



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 tionas heterocíclicas como ligandos auxiliares

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Elba Martínez Hernández

Director: José Luis Serrano Martínez

Codirector: Luis García González



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, Octubre de 2015



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales

etsii UPCT

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

Titulación: Grado en Ingeniería Química Industrial

Alumna: Elba Martínez Hernández

Directores: José Luis Serrano Martínez
Luis García González

Cartagena, Octubre de 2015

Agradecimientos

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

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

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

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

A mis familiares y amigos por todo el apoyo recibido en estos años y por su cariño y amor incondicional.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

1. Complejos ciclotmetalados 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 química médica	13
1.3.2. Paladaciclos como precursores de catalizadores.....	16
1.3.3. Paladaciclos mesogénicos (Cristales líquidos)	19
1.3.4. Paladaciclos fotoluminiscentes	25
2. Las tionas heterocíclicas.....	28
3. Objetivos y estructuración del trabajo	30

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis de bases de Schiff.....	32
2. Síntesis de los complejos precursores.....	40
3. Síntesis de complejos ortometalados de paladio con tionas heterocíclicas como ligando auxiliar.....	47

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

1. Técnicas experimentales	64
1.1. Espectroscopía infrarroja	64
1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	64

1.3. Espectrometría de masas	64
1.4. Difracción de Rayos X	64
2. Preparación de bases de Schiff	65
2.1. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)	65
2.2. Preparación de N-benciliden-p-anisidina	68
2.3. Preparación de bencilidenanilina	70
2.4. Preparación de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)	72
2.5. Preparación de N-4metoxibencilidenanilina.....	74
2.6. Preparación de N-saliciliden-p-anisidina.....	77
2.7. Preparación de N-saliciliden(4-cloroanilina)	80
2.8. Preparación de N-saliciliden-4sulfonatoanilina	82
3. Preparación de los complejos precursores.....	85
3.1. Primer precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$	86
3.2. Segundo precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$	90
3.3. Tercer precursor: $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$	94
4. Preparación y espectros de nuevos complejos ortometalados de paladio (II) con tionas heterocíclicas como ligando auxiliar.....	98
4.1. Preparación de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{Tiomeimt})]$	98
4.2. Preparación de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{Tiobztzt})]$	102
4.3. Preparación de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)(\text{Tioetu})]$	106
4.4. Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}) + \text{Tiomeimt}]$	110
4.5. Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}) + \text{Tiobztzt}]$	114
4.6. Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}) + \text{Tioetu}]$	118
4.7. Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)+\text{Tiomeimt}]$	122

4.8. Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tiobztzt}]$	126
4.9. Preparación de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tioetu}]$	130

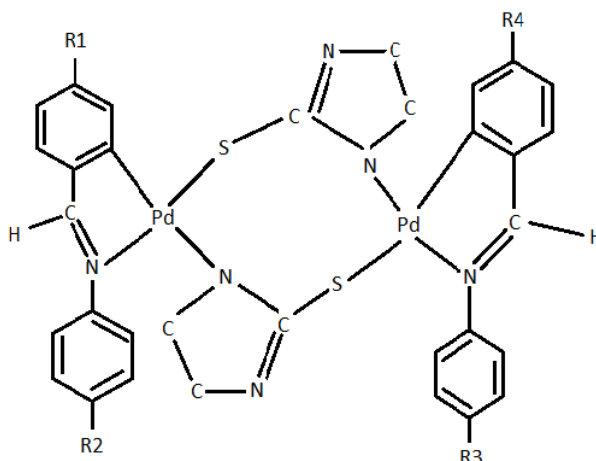
CAPÍTULO 4 – CONCLUSIONES

1. Conclusiones.....	135
----------------------	-----

CAPÍTULO 1

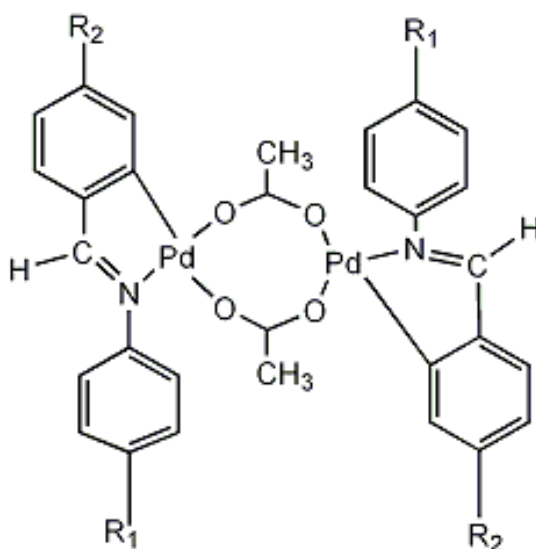
--- INTRODUCCIÓN---

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 tions heterocíclicas actuando como ligandos auxiliares S^N.



