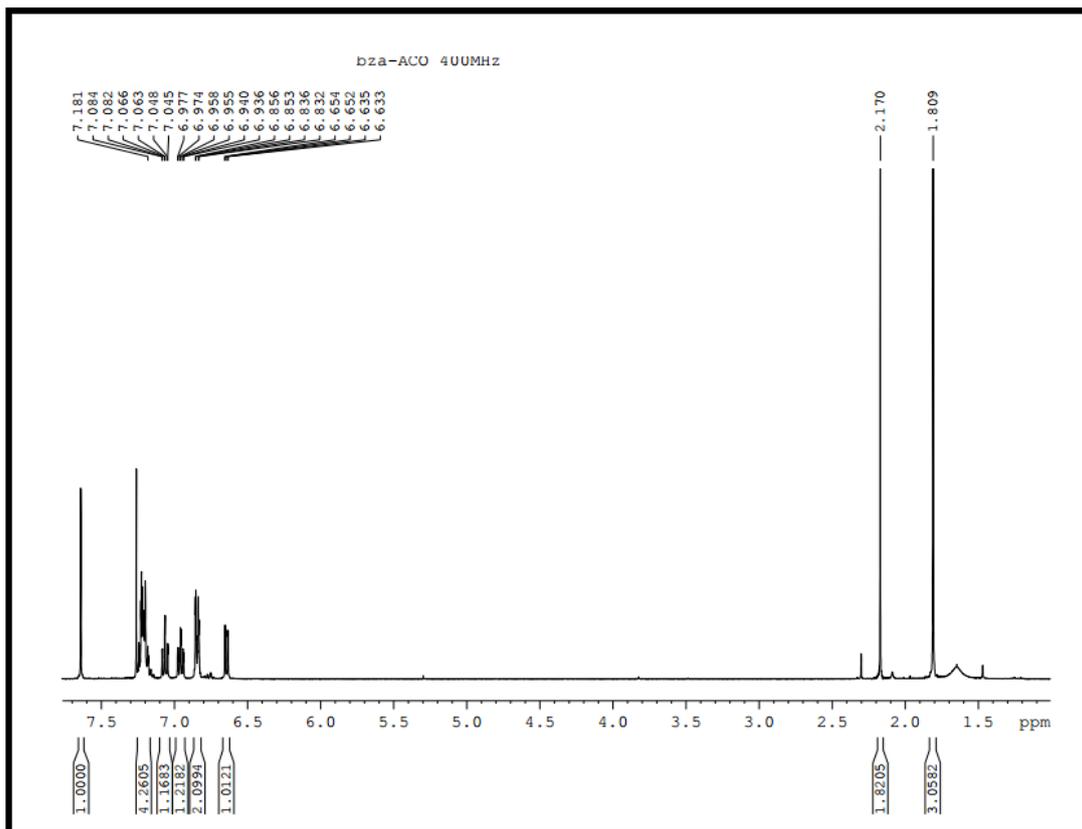
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
7.64	s	2H	N=CH
7.18-7.24	m	8H	6H arom + 2H ⁶ C [^] N
7.06	m	2H	H ⁵ C [^] N
6.95	m	2H	H ⁴ C [^] N
6.84	dd	4H	arom, J=8.04 Hz J*=1.5 Hz
6.64	d	2H	H ³ C [^] N, J=7.20
1.80	s	6H	CH ₃ COO

- ESI: Pm= 690.8

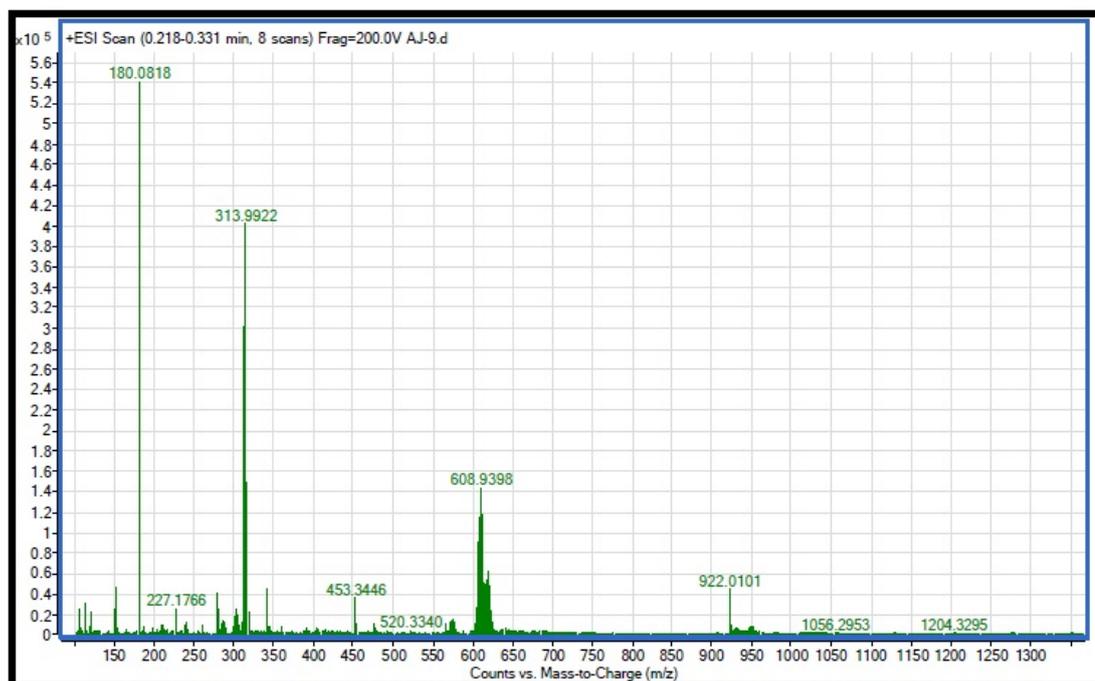
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314



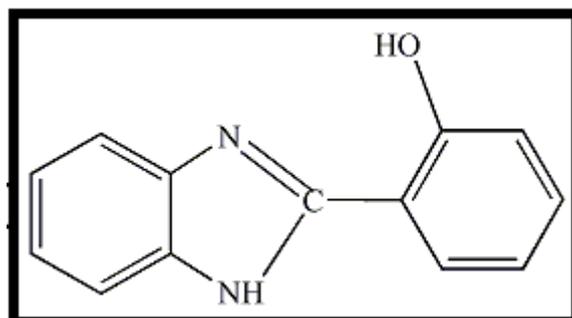
Espectro de IR de [Pd(μ-AcO)(bza)]₂



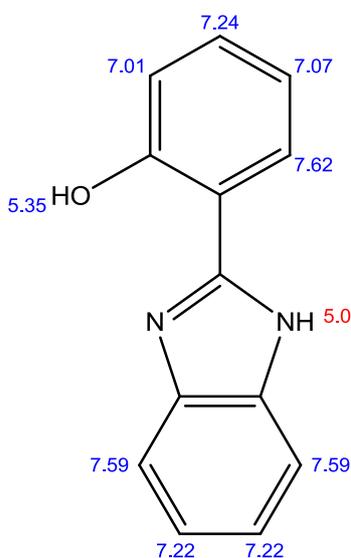
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$ en acetona deuterada



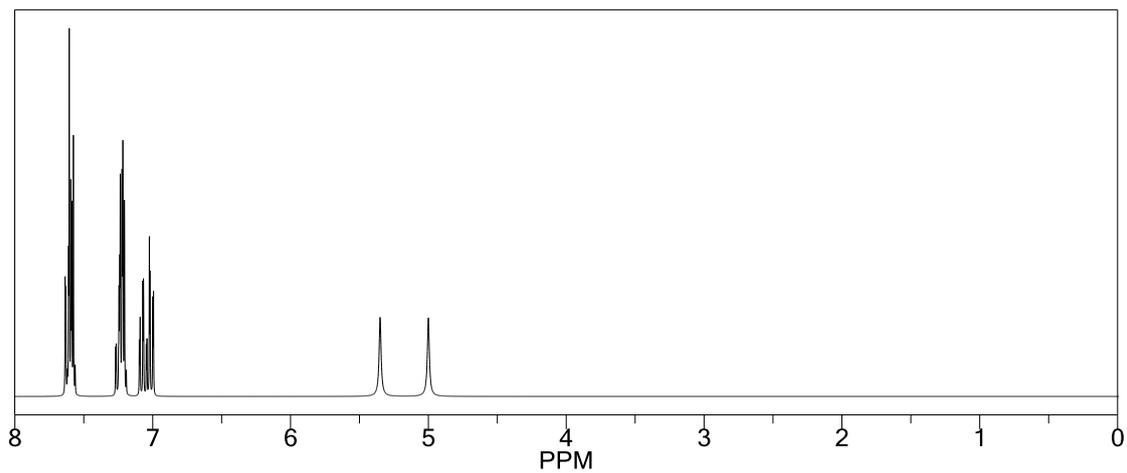
Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$

4 ANÁLISIS DE LOS BENZAZOLES COMERCIALES UTILIZADOS**4.1) 2-(2-Hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole → BenzNH**

Mediante la utilización de *Chemdraw*, realizaremos una simulación del BenzNH utilizado, para ver qué información nos proporciona de su RMN:

ChemNMR ^1H Estimation

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Espectro de ^1H -RMN de BenzNH

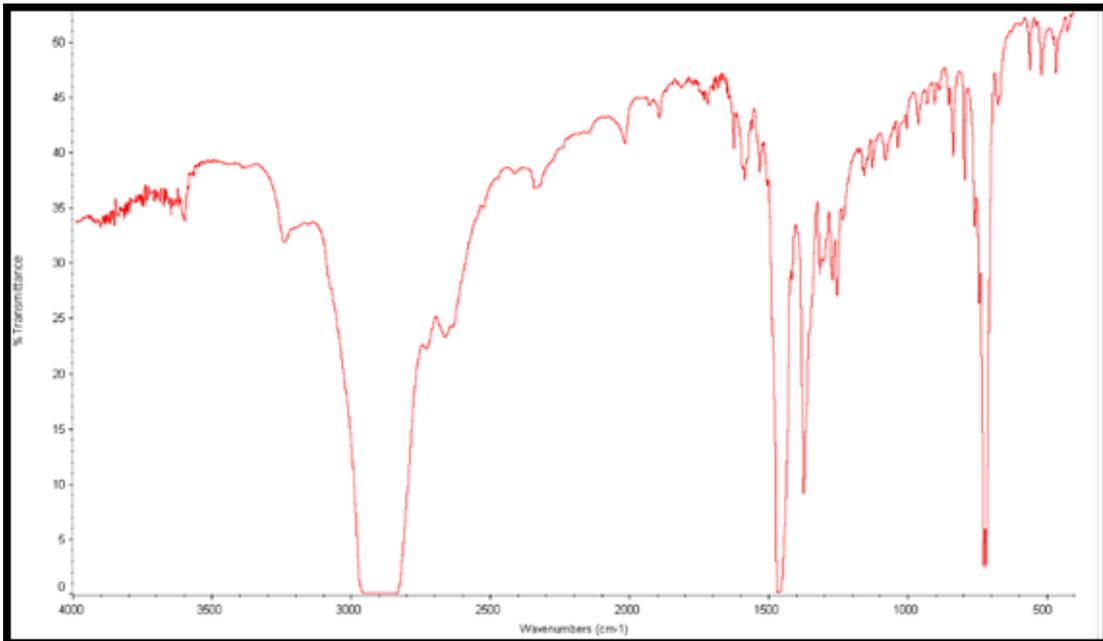
- ESI:

PM= 210,22

- IR (cm^{-1}):⁷²

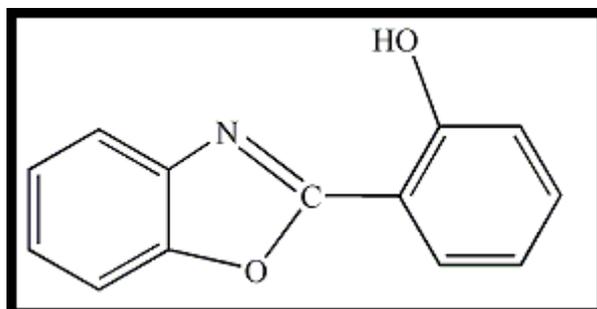
1592m	1376s	1318m	1275m
1256m	1133w	1035w	903w
855m	802m	762w	745w
527m	471m		

⁷² Yi-Ping Tong, Shao-Liang Zheng and Xiao-Ming Chen Inorg. Chem. 2005, 44, 4270

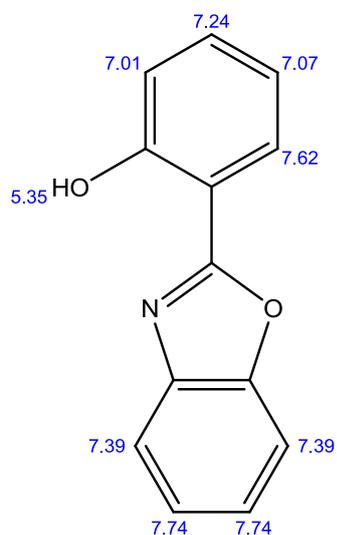


Espectro IR de BenzNH

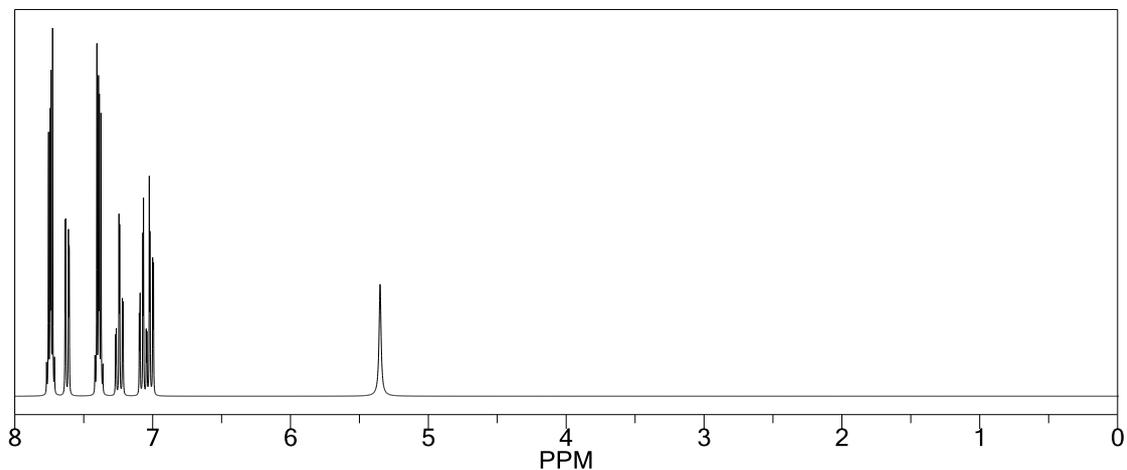
4.2) 2-(2-Hydroxyphenyl) benzoxazole → BenzO



Mediante la utilización de *Chemdraw*, realizaremos una simulación del BenzO utilizado, para ver qué información nos proporciona de su RMN:



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Espectro de ¹H-RMN de BenzO

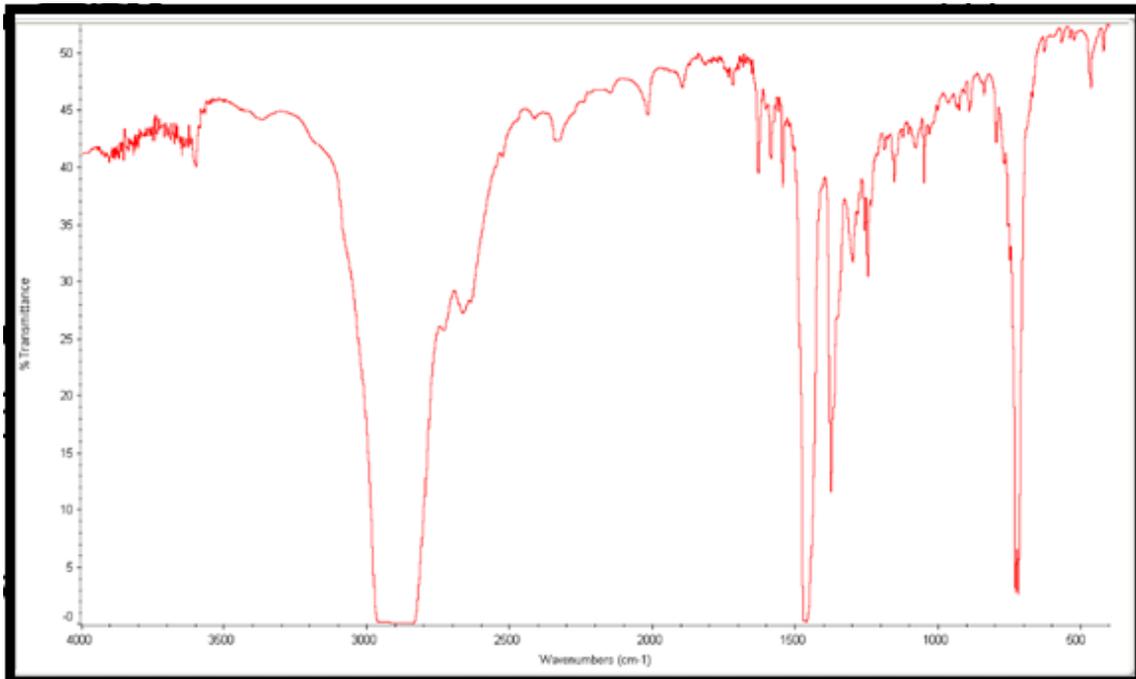
- ESI:

PM= 211,22

- IR (cm⁻¹):⁷³

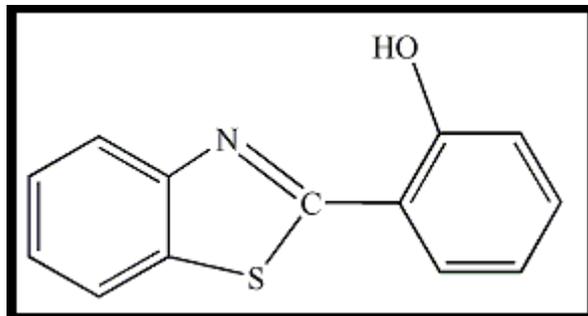
1632m	1548m	1376s	1249m
1189w	1153m	1083w	1052m
932w	800m	771w	750w
625w	565w	470m	

⁷³Yi-Ping Tong, Shao-Liang Zheng and Xiao-Ming Chen Inorg.Chem., 2005 , 44, 40270

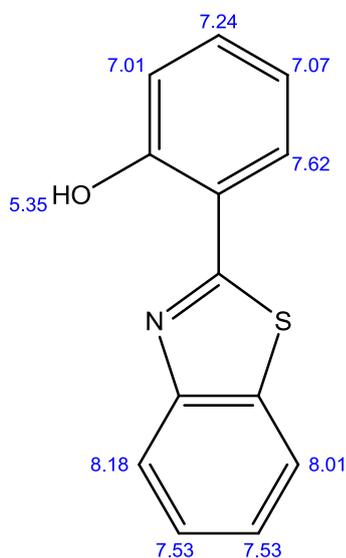


Espectro IR de BenzO

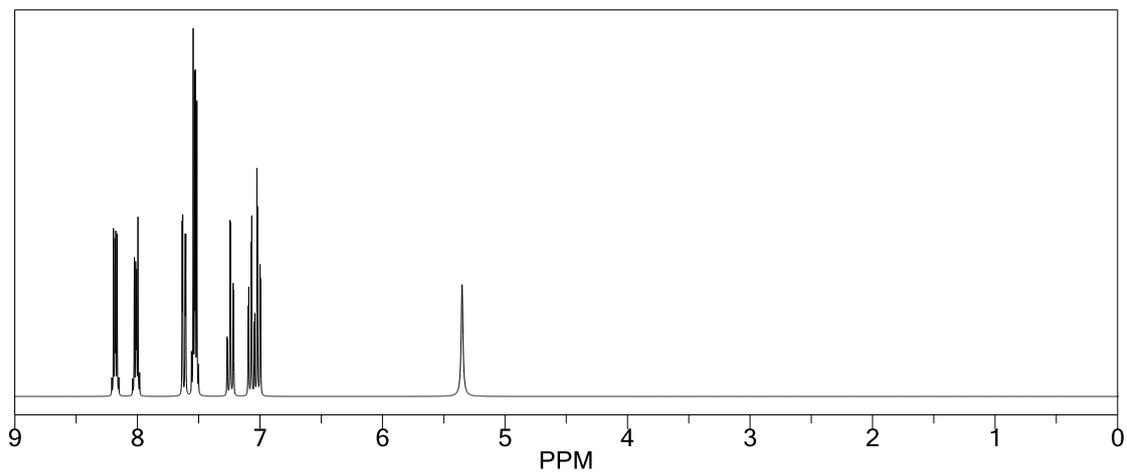
4.3) 2-(2-Hydroxyphenyl) benzothiazole → BenzS



Mediante la utilización de *Chemdraw*, realizaremos una simulación del BenzS utilizado, para ver qué información nos proporciona de su RMN:



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



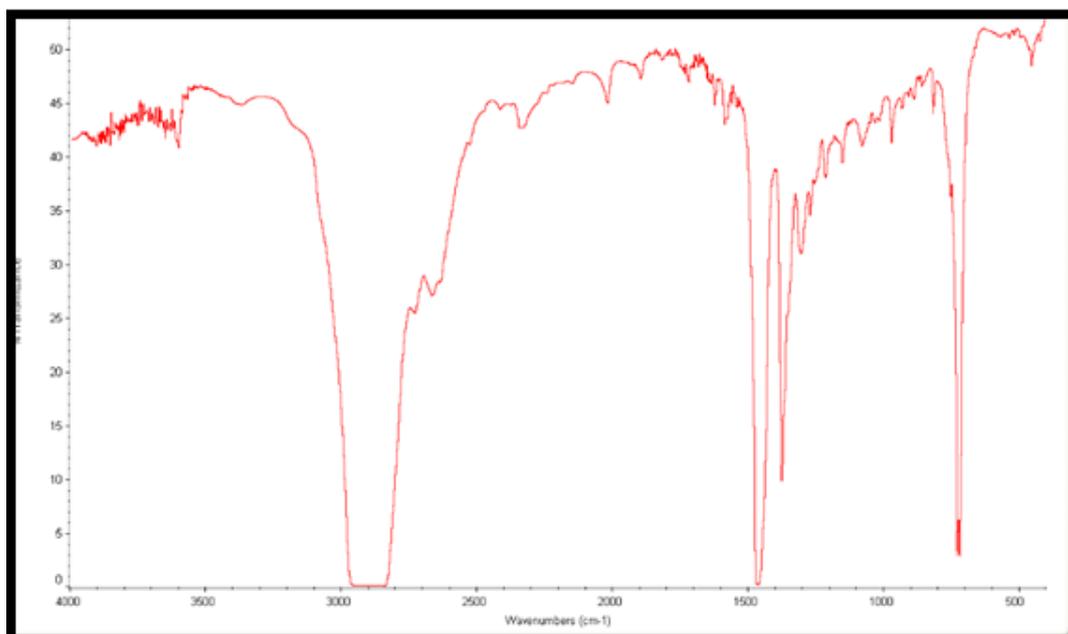
Espectro de ¹H-RMN de BenzS

- ESI:

PM= 227,29

- IR (cm⁻¹)⁷⁴:

1592w 1306m 1273w 1215m
1150m 1085m 975m 754w



Espectro IR de BenzS

⁷⁴Gui Yu, Shiwei Yin, Yunqi Liu, ZhigangShuai, and Daoben Zhu, J. AM. Chem. Soc. 2003 14817

5 PREPARACIÓN Y ESPECTROS DE NUEVOS COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO (II) CON BENZAZOLES COMO LIGANDO AUXILIAR

Comenzamos pesando, con ayuda de dos zaptos, **0,07 gramos** del precursor correspondiente (compuestos ortometalados con paladio) y la cantidad correspondiente del benzazol (BenzX) que vayamos a utilizar, teniendo en cuenta la **relación estequiométrica 1:2**.

Ponemos **10 mililitros de acetona (aprox.)** con agitación vigorosa en un matraz y a éste, le añadiremos las dos cantidades pesadas anteriormente (en primer lugar, el precursor). Podemos lavar los zaptos utilizados con acetona para asegurarnos de que la totalidad del producto cae en el matraz. Dejamos la mezcla en agitación para que reaccione durante **30 minutos**. Como podremos observar, el color de ésta irá cambiando conforme pasa el tiempo, pasando de transparente a opaca (y de un amarillo brillante), en menor o mayor grado dependiendo de los compuestos.

Transcurrido este tiempo, pasamos a **concentrar la disolución** ayudándonos de una bomba de vacío, agitación y baño maría. Cuando nos queda sólo una pequeña cantidad en el fondo del matraz, retiramos la disolución del baño caliente, pero manteniendo la agitación en todo momento.

Con ayuda de una jeringuilla, añadimos poco a poco una cierta cantidad de **éter**, lo que provoca la aparición de un precipitado.

Seguidamente, metemos la mezcla al congelador, donde la dejamos **enfriar durante unos 10 minutos**, para después filtrar a vacío el contenido del matraz utilizando más éter para lavar y arrastrando así el producto que haya podido quedar pegado a las paredes del(2 o 3 veces); obteniendo finalmente en la placa un **polvo fino amarillo claro** (compuestos finales buscados).

Todos los compuestos que aparecen a continuación, han sido preparados mediante éste método. En el caso de que en alguno de ellos se haya realizado alguna modificación, lo especificaremos en el subapartado correspondiente.

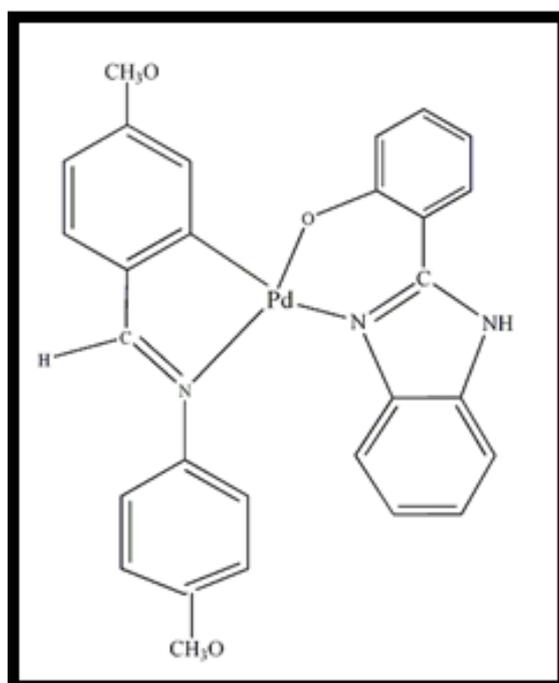
5.1) $[Pd(CH_3O-C^N-OCH_3)(BenzNH)]$

Se prepara con el método general explicado anteriormente, utilizando **0,07** gramos de $[Pd(\mu-AcO)(CH_3O-C^N-OCH_3)]_2$ y **0,0363** gramos de BenzNH.

Cálculos:

$$n=m/PM \rightarrow n= 0.07/810.84=8.63*10^{-5} ; 1:2 \rightarrow 8.63*10^{-5} *2 =1.727*10^{-4}$$

$$m=n*PM \rightarrow 1.727*10^{-4} * 210.22= \mathbf{0.0363 \text{ g}}$$



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color: amarillo limón
Rendimiento: 83,5%

- RMN \rightarrow no se ha conseguido obtener resultados satisfactorios, dado que este compuesto es muy insoluble en cloroformo deuterado. Realizamos las mismas pruebas con acetona deuterada, pero aun así, tan sólo vemos señales muy pequeñas del producto final, lo que en cualquier caso confirma

que ha habido reacción al no aparecer las señales del producto de partida con puentes de acetato.

- IR (cm⁻¹):

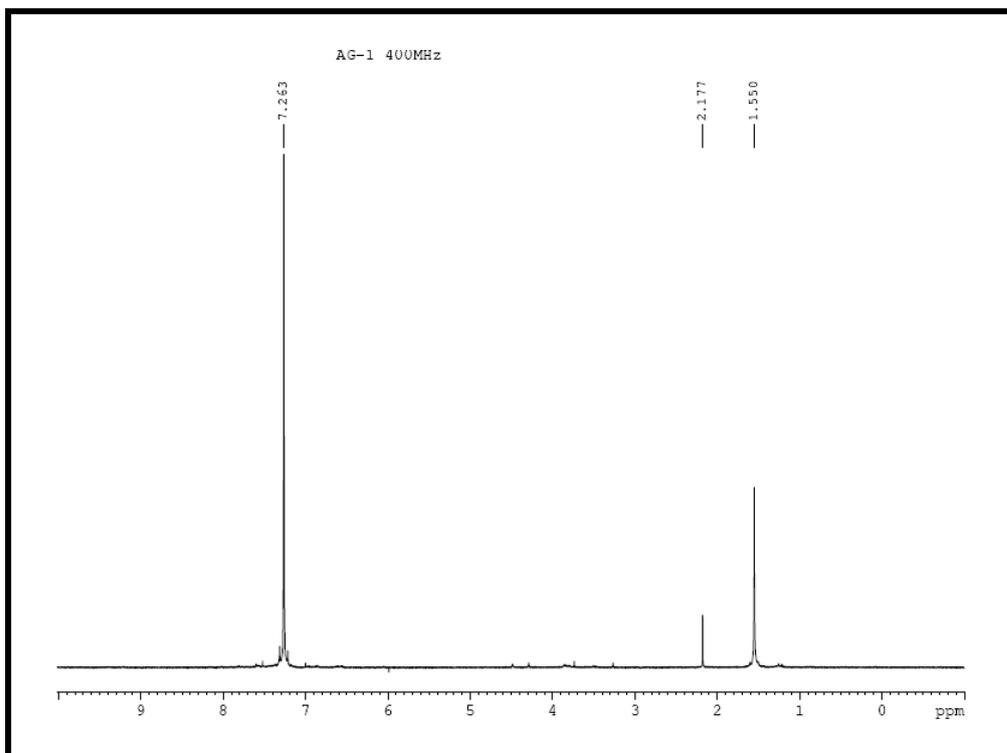
C¹³N	1548m 1508m
Sustitucion para-	824m 1035m
Benz_NH	519w 467w 855m 908w 1133m 1262s 1298m 1400w 1503m 1584m

- ESI:

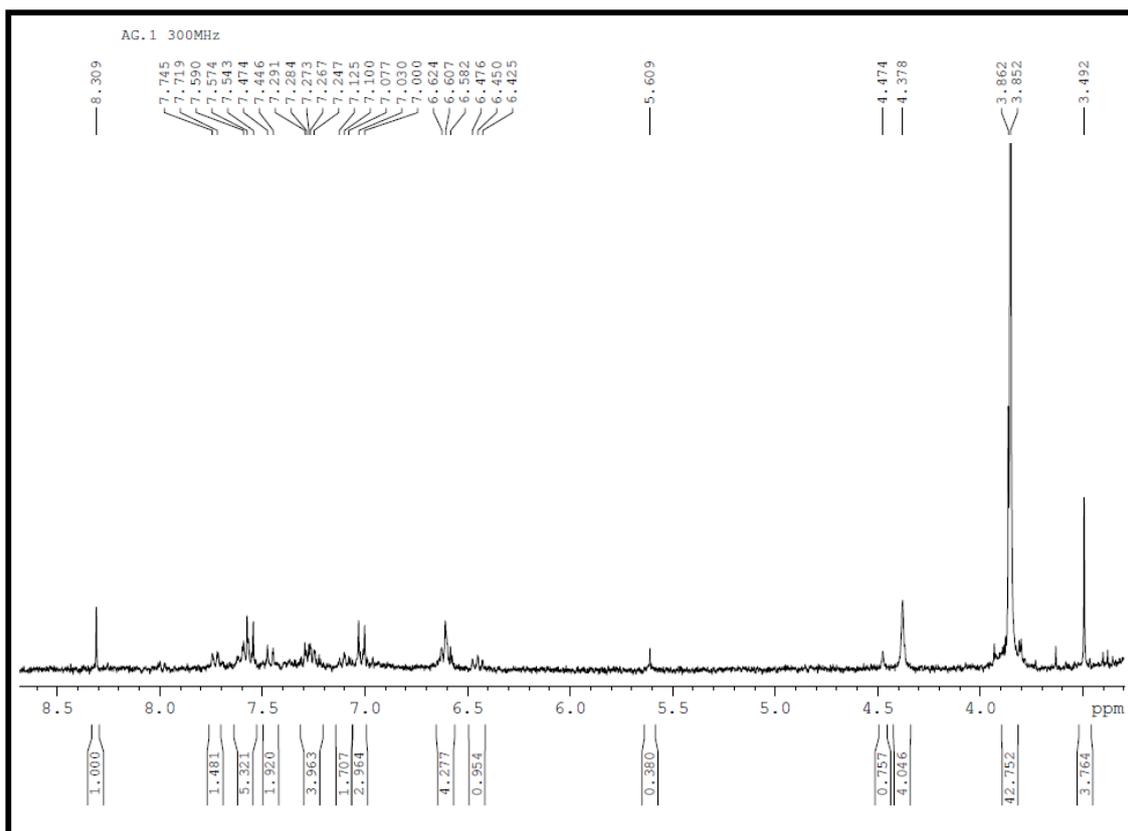
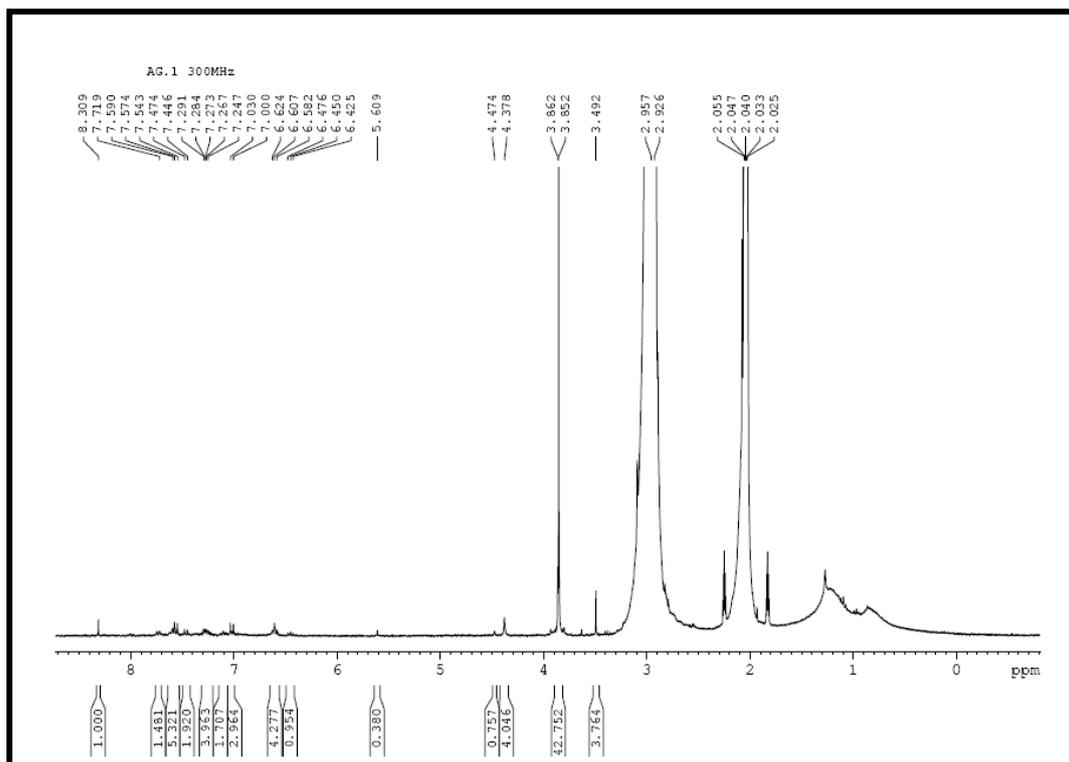
PM=555,22