Esquema 1.1

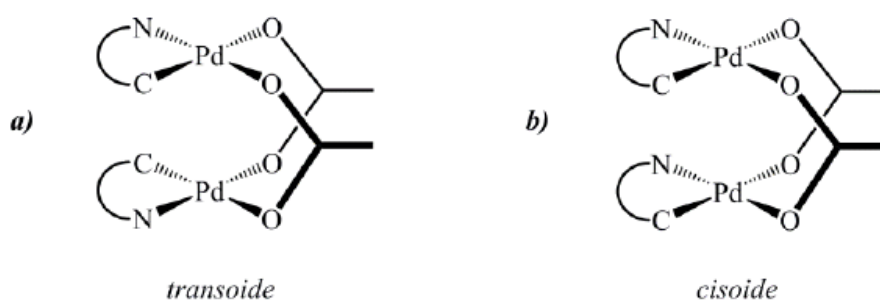
Para ello partiremos de los correspondientes acetato-complejos con ligandos ortometalados, que son precursores bien conocidos y ampliamente utilizados.



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 auxiliares, hemos utilizado tionas heterocíclicas comerciales, quedando en éstos, dos grupos -NH y -SH 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.

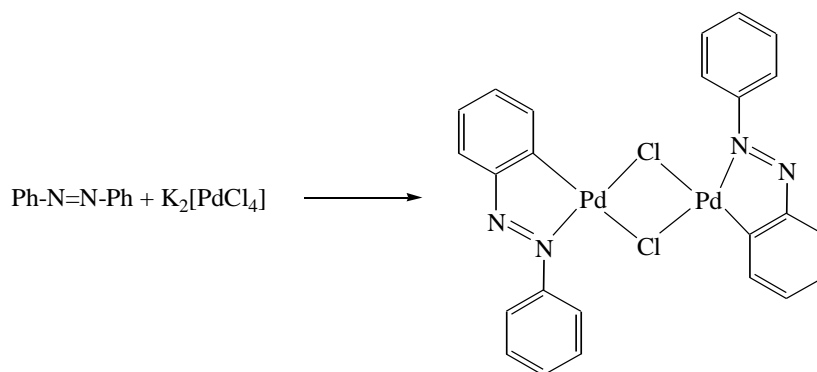
(c) *Palladacycles*; Eds J. Dupont, M. Pfeffer, Wiley-VCH: Weinheim, (2005).

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

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

La primera descripción de estos compuestos se debe a Cope y Siekman⁷ 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

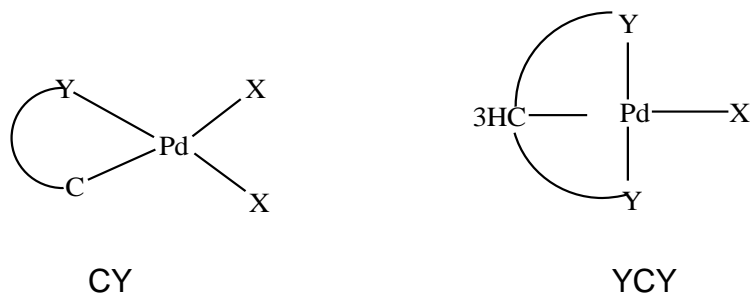
Desde entonces se han publicado numerosas revisiones dedicadas a su síntesis y a la reactividad del enlace Pd-C^{8 (a-o, z)}. Otras se han centrado en la aplicación de los paladaciclos en síntesis orgánica^{44(j,m-o,y)}, catálisis^{44(q,s,t,w,x,y)} y, más recientemente, a nuevos tipos de paladaciclos como los denominados “pincer”^{44(p,r,u,v)}.

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

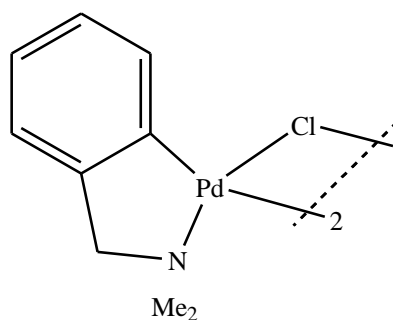
⁸ (a) G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 139. (b) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 327. (c) M.I. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 73. (d) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 97. (e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1979) 287. (f) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 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. Newkone, W.E. Puckett, V.K. Gupta, G.E. Kiefer, *Chem. Rev.* 86 (1986) 451. (m) M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 109 (1990) 567. (n) M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.* 64 (1992) 335. (o) J. Spencer, M. Pfeffer, *Adv. Met. Org. Chem.* 6 (1998) 103. (p) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 759. (q) W.A. Herrmann, V.P.W. Bohm, C.P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 23. (r) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem, Int. Ed.* 40 (2001) 3750. (s) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1917. (t) R. B. Bedford, *Chem. Commun.* 103 (2003) 1759. (u) M.E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* 59 (2003) 1837. (v) J.T. Singleton, *Tetrahedron*, 59 (2003) 1837. (w) F. Bellina, A. Carpita, B. Rossi, *Synthesis*, 15 (2004) 2419. (x) R.B.F. Bedford; C.S.J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2283. (y) I.P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4055. (z) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2527