Fragmento	m/z
M ⁺	556,22
[Pd(CH ₃ O-C ¹³ N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374

A continuación, se muestran los resultados gráficos de las pruebas indicadas:

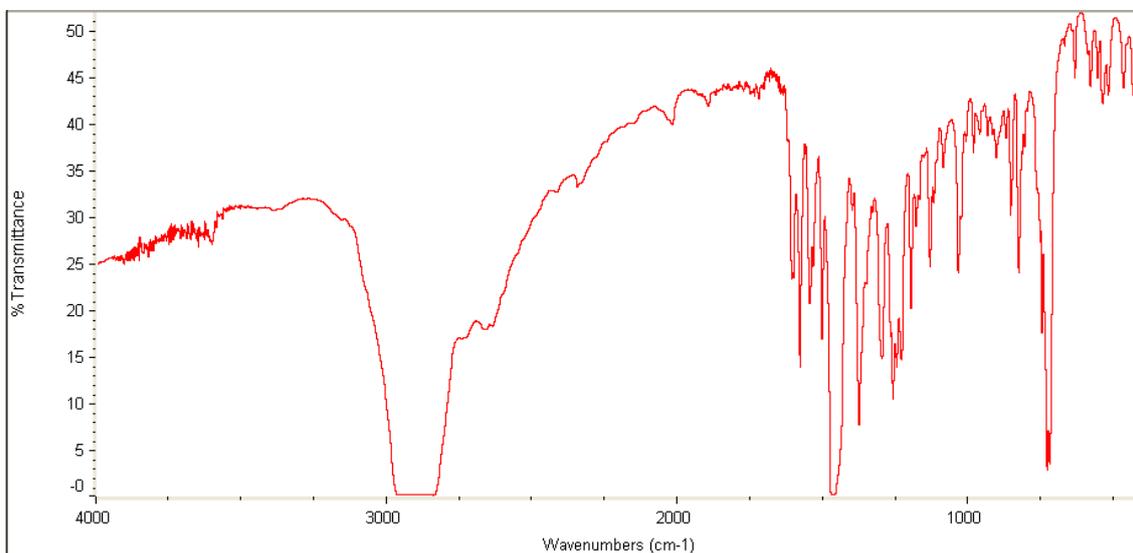


Espectro de ¹H-RMN de [Pd(CH₃O-C¹³N-OCH₃)(BenzNH)] en cloroformo deuterado (condiciones normales)

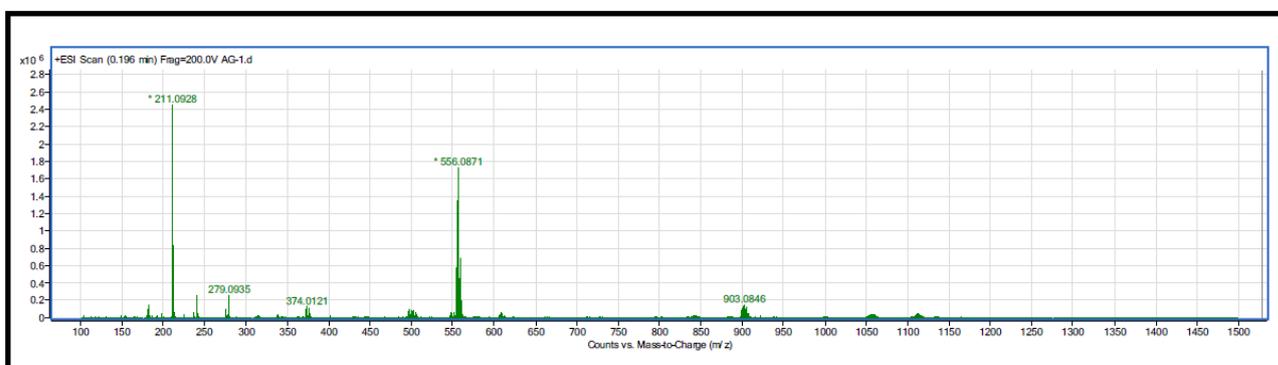


Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\text{N}}-\text{OCH}_3)(\text{BenzNH})]$ y ampliación en acetona deuterada (condiciones normales)

→ Observamos la **gran insolubilidad** ya que las bandas más altas son las correspondientes al disolvente.



Espectro IR de de [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(BenzNH)] (condiciones normales)



Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(BenzNH)] (condiciones normales)

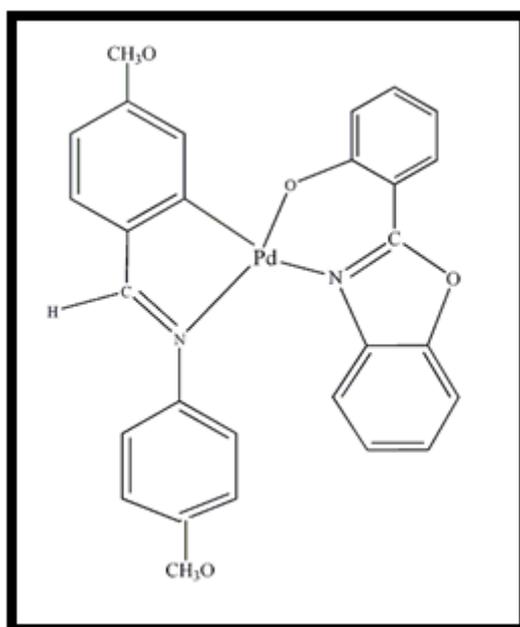
5.2) [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(BenzO)]

Se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando **0,07** gramos de [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ y **0,0365** gramos de BenzO, recuperándose el compuesto de partida.

Además de con el proceso explicado anteriormente, esta reacción también se ha intentando conseguir en “**condiciones extremas**”. Es decir, se aumentaron los tiempos de reacción, de calentamiento y enfriamiento, así como una aportación extra de calor extra en el momento de agitación vigorosa inicial. También aumentamos la cantidad de BenzO aportado, en relación **1: 3,84 (0.07 gramos)**.

Como novedad, en esta reacción utilizaremos **hexano como precipitante**, ya que el éter que utilizábamos normalmente, resulta ser soluble en esta disolución

Aunque por este procedimiento **no hemos conseguido el resultado deseado y mayoritariamente se recupera el compuesto de partida**, las distintas técnicas indican la formación de una pequeña cantidad del producto final.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

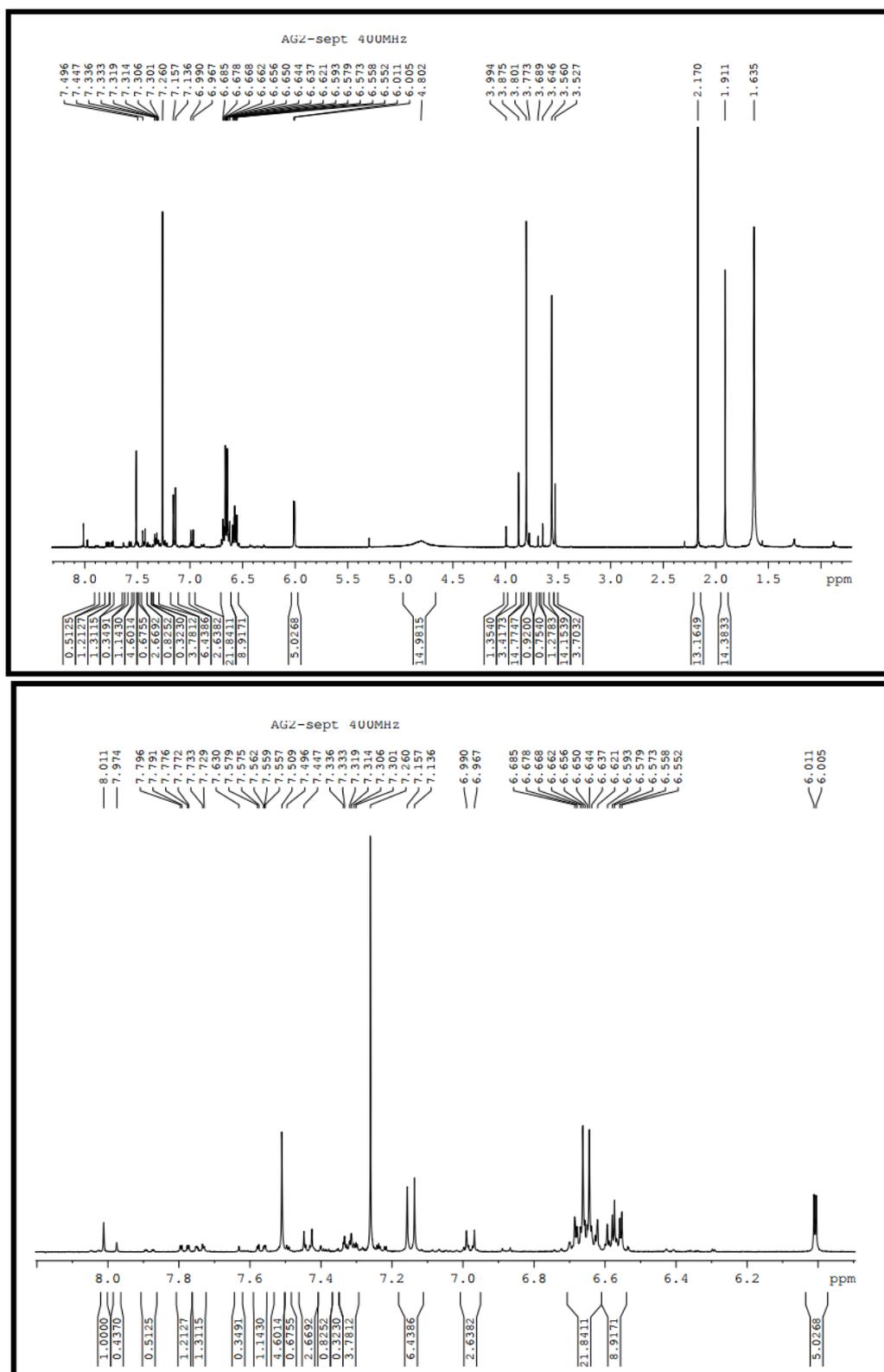
<p>Color: amarillo limón Rendimiento: 70%</p>
--

- RMN → no podemos afirmar que la reacción haya tenido éxito, ya que aparecen las resonancias del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeñas señales del producto final.
- IR → no se le observan cambios apreciables respecto al producto de partida mediante esta técnica.
- ESI → aparecen las señales del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeños fragmentos del producto final.

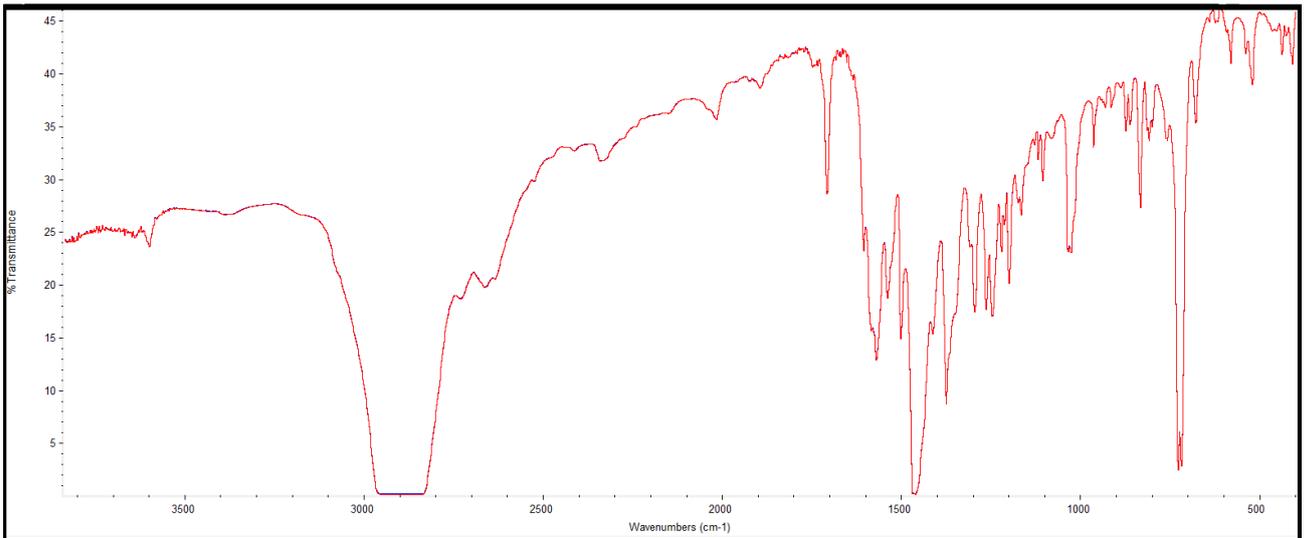
PM=556,22

Fragmento	m/z
M+	557.22
[Pd(CH ₃ O-C ^N -OCH ₃)(H-COO)]-O	374

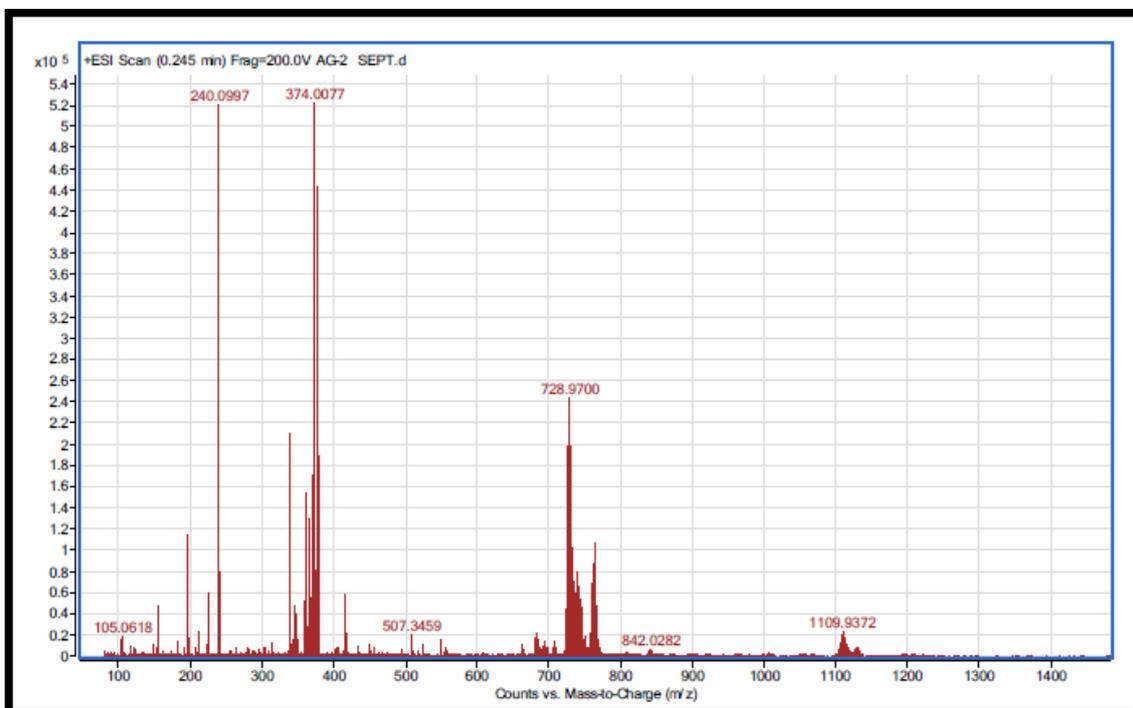
A continuación, se muestran los resultados gráficos de las pruebas indicadas:

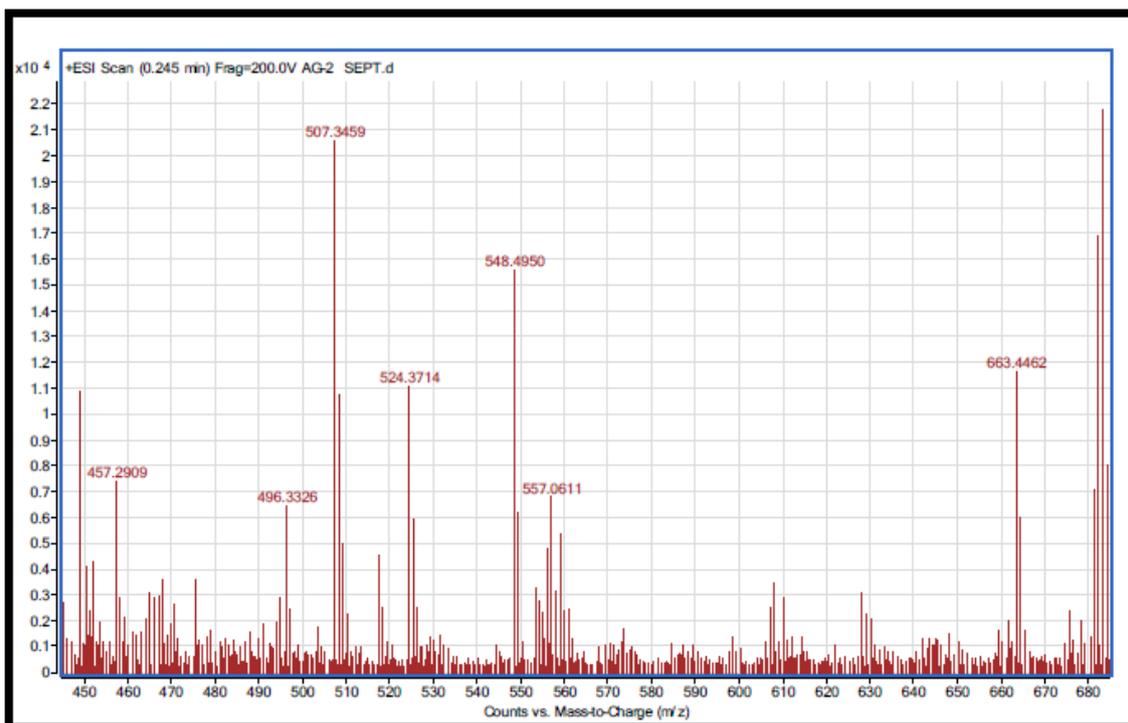


Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ y ampliación, con indicios de un nuevo producto en cloroformo deuterado (condiciones extremas)



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





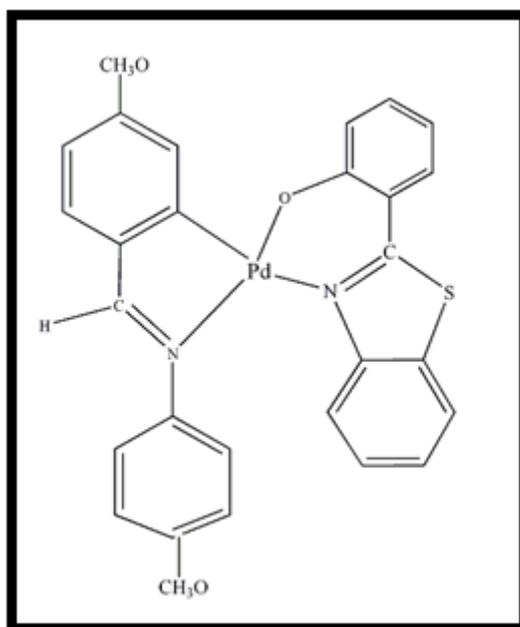
Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ con “fragmentos” de un nuevo producto

5.3) [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)(BenzS)]

Se prepara con el método general explicado anteriormente, utilizando **0,07** gramos de [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ y **0,0392** gramos de BenzS, recuperándose el compuesto de partida.

Además de con el proceso explicado anteriormente, esta reacción también se ha intentando conseguir en “**condiciones extremas**”. Es decir, se aumentaron los tiempos de reacción, de calentamiento y enfriamiento, así como una aportación extra de calor extra en el momento de agitación vigorosa inicial. También aumentamos la cantidad de BenzS aportado, en relación **1: 2,8 (0.055** gramos).

Aunque por este procedimiento **no hemos conseguido el resultado deseado y mayoritariamente se recupera el compuesto de partida**, las distintas técnicas indican la formación de una pequeña cantidad del producto final.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

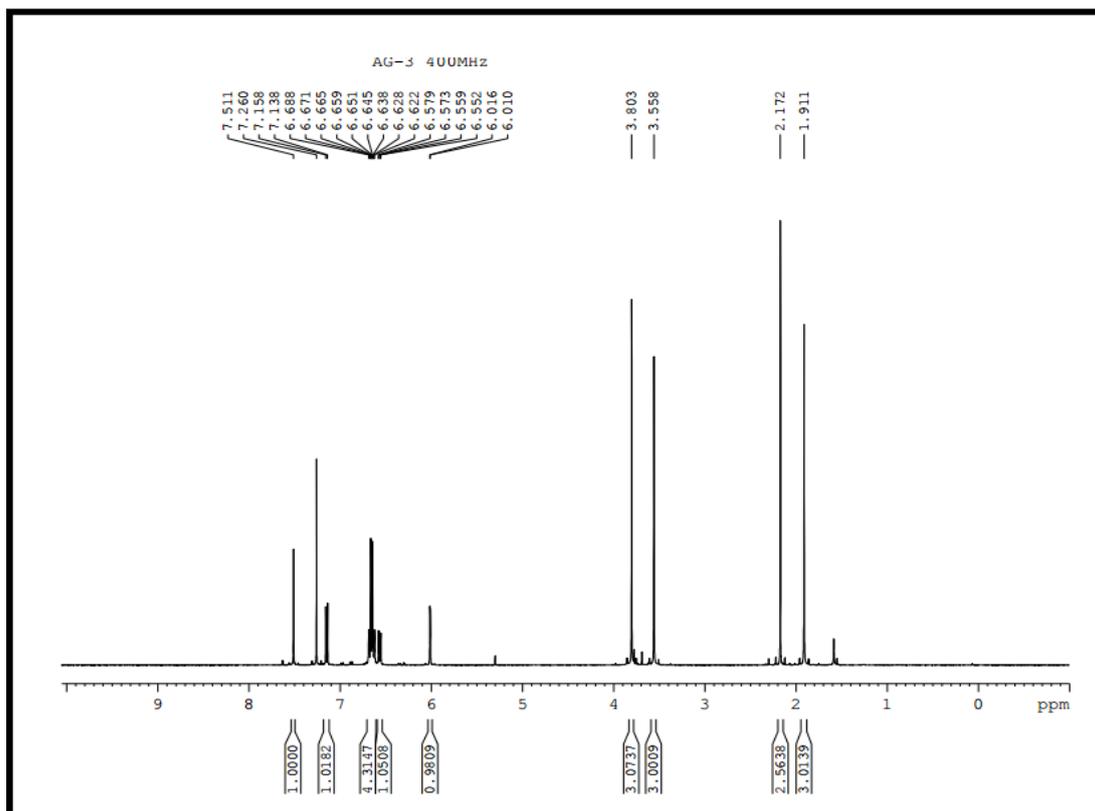
<p>Color: amarillo Rendimiento:75%</p>

- RMN → no podemos afirmar que la reacción haya tenido éxito, ya que aparecen las resonancias del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeñas señales del producto final.
- IR → no se le observan cambios apreciables respecto al producto de partida mediante esta técnica.
- ESI→aparecen las señales del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeños fragmentos del producto final.

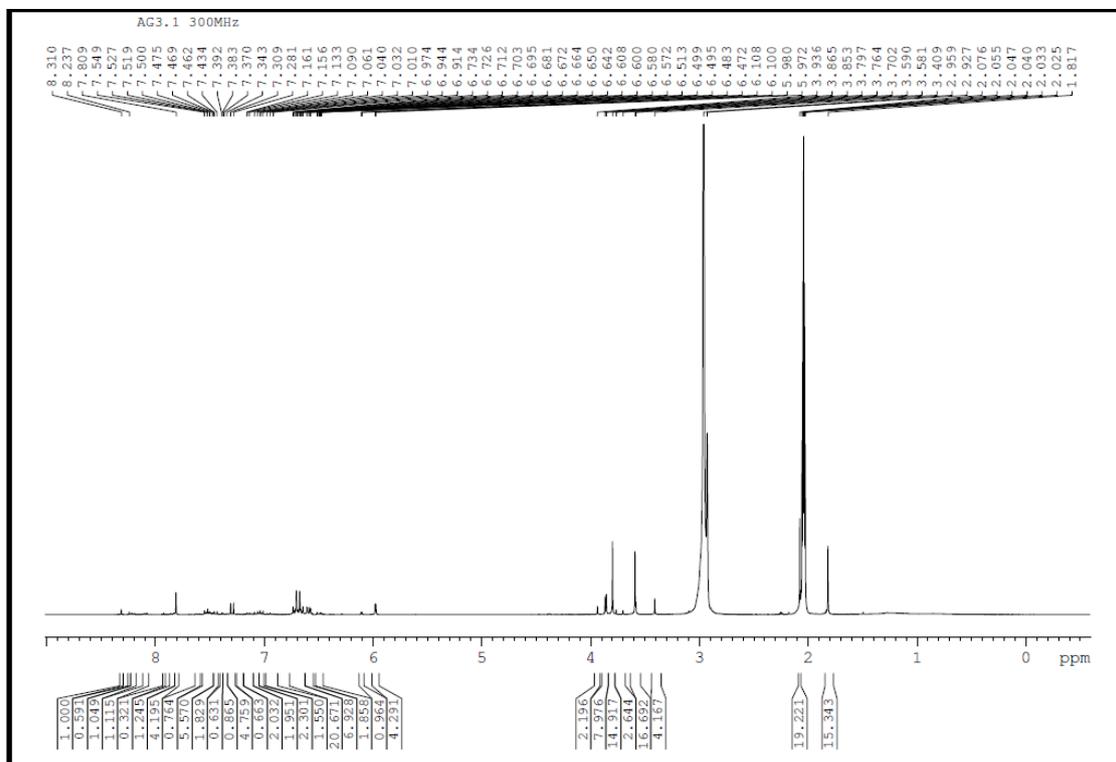
PM=572,51

Fragmento	m/z
M ⁺	573,51
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374

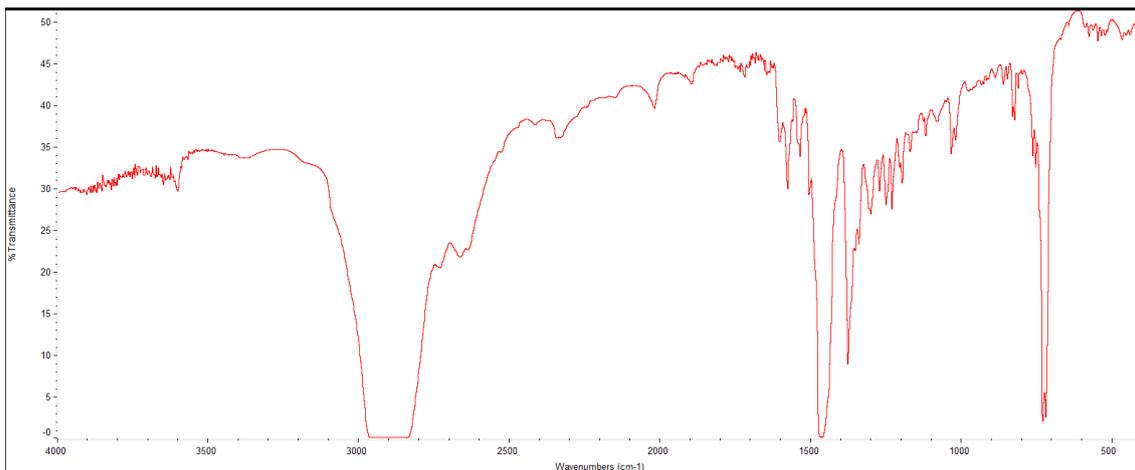
A continuación, se muestran los resultados gráficos:



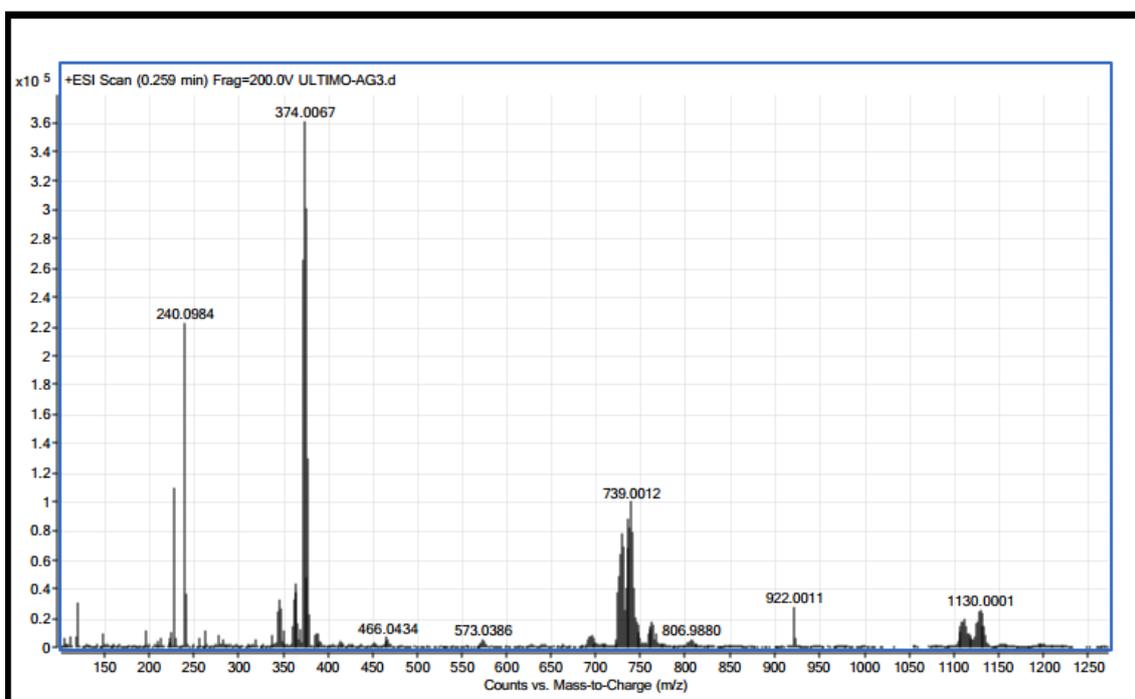
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ en cloroformo deuterado (condiciones iniciales)



Espectro de ^1H -RMN $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ con indicios de un nuevo producto en acetona deuterada (condiciones extremas)



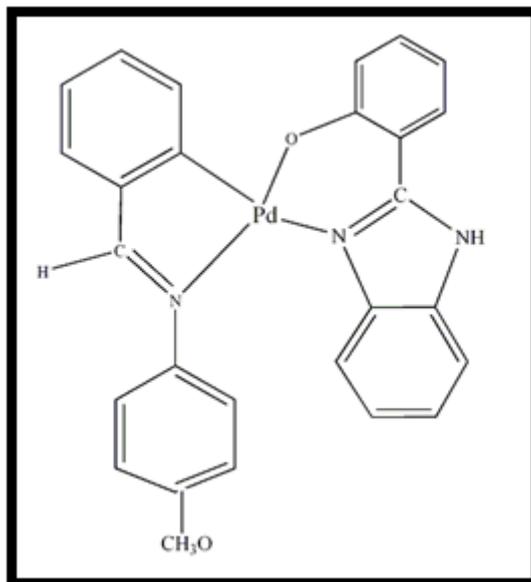
Espectro IR de $\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)_2$ con indicios de un nuevo producto (condiciones extremas)



Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)_2]$ con “fragmentos” de un nuevo producto (condiciones extremas)

5.4) $[Pd(C^N-OCH_3)(BenzNH)]$

Se prepara con el método general explicado anteriormente, utilizando **0,07** gramos de $[Pd(\mu-AcO)(C^N-OCH_3)]_2$ y **0,0392** gramos de BenzNH.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

<p>Color: amarillo Rendimiento: 64%</p>
--

- RMN → no se ha conseguido obtener resultados satisfactorios, dado que este compuesto es muy insoluble en cloroformo deuterado. Realizamos las mismas pruebas con acetona deuterada, pero aun así, tan sólo vemos señales muy pequeñas del producto final, lo que en cualquier caso confirma que ha habido reacción al no aparecer las señales del producto de partida con puentes de acetato.

- IR (cm⁻¹):

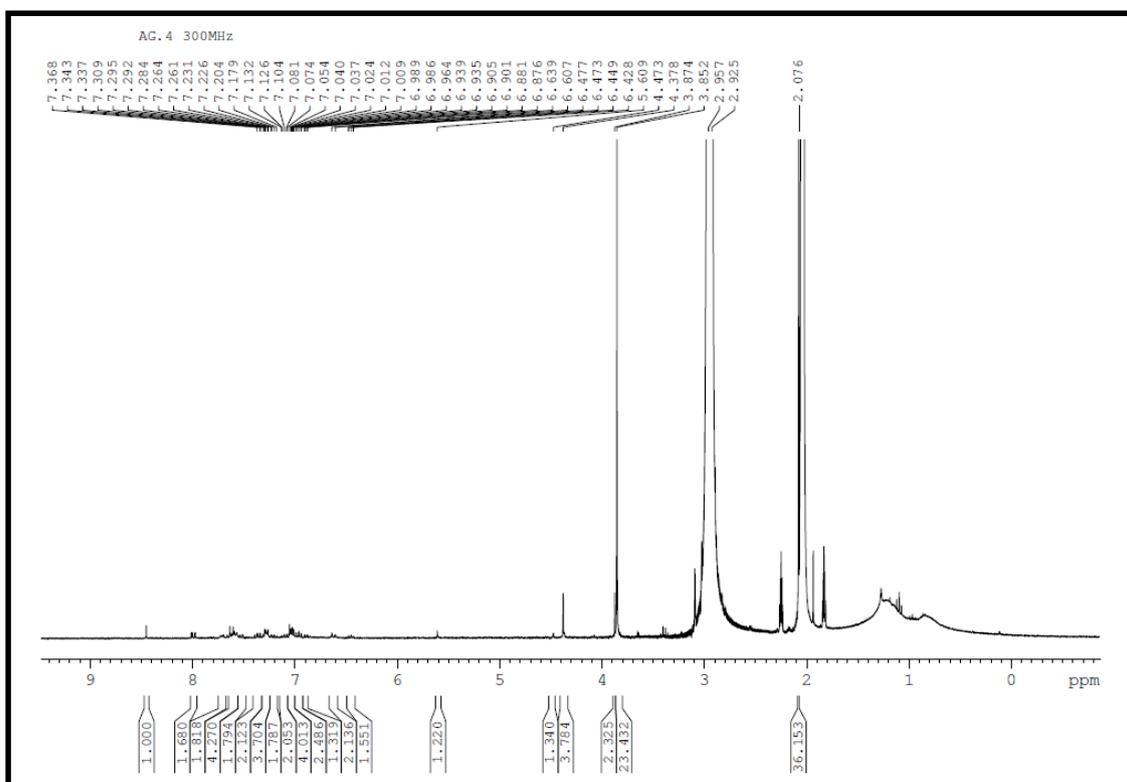
C¹³N	1551m	1508m			
Sustitucion para	1033m	829m			
Benz_NH	546w	579w	742m		
	855m	908w	1133m	1241m	1258m
	1304m	1378s	1508m		

- ESI:

PM=525,64

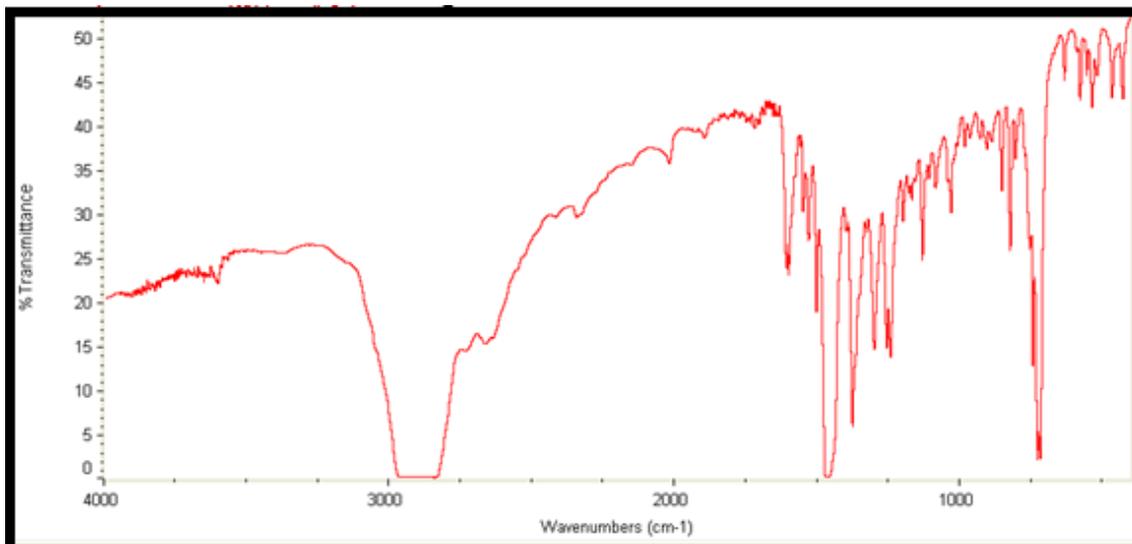
Fragmento	m/z
M ⁺	526,64
[Pd(C ¹³ N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344

A continuación, se muestran los resultados gráficos:

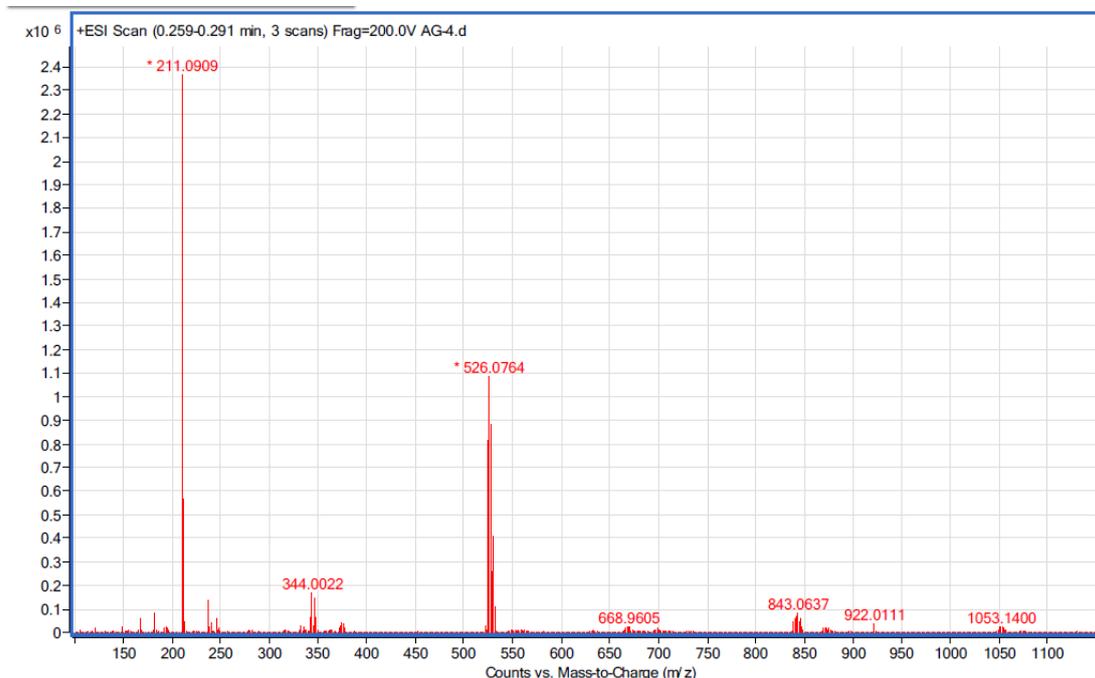


Espectro de ¹H-RMN[Pd(C¹³N-OCH₃)(BenzNH)] en acetona deuterada

→ Observamos la **gran insolubilidad**, ya que las bandas más altas son las correspondientes al disolvente



[Espectro IR de Pd(C^N-OCH₃)(BenzNH)] (condiciones iniciales)



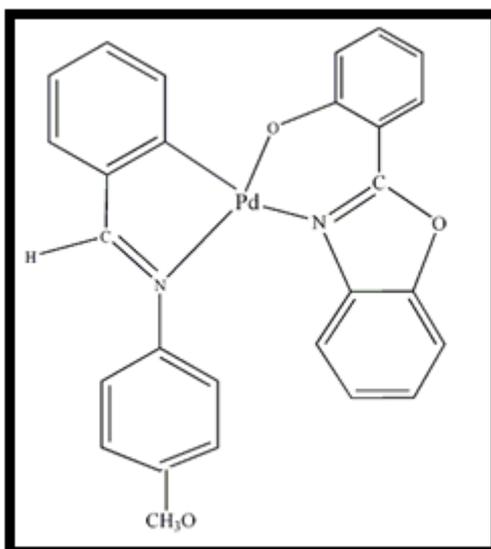
Espectro ESI de [Pd(C^N-OCH₃)(BenzNH)]

5.5) [Pd(μ -AcO)(C[^]N-OCH₃)(BenzO)]

Se prepara con el método general explicado anteriormente, utilizando **0,07** gramos de [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ y **0,0392** gramos de BenzS, recuperándose el producto de partida.

Además de con el proceso explicado anteriormente, esta reacción también se ha intentando conseguir en “**condiciones extremas**”. Es decir, se aumentaron los tiempos de reacción, de calentamiento y enfriamiento, así como una aportación extra de calor extra en el momento de agitación vigorosa inicial. También aumentamos la cantidad de BenzO aportado, en relación **1:2,65** (**0.052** gramos).

Aunque por este procedimiento **no hemos conseguido el resultado deseado y mayoritariamente se recupera el compuesto de partida**, las distintas técnicas indican la formación de una pequeña cantidad del producto final.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

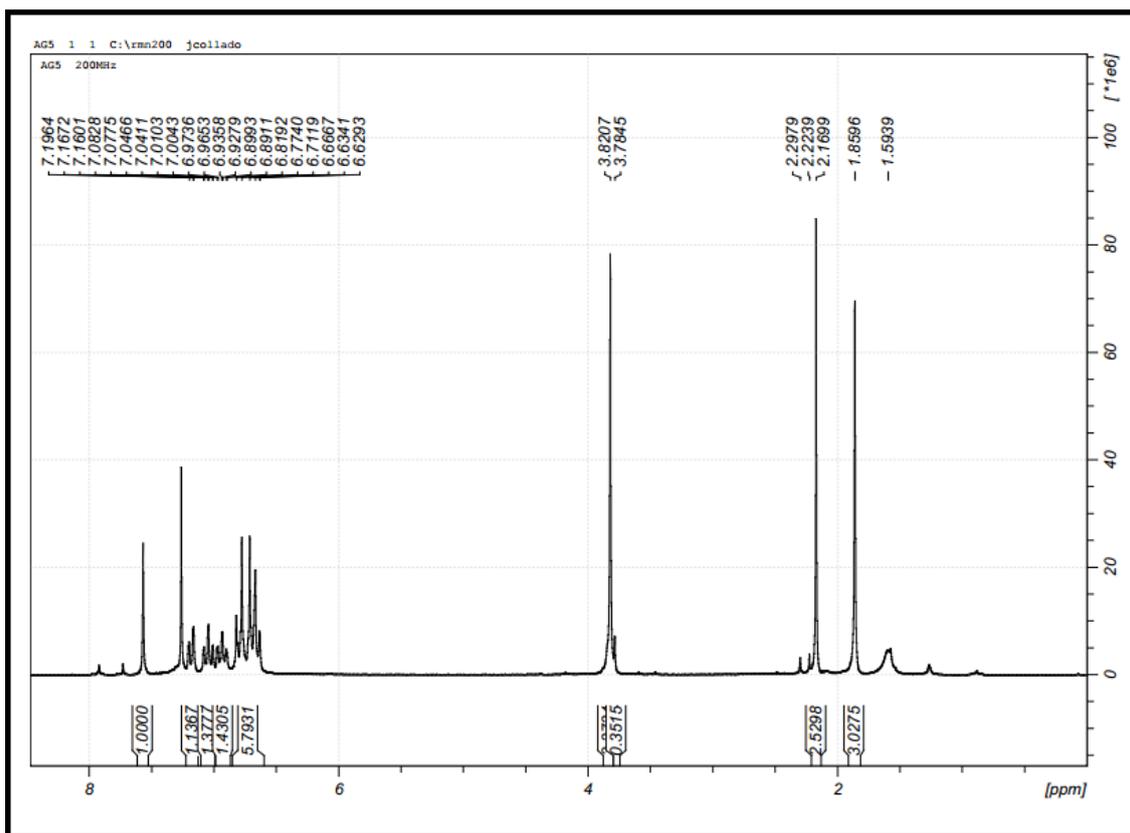
<p>Color: anaranjado Rendimiento: 40%</p>
--

- RMN → no podemos afirmar que la reacción haya tenido éxito, ya que aparecen las resonancias del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeñas señales del producto final.
- IR → no se le observan cambios apreciables respecto al producto de partida mediante esta técnica.
- ESI → aparecen las señales del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeños fragmentos del producto final.

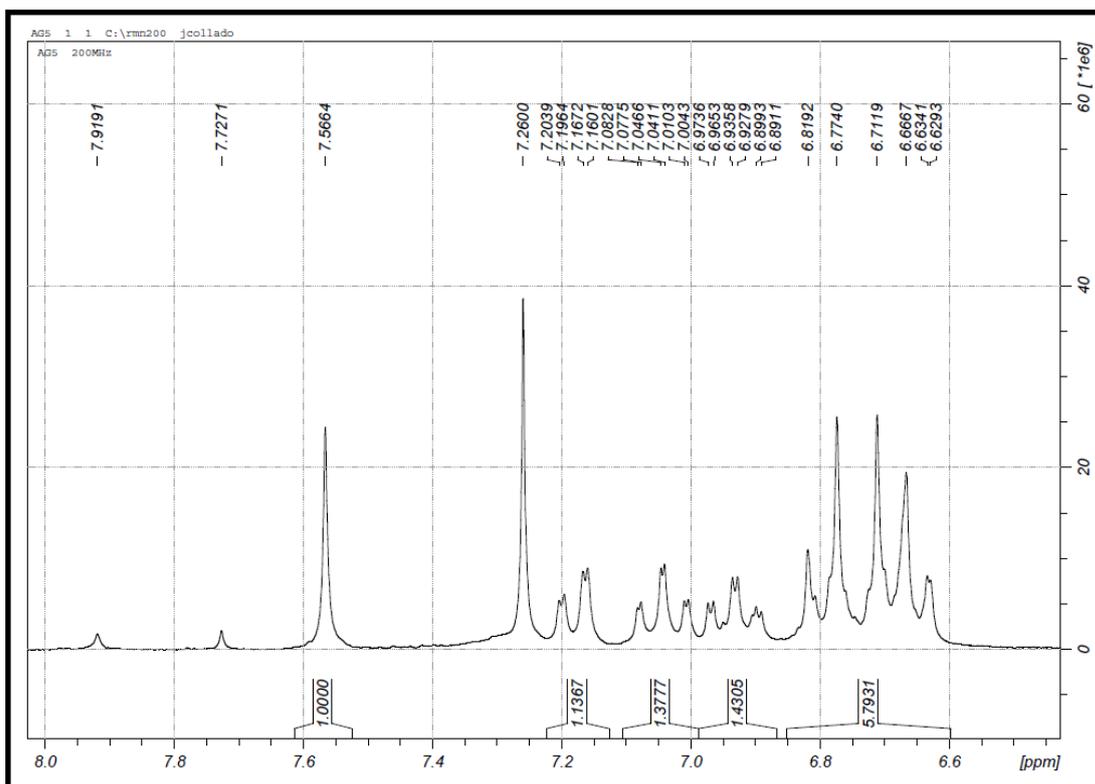
PM=526,64

Fragmento	m/z
M+	527.64
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344

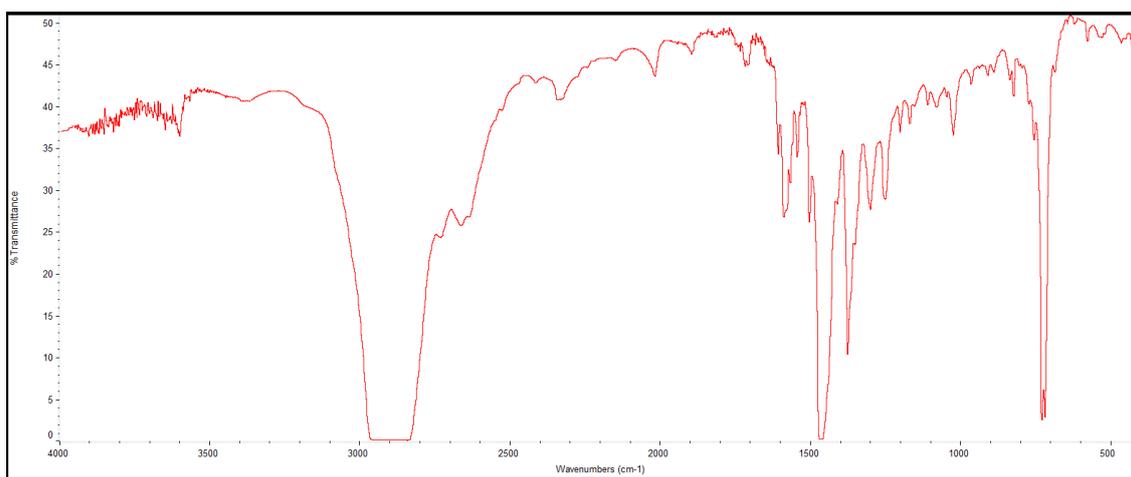
A continuación, se muestran los resultados gráficos:



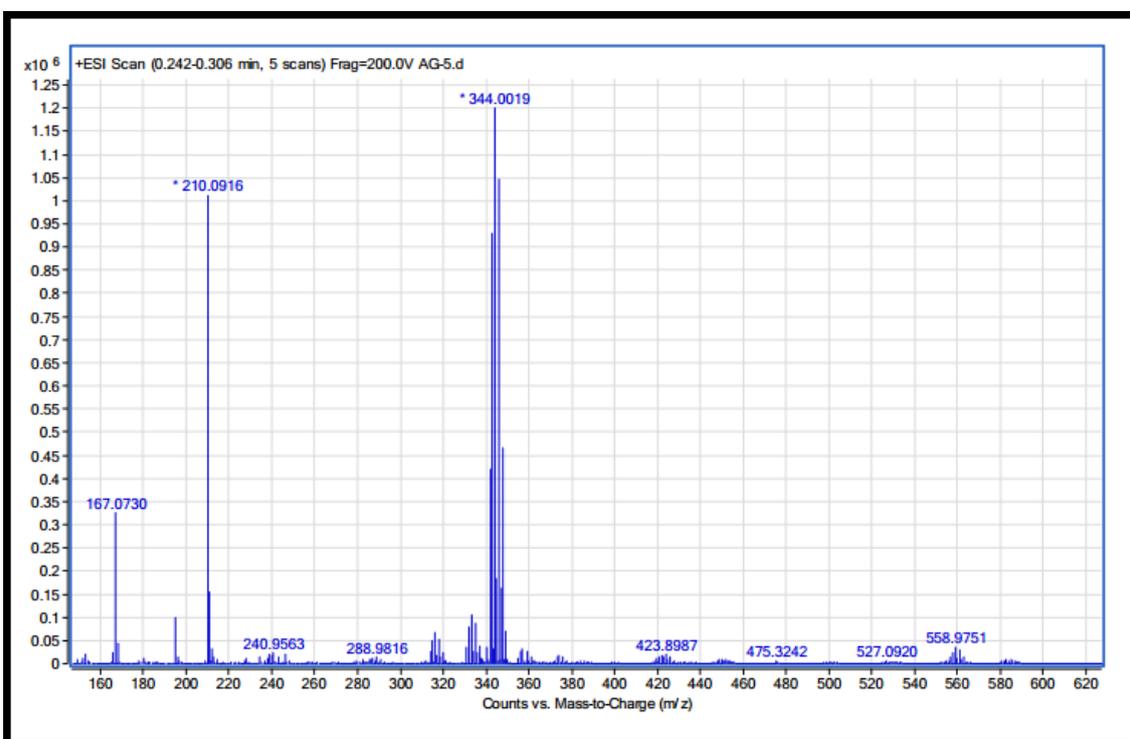
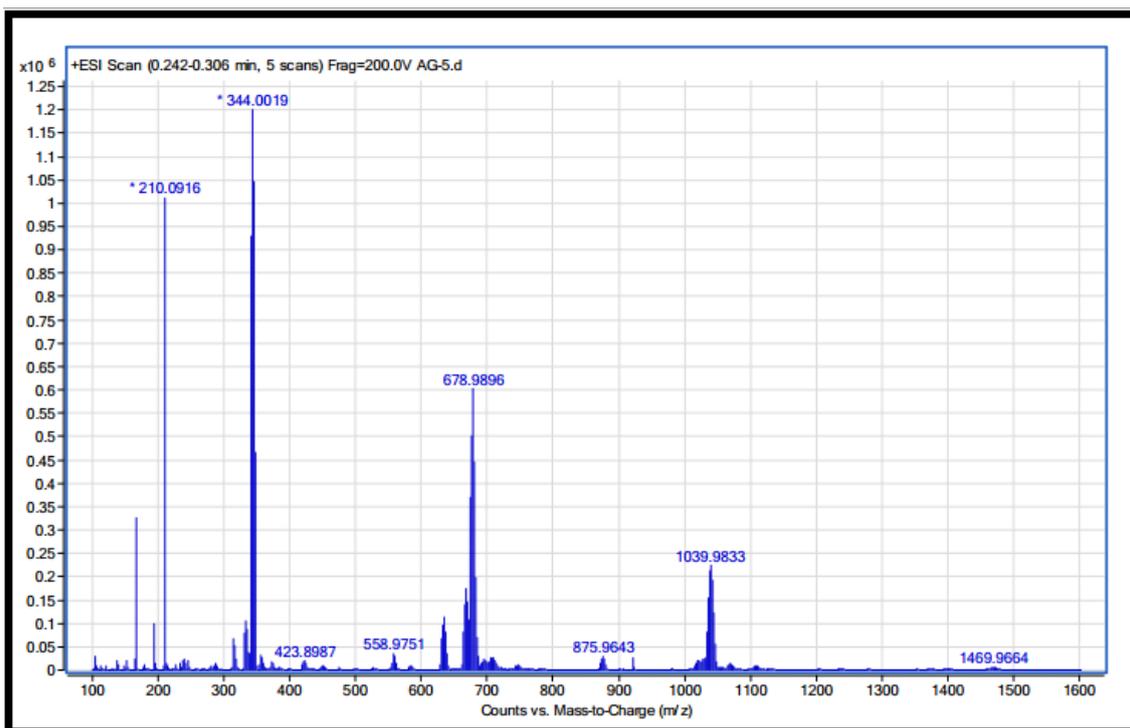
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ con indicios de un nuevo producto en cloroformo deuterado (condiciones extremas)



Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ con indicios de un nuevo producto en cloroformo deuterado (condiciones extremas, ampliación)



Espectro IR de de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ con indicios de un nuevo producto (condiciones extremas)



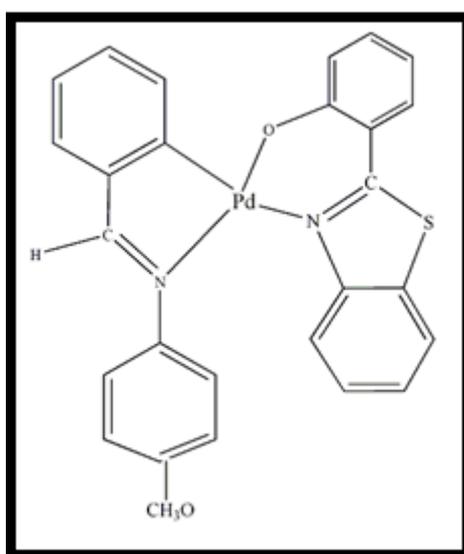
Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ con “fragmentos” de un nuevo producto (condiciones extremas)

5.6)[Pd(μ -AcO)(C[^]N-OCH₃)(BenzS)]

Se usó inicialmente el método general, utilizando **0,07** gramos de [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ y **0,0424** gramos de BenzS, recuperando el producto de partida.

Además de con el proceso explicado anteriormente, esta reacción también se ha intentando conseguir en “**condiciones extremas**”. Es decir, se aumentaron los tiempos de reacción, de calentamiento y enfriamiento, así como una aportación extra de calor extra en el momento de agitación vigorosa inicial. También aumentamos la cantidad de BenzS aportado, en relación **1:2,83** (**0.06** gramos).

Aunque por este procedimiento **no hemos conseguido el resultado deseado y mayoritariamente se recupera el compuesto de partida**, las distintas técnicas indican la formación de una pequeña cantidad del producto final.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

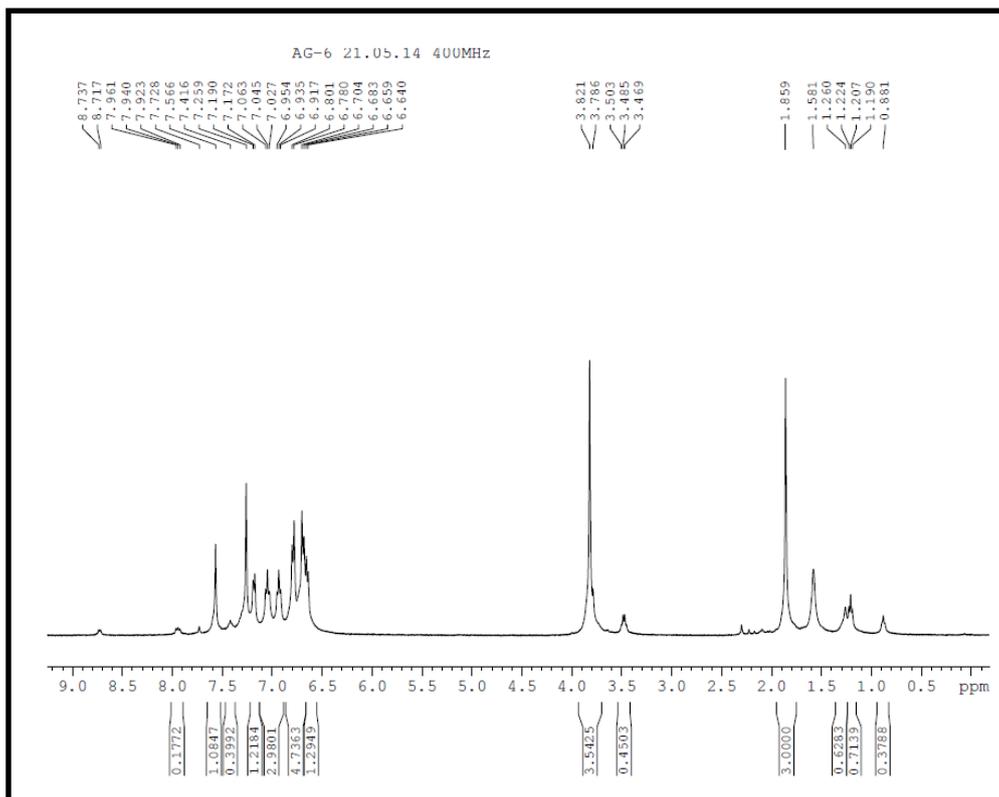
Color: amarillo limón
Rendimiento: 71%

- RMN → no podemos afirmar que la reacción haya tenido éxito, ya que aparecen las resonancias del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeñas señales del producto final.
- IR → no se le observan cambios apreciables respecto al producto de partida mediante esta técnica.
- ESI → aparecen las señales del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeños fragmentos del producto final.

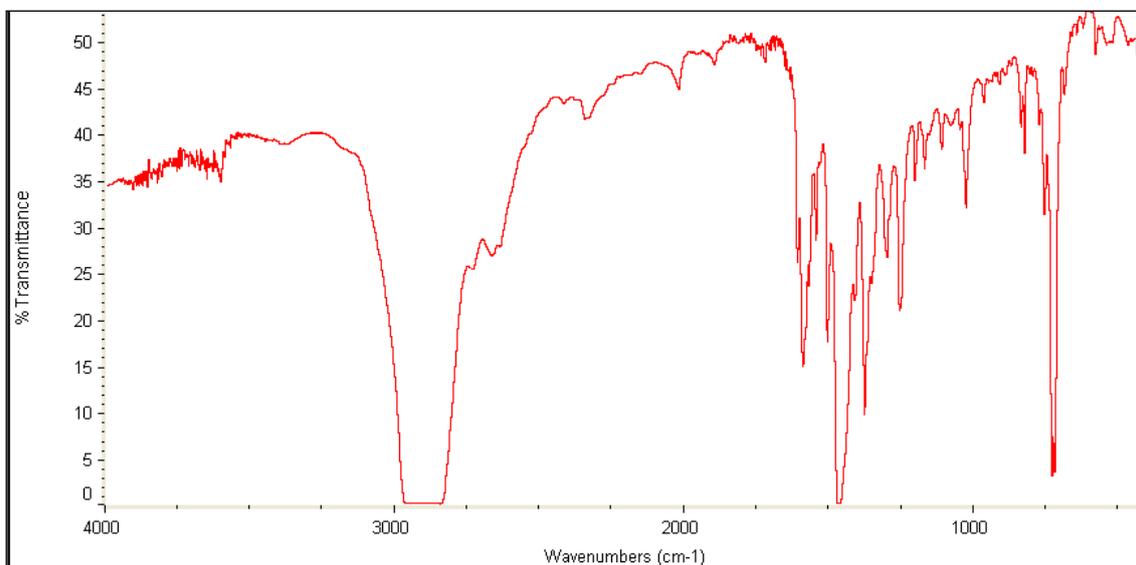
PM=542,71

Fragmento	m/z
M ⁺ + Na ⁺	566
[Pd(C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	344

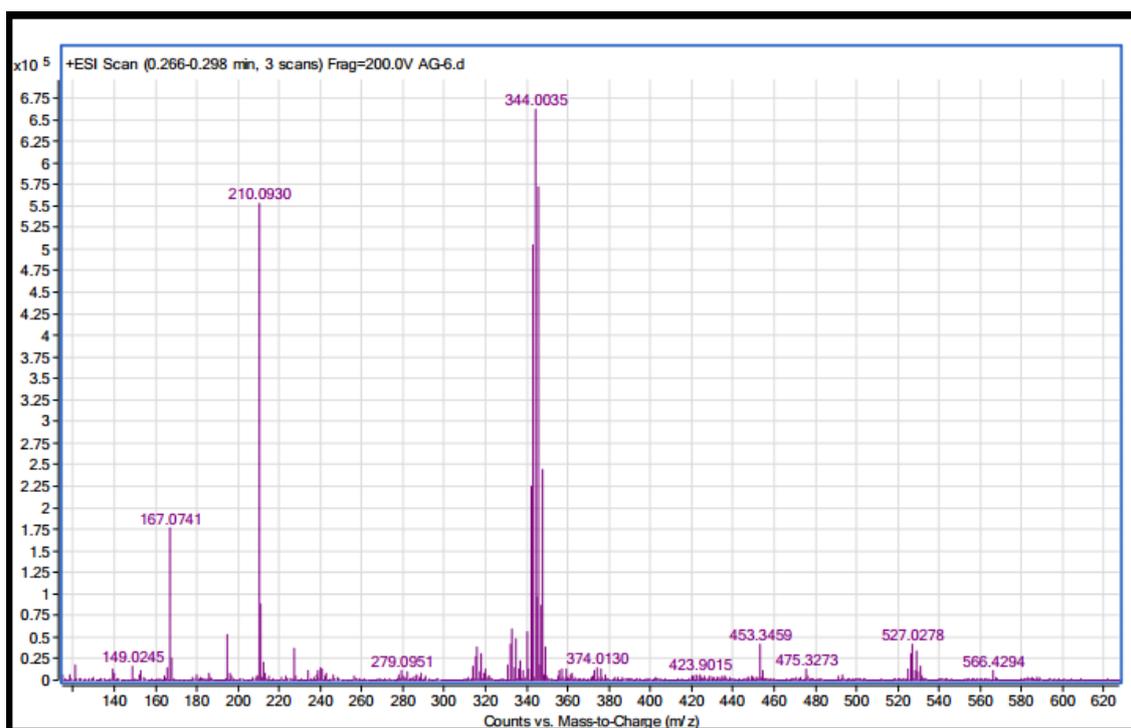
A continuación, se muestran los resultados gráficos:



Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N}\text{-OCH}_3)]_2$ conindicios de un nuevo producto en cloroformo deuterado (condiciones extremas)



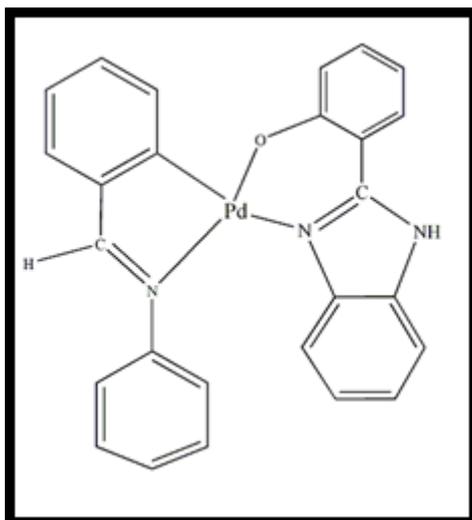
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O}\text{-C}^{\wedge}\text{N}\text{-OCH}_3)]_2$ con indicios de un nuevo producto (condiciones extremas)



Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ con indicios de un nuevo producto (condiciones extremas)

5.7) [Pd(bza)(BenzNH)]

Se prepara con el método general explicado anteriormente, utilizando **0,07** gramos de [Pd(μ -AcO)(bza)]₂ y **0,0426** gramos de BenzNH.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color: amarillo
Rendimiento: 77%

- IR (cm⁻¹):