1.1. TIPOS DE PALADACICLOS

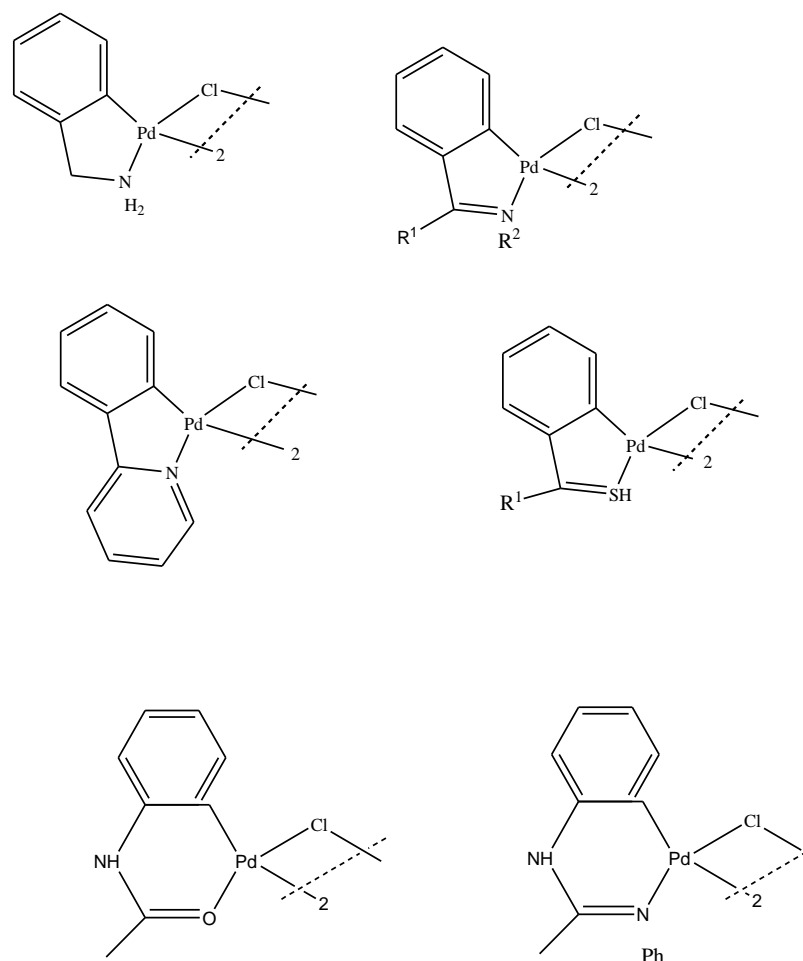
Inicialmente los paladaciclos se pueden dividir en dos tipos, aniónicos dadores de cuatro electrones (CY) o dadores de seis electrones (YCY).

**Esquema 1.5**

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

**Esquema 1.6**

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



Esquema 1.7

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

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

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

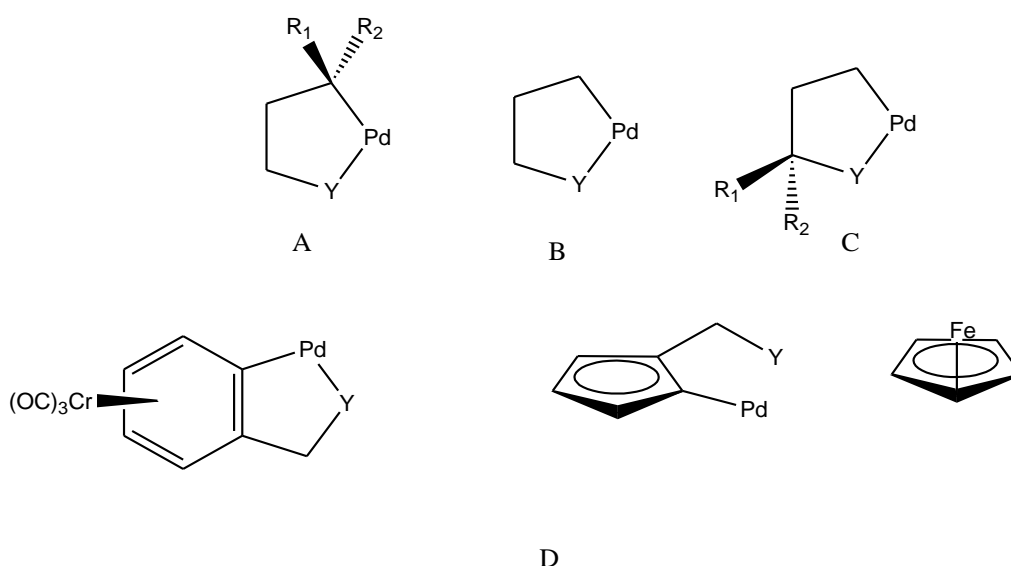
CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

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 paladaciclos 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 plantatos estequiométricos. En estos casos el ligando quiral permanece unido al Pd(II) ofreciendo un buen nivel de discriminación, mientras que ésta no se observa en otros casos en los que haya procesos redox Pd(II)/Pd(0) implicados y el ligando es liberado, como en la reacción de Heck.

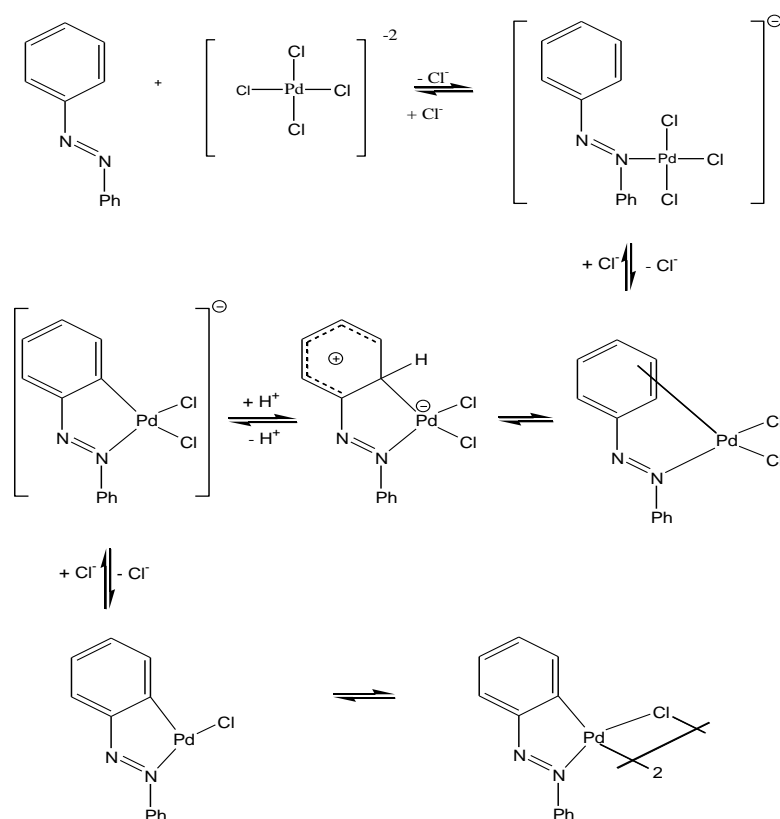
¹⁰ T.K. Hollis, L.E. Overman, *J Organomet. Chem.* 576 (1999) 290.

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.

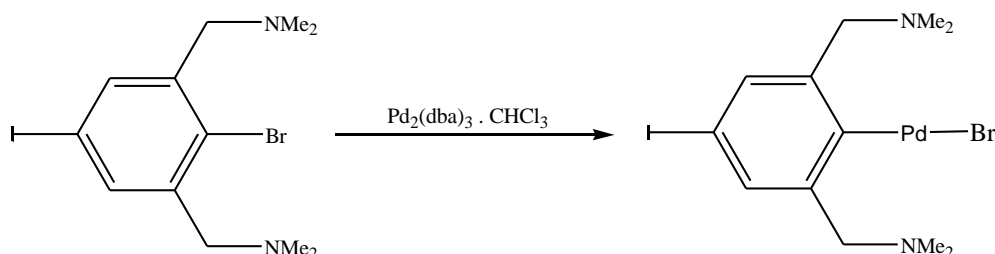
El primer método es el más simple y directo, utilizando como precursores sales de tetracloropaldato con una base o bien acetato de paladio en ácido acético o benceno. **En el presente proyecto** hemos utilizado este método con acetato de paladio en ácido acético como precursor. Se asume un mecanismo de sustitución aromática electrofílica que se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 1.9

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

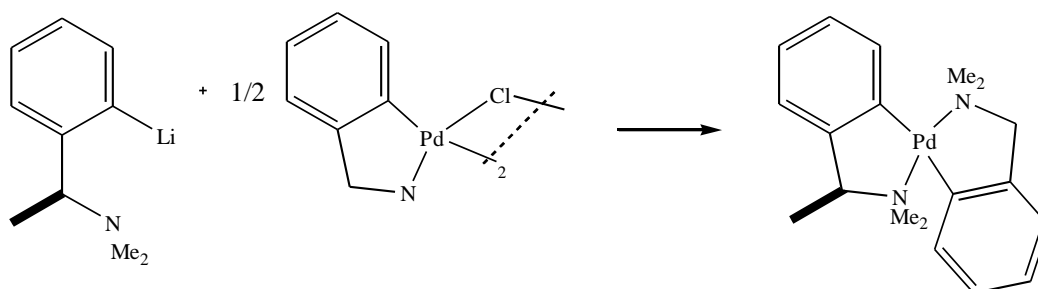
Por su parte, la adición oxidativa de haluros de arilo es un método útil para generar paladaciclos que no se pueden obtener por activación directa. En este caso los compuestos de partida habituales son $\text{Pd}(\text{dba})_2$ o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ que dan lugar a diferentes paladaciclos según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



Esquema 1.10

Esta ruta sintética es importante en la generación de paladaciclos 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 paladaciclos, siendo los reactivos de organolitio y organomercurio los más habituales. Por ejemplo, los compuestos de bis-ciclopaladato se preparan fácilmente por transmetalación vía ligandos organolitios que contienen átomos de nitrógeno u oxígeno, tal y como se muestra en el Esquema 1.11:



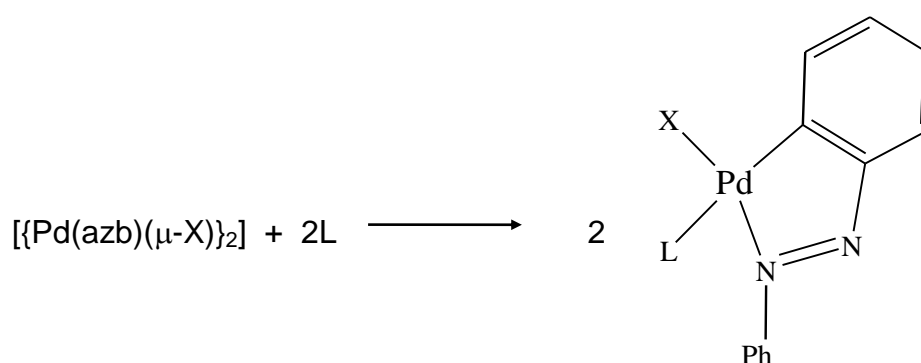
Esquema 1.11

¹¹ G. Rodriguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *J Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5127.

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

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 siguiente esquema:



Esquema 1.12

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 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) 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.

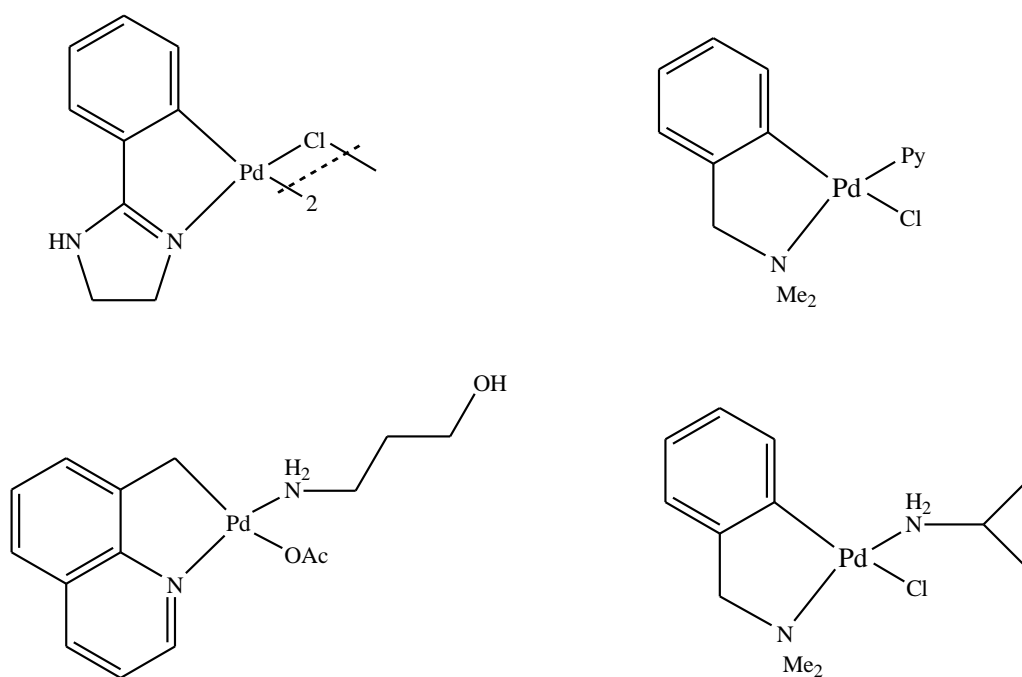
¹⁸ N. Cutillas, S. Y. Gorakh, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodríguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2784– 2797

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

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.

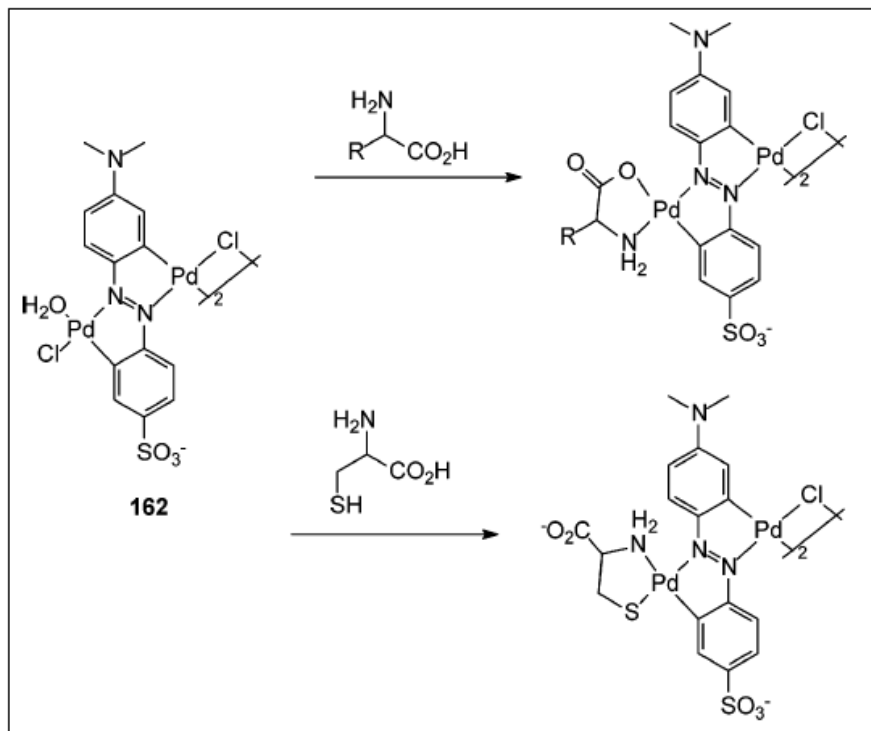


Esquema 1.13

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.

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

Otros azo-paladaciclos con grupos sulfonato se pueden emplear como sensores cromogénicos de aminoácidos en disolución acuosa. De ese modo se han seguido algunos restos específicos de metionina (relacionado con el Alzheimer) o la deficiencia de cisteína implicada en daños en el hígado o lesiones en la piel¹⁹.

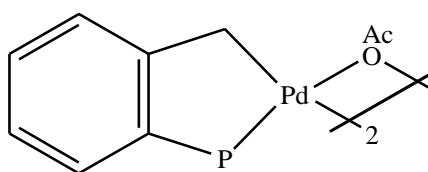


Esquema 1.14

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

1.3.2. PALADACICLOS COMO PRECURSORES DE CATALIZADORES

Las primeras aplicaciones en catálisis de algunos paladaciclos son relativamente recientes. Así, a mediados de los 80 se utilizó un 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 paladaciclo de Herrman-Beller²² (Esquema 1.15) lo que renovó el interés en estos compuestos como catalizadores, interés mantenido y aumentado hasta hoy.

**Esquema 1.15**

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

Por lo que respecta a la reacción de Heck, casi cualquier paladaciclo promueve el acoplamiento de yodo y bromoarenos con alquenos a temperaturas relativamente elevadas, frecuentemente con la ayuda de una base y bromuro de tetrabutilamonio. Es sabido que en estas condiciones de reacción (> 100° C) incluso trazas de paladio en los matraces pueden catalizar la 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.

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.

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.

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

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 paladacilos 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.

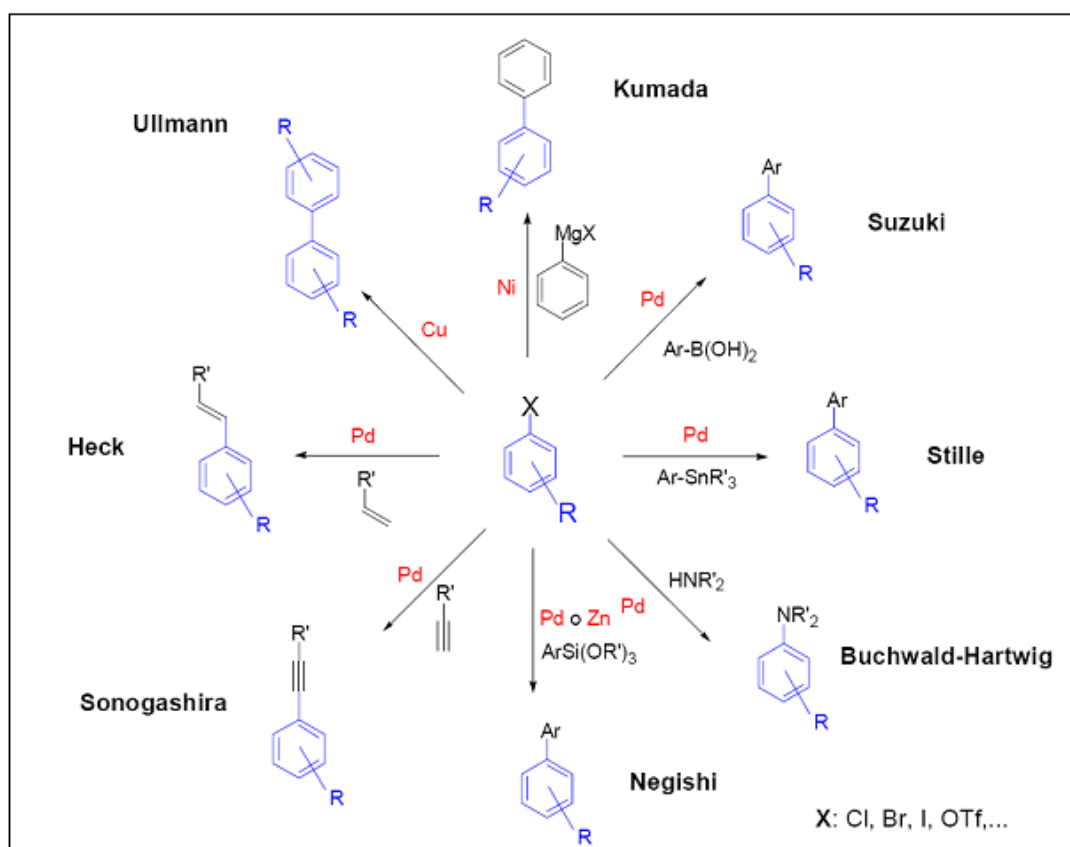
Los paladacilos son también buenos precursores de catalizadores para el acoplamiento de ácidos arilborónicos y haluros de arilo bajo condiciones de reacción suaves (reacción de Suzuki)^{22(w)}. De nuevo casi todos los paladacilos promueven el acoplamiento de bromuros y yoduros de arilo activados a temperaturas por encima de 80° C, con variaciones en función del disolvente y la base utilizados. Los principales retos en el acoplamiento de Suzuki son el uso de haluros de arilo poco reactivos, de los que hay pocos ejemplos²⁷ principalmente con fosfapaladacilos 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 1.16:

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.

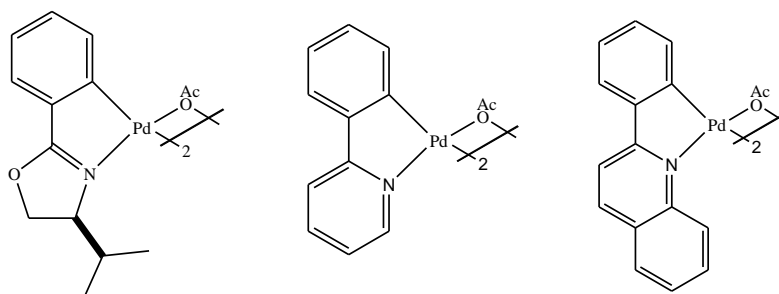
²⁷ a) D.A. Alonso, C. Najera, M.C. Pacheco, *J. Org. Chem* 67 (2002) 5588. b) R.B. Bedford, C.S.J. Cazin, *Chem. Commun.* (2001) 1540 c) T. Mino, Y. Shirae, M. Sakamoto, T. Fujita, *Synlett.* (2003) 882 d) D. Zim, A.S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont, A.L. Monteiro, *Org. Lett.* 2 (2000) 2881. e) S. Gibson, 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.



Esquema 1.16

Por otra parte, es destacable la participación de algunos paladaciclos en reacciones de oxidación que emplean oxígeno a presión atmosférica. Estos sistemas no son tan tóxicos como los oxidantes clásicos y presentan un mayor respeto medioambiental. Así, algunos paladaciclos derivados de 2-fenilpiridina, quinolina y oxazoles (Esquema 1.17) 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 1.17

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.

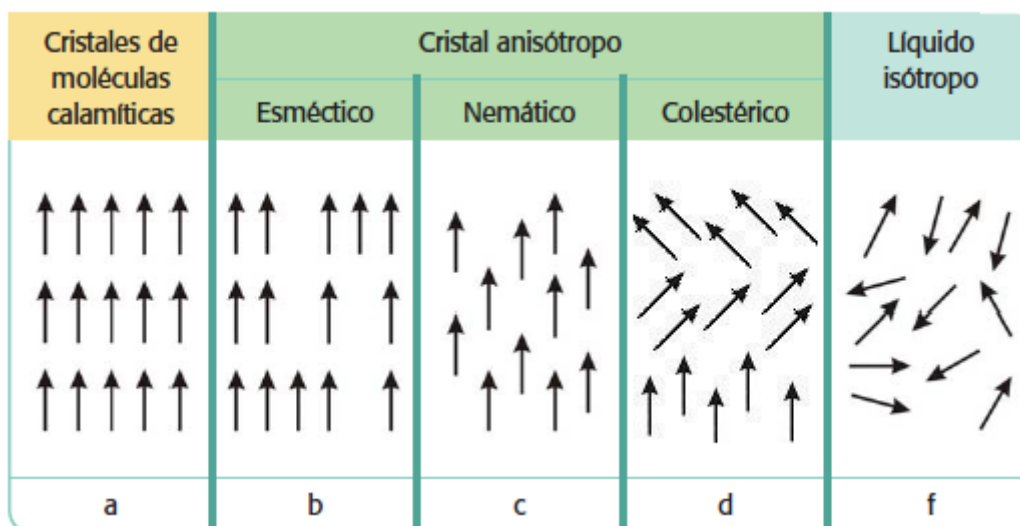
CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

- **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 Å . 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

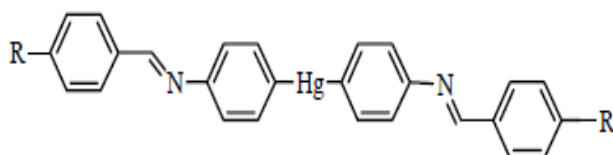
³⁰ Riachi, S. M., Carreño, C., Constable, L., Tarabáin, P., Freites, M., Guilevski, C. G. (*Programa de divulgación científica para la enseñanza de las ciencias Cordobensis*) (2005).



Esquema 1.18 -> 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. 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 1.19

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

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

La mayoría de los metalomesógenos descritos en la bibliografía no contienen enlaces $\sigma(M-C)^{32}$, 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.

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

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.

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.

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

introducidos por su elevada estabilidad térmica y la versatilidad de ortometalación a la hora de construir paladaciclos de diferentes geometrías.

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

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

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

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

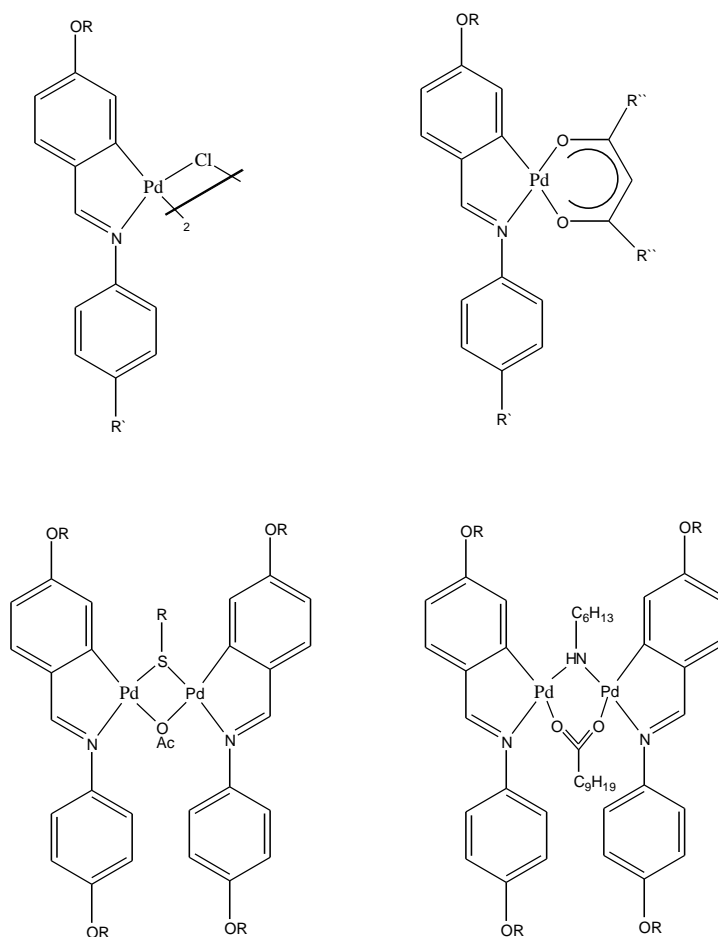
⁴⁴ M.J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1201.

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. Rodríguez-Medina, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 261

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN



Esquema 1.20

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 trabajo 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.

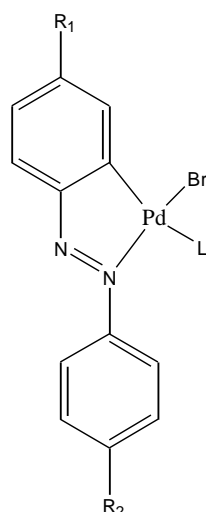
Los primeros ejemplos de paladaciclos que exhibían luminiscencia a temperatura ambiente fueron descritos por Kutal y colaboradores⁵¹. Sintetizaron una serie de paladaciclos derivados de la ortometalación de azobencenos sustituidos de forma asimétrica (Esquema 1.21) y determinaron sus propiedades fotoquímicas. 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 $R_1 = \text{NMe}_2$, $R_2 = \text{NO}_2$, $L = \text{cis-4-stilbazole}$

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

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

Esquema 1.21

La emisión de paladacilos 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 paladacilos 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 paladacilos 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 paladacilo derivado del pigmento Nile Red (compuesto 252) ($\Phi_{em} = 0.23$, $\lambda_{em} = 660 \text{ nm}$ a temperatura ambiente en disolución de CH_2Cl_2) con una emisión superior a la del ligando libre. Algunos de estos resultados se muestran a continuación.

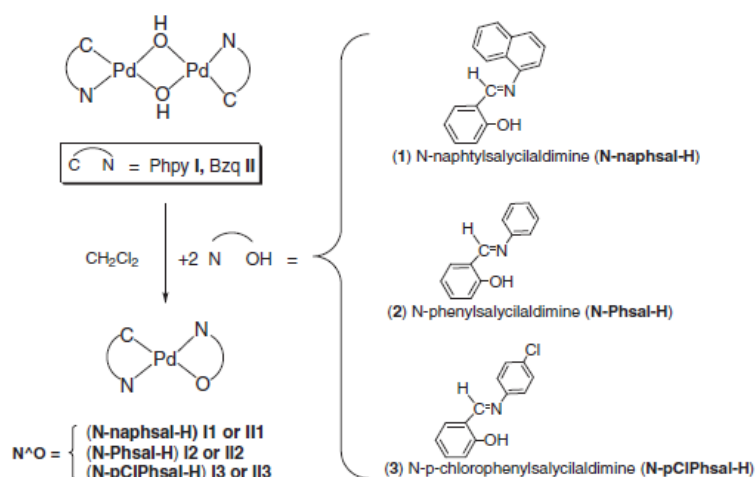
⁵² (a) M. Ghedini, D. Pucci, G. Calogero, F. Barigelletti, *Chem. Phys. Lett.* (1997) 267, 341. (b) I. Aiello, M. Guedini, M. La Deda, *J. Luminescence* 96 (2002) 249.

Paladaciclo	$\lambda_{\text{máx