C[^]N	1551m
Benz_NH	467m 558m 587m
	635m 745s 764w 858m 906w
	1033m 1133m 1261m 1304m
	1376m

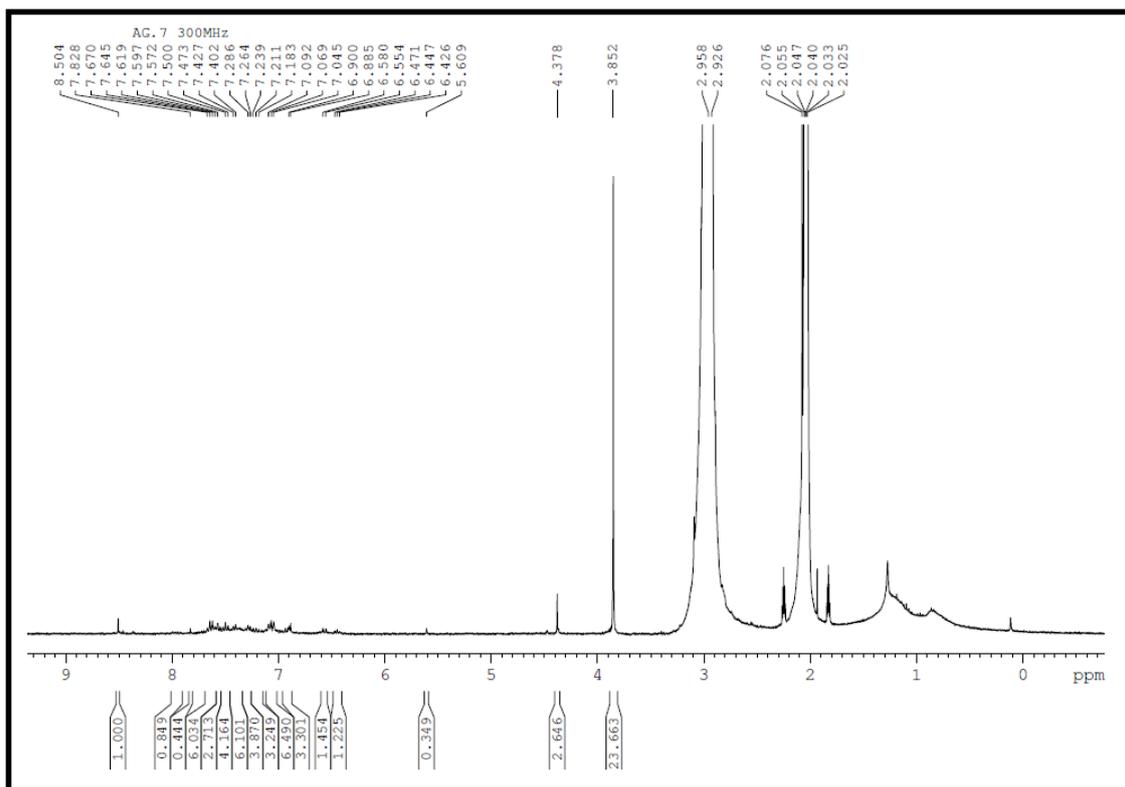
- RMN → no se ha conseguido obtener resultados satisfactorios, dado que este compuesto es muy insoluble en cloroformo deuterado. Realizamos las mismas pruebas con acetona deuterada, pero aun así, tan sólo vemos señales muy pequeñas del producto final, lo que en cualquier caso confirma que ha habido reacción al no aparecer las señales del producto de partida con puentes de acetato.

- ESI:

PM=495,22

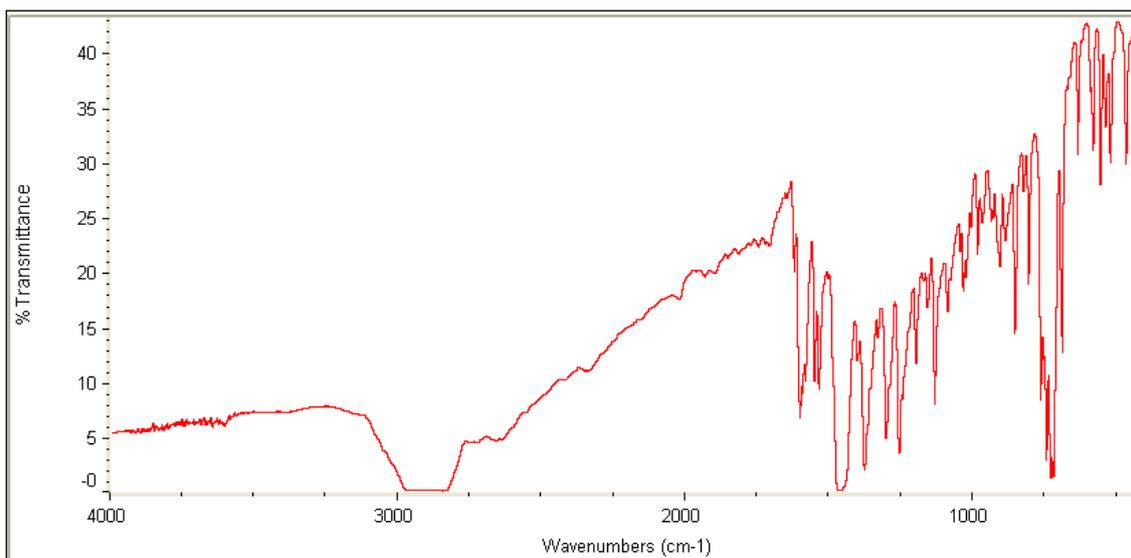
Fragmento	m/z
M ⁺	496,22
[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314

A continuación, se muestran los resultados gráficos de las pruebas indicadas:

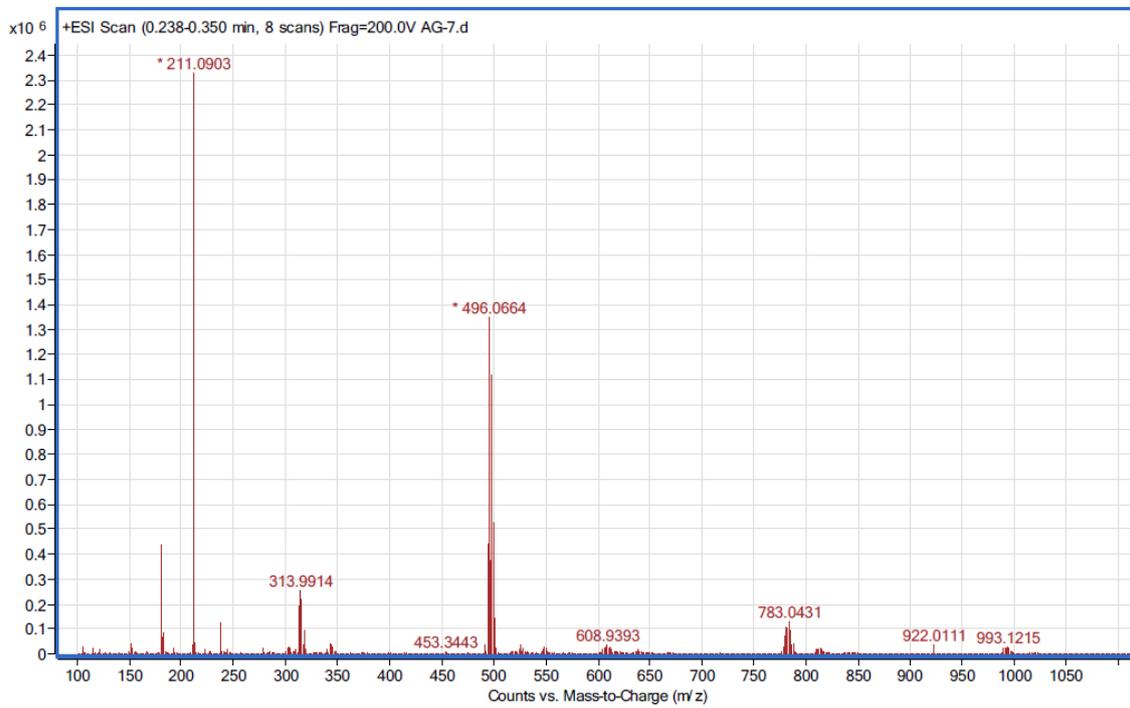


Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzNH})]$ en acetona deuterada (condiciones iniciales)

→ Observamos la *gran insolubilidad* ya que las bandas más altas son las correspondientes al disolvente.



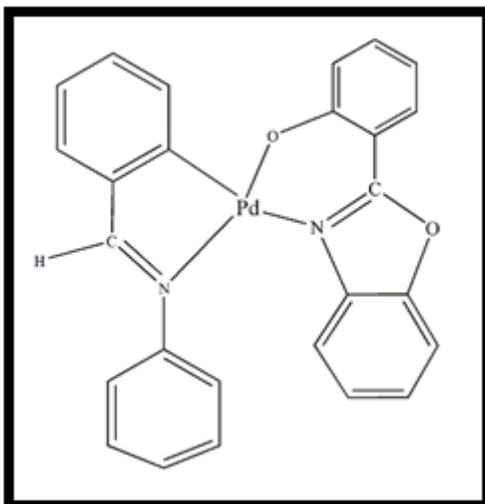
Espectro de IR de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzNH})]$ (condiciones iniciales)



Espectro ESI de [Pd(bza)(BenzNH)] (condiciones iniciales)

5.8) [Pd(bza)(BenzO)]

Se utilizó el método general explicado anteriormente, haciendo reaccionar **0,07** gramos de $[Pd(\mu\text{-AcO})(bza)]_2 \text{AcO}(bza)]_2$ y **0,0428** gramos de BenzO.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color: amarillo
Rendimiento: 65%

- IR (cm⁻¹):

C[^]N 1548m
Benz_O 671w 769m 783w
879m 966m 1066m 1133w
1148m 1189w 1251s 1380s
1545m 1610m

- RMN → En este caso se obtuvo un buen espectro de RMN, con una buena solubilidad del producto analizado. En la ampliación podemos ver incluso dos juegos de señales correspondientes a los isómeros cis- y trans-, que aparecen solapadas en la zona aromática y dificultan la asignación.

- ESI:

PM=496,22

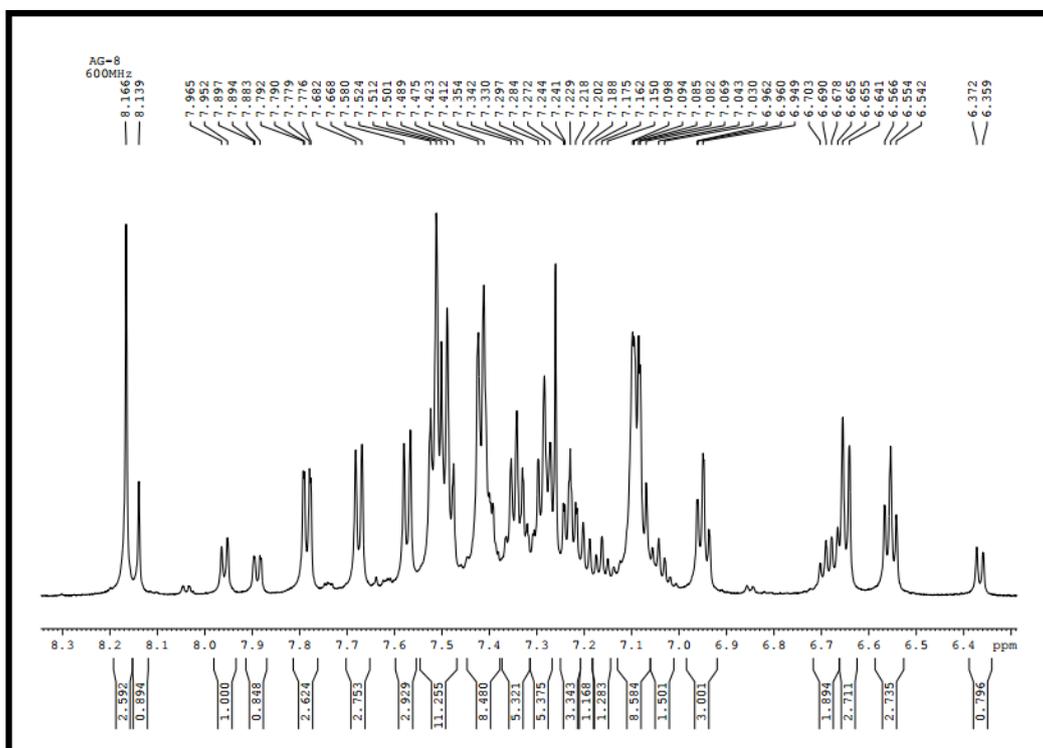
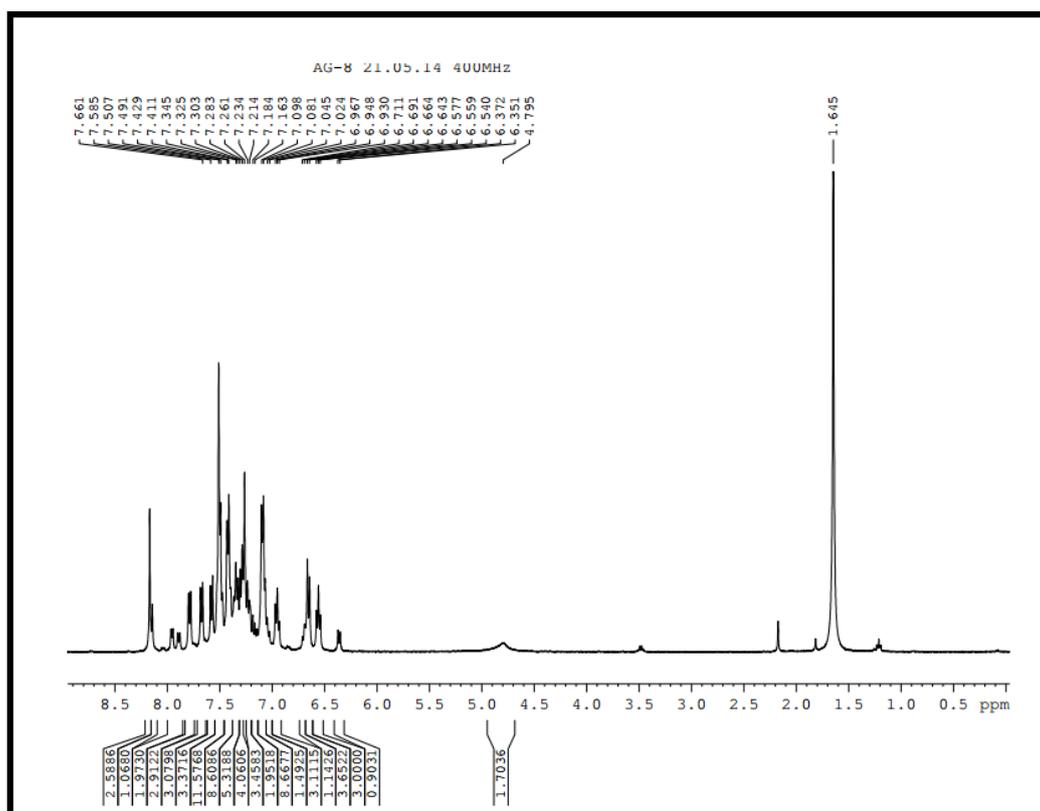
Fragmento	m/z
M ⁺	497,22
[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314

- Difracción de Rayos X

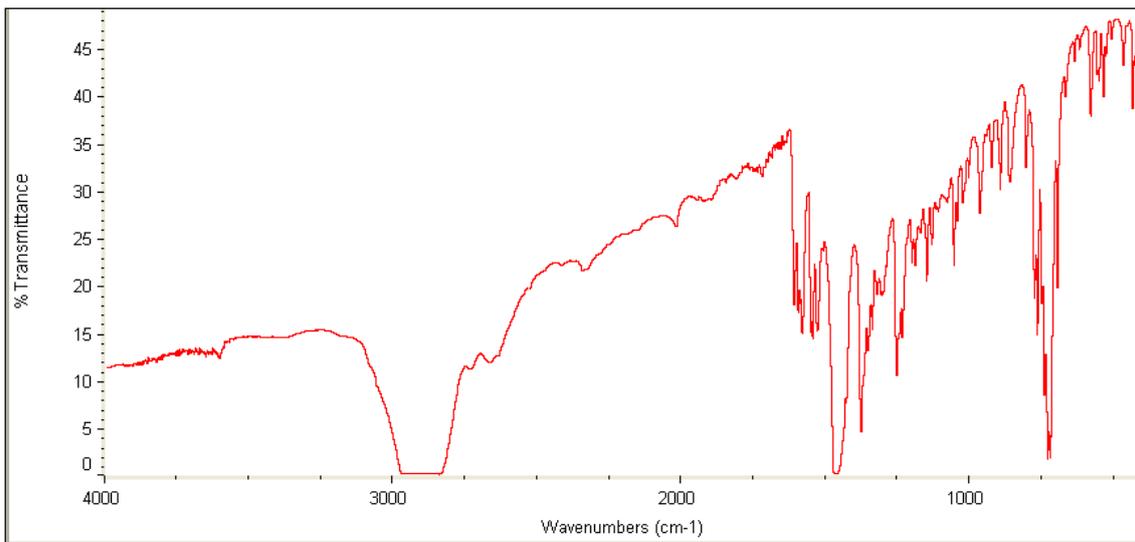
Longitudes de enlace (Å)	
Pd(1)-C(1)	1,971(3)
Pd(1)-N(1)	2,050(3)
Pd(1)-N(2)	2,141(3)
Pd(1)-O(1)	2,007(2)

Ángulos (°)	
C(1)-Pd(1)-N(1)	80,41(12)
C(1)-Pd(1)-N(2)	174,81(11)
C(1)-Pd(1)-O(1)	89,62(11)
N(1)-Pd(1)-N(2)	103,90(10)
N(1)-Pd(1)-O(1)	168,01(10)
N(2)-Pd(1)-O(1)	86,42(10)

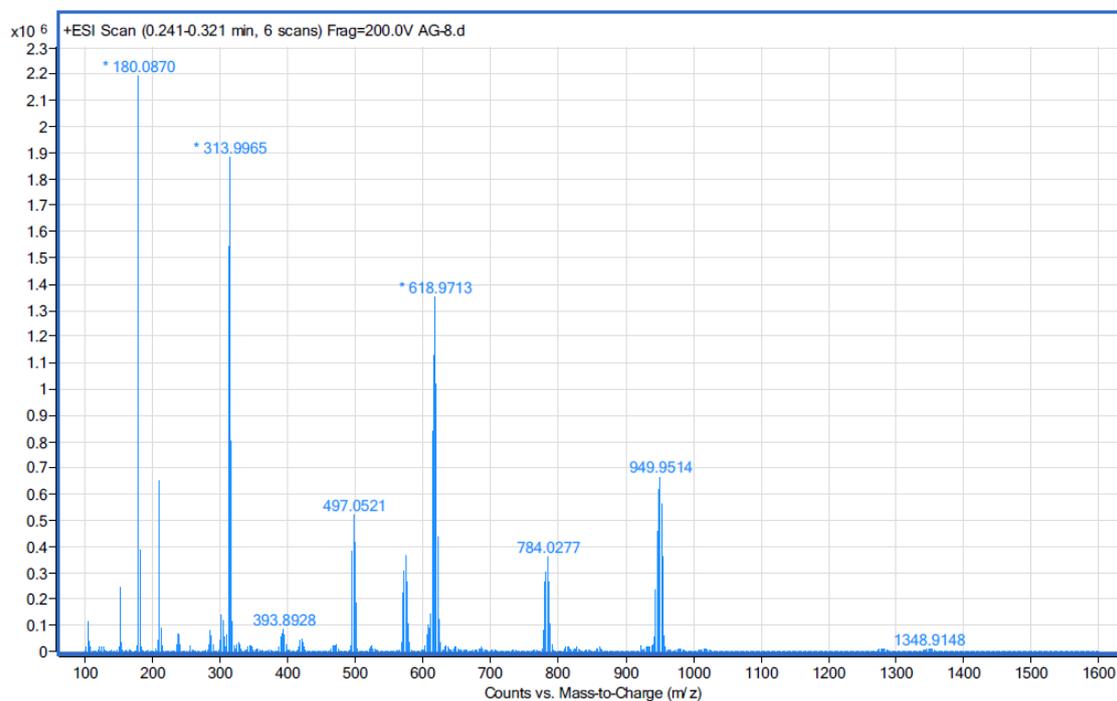
A continuación, se muestran los resultados gráficos de las pruebas indicadas:



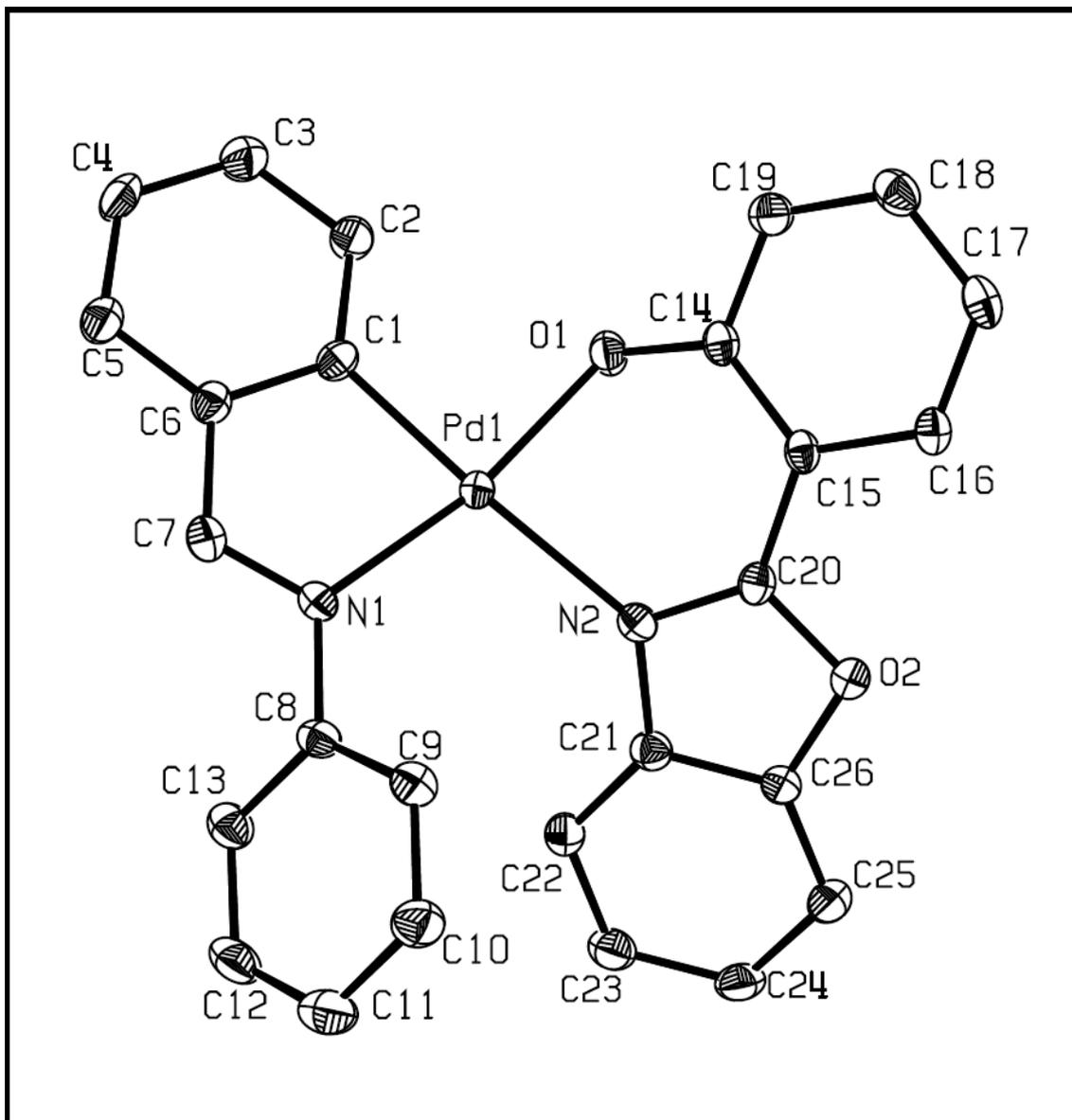
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzO})]$ y ampliación, en cloroformo deuterado (condiciones iniciales)



Espectro IR de [Pd(bza)(BenzO)] (condiciones iniciales)



Espectro ESI de [Pd(bza)(BenzO)] (condiciones iniciales)



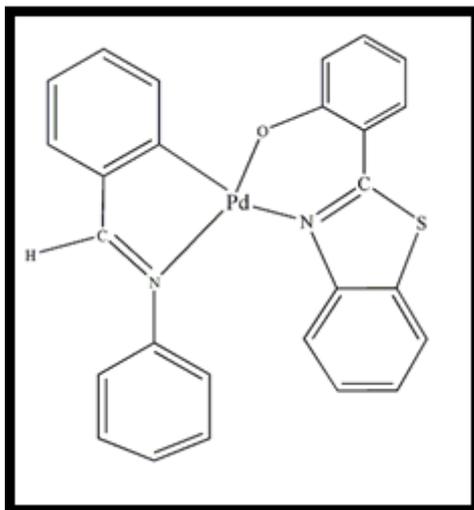
Difracción Rayos X de[Pd(bza)(BenzO)] (condiciones iniciales)

5.9) [Pd(μ -AcO)(bza)(BenzS)]

Se prepara con el método general, utilizando **0,07** gramos de [Pd(μ -AcO)(bza)]₂ y **0,0461** gramos de BenzS.

Además de con el proceso explicado anteriormente, esta reacción también se ha intentado conseguir en “**condiciones extremas**”. Es decir, se aumentaron los tiempos de reacción, de calentamiento y enfriamiento, así como una aportación extra de calor extra en el momento de agitación vigorosa inicial. También aumentamos la cantidad de BenzS aportado, en relación **1:2,60 (0.06** gramos).

Aunque por este procedimiento **no hemos conseguido el resultado deseado y mayoritariamente se recupera el compuesto de partida**, las distintas técnicas indican la formación de una pequeña cantidad del producto final.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color: amarillo limón
Rendimiento: 69%

- RMN → En este caso se obtuvo un buen espectro de RMN, con una buena solubilidad del producto analizado. En la ampliación podemos ver incluso dos juegos de señales correspondientes a los isómeros cis- y trans-, que aparecen solapadas en la zona aromática y dificultan la asignación.

- IR (cm⁻¹):

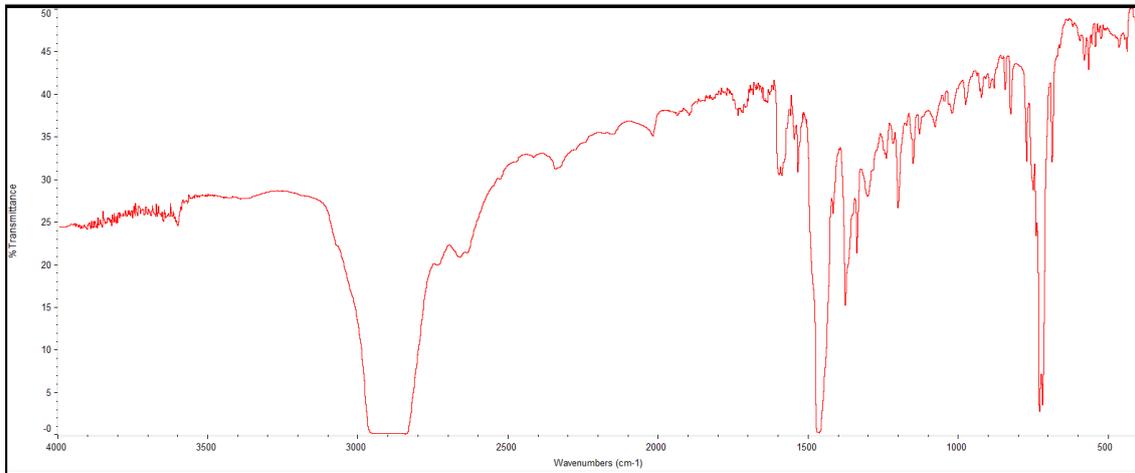
c[^]N	1534m
BenzS	447w 584w 771m
	824m 884w 778m 1150m
	1203m 1335m 1560w

- ESI→ aparecen las señales del producto de partida como mayoritarias y sólo pequeños fragmentos del producto final.

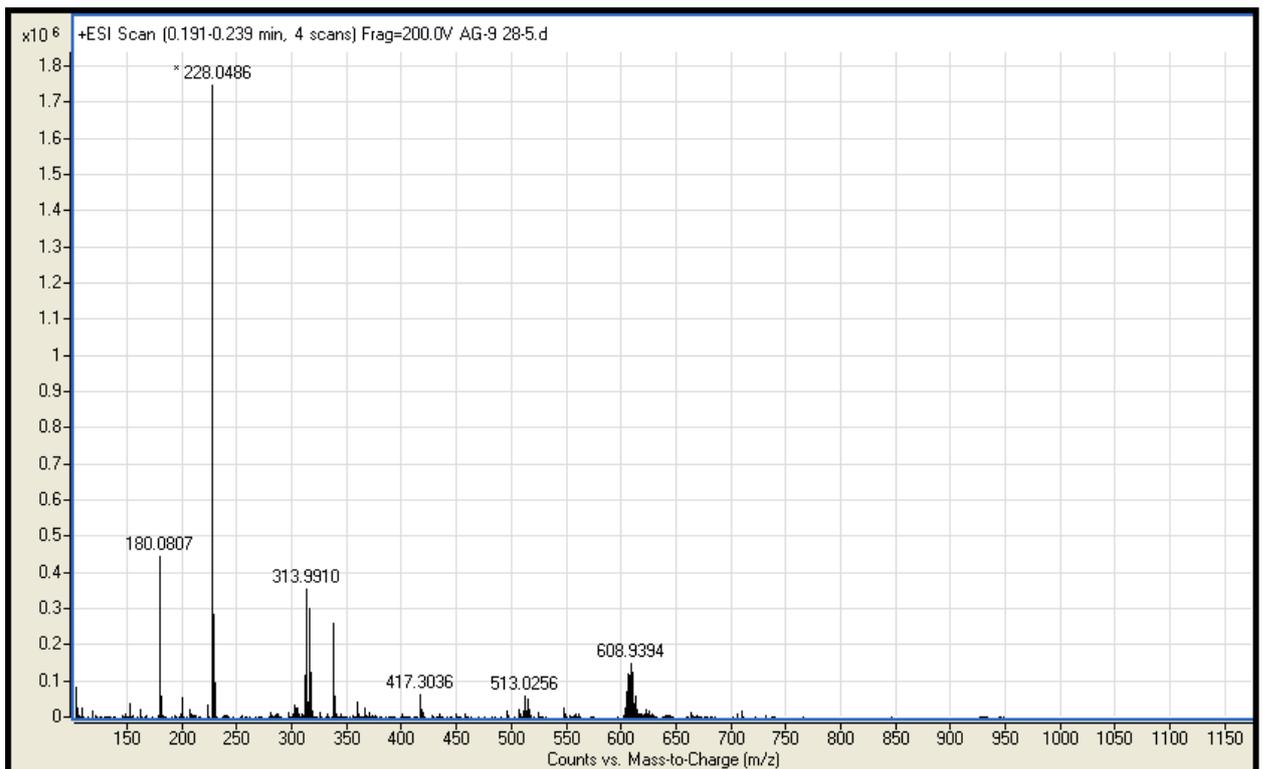
PM=512,29

Fragmento	m/z
M ⁺	513,29
[Pd(C [^] N) (H-COO)]-O	314

A continuación, se muestran los resultados gráficos de las pruebas indicadas:



Espectro IR de [Pd(μ-AcO)(bza)] con indicios de un nuevo producto



Espectro ESI de [Pd(μ-AcO)(bza)] con “fragmentos” de un nuevo producto

CAPÍTULO 4

--- CONCLUSIONES FINALES ---

1.CONCLUSIONES

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

1. Se han sintetizado los complejos ortometalados $[Pd(Bza)(\mu-AcO)]_2$, $[Pd(C^N-OCH_3)(\mu-AcO)]_2$ y $[Pd(CH_3O-C^N-OCH_3)(\mu-AcO)]_2$ 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 distintos benzazoles comerciales, conduce a la formación de los correspondientes complejos neutros de Pd (II) mononucleares con el radical ortometalado de fórmula general: $[Pd(R_1-C^N-R_2)(BenzX)]$. Donde C^N corresponde a la base de Schiff que actúa como esqueleto ortometalado, y BenzX a los benzazoles comerciales 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. Se descubrió que no todas las combinaciones de precursor dinuclear y benzazoles eran de obtención similar y simple: en el caso de $X=NH$, se obtiene fácilmente el producto con los tres precursores, y cuando $R_1=R_2=H$, extremando las condiciones de reacción, también obtenemos el compuesto buscado con los diferentes benzazoles comerciales. Sin embargo, en el resto de casos a pesar de extremar las condiciones de reacción, tan sólo se comienzan a ver indicios del nuevo producto.

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 nos ayudaron a determinar si la reacción había tenido lugar en cada caso, sin embargo, no se pudieron identificar con claridad cada uno de sus elementos debido a que algunos de los compuestos eran muy insolubles en el disolvente donde se realizó la prueba y otros no habían terminado de reaccionar completamente para que desapareciera el precursor dinuclear de Pd (II) y nos quedara tan sólo el nuevo producto. En algunos de los espectros de los nuevos complejos ortometalados de Pd (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 compuestos finales, son concordantes con las formulaciones propuestas y encontramos la señal buscada con mayor o menor intensidad. Sin embargo, también cabe destacar la interferencia del ligando formiato produciendo recombinaciones, proveniente del tampón utilizado en la técnica.
5. Se ha determinado por difracción de rayos X (monocristal), la estructura del complejo $[\text{Pd}(\text{bza})(\text{BenzO})]$, confirmándose su naturaleza mononuclear y un entorno del metal prácticamente plano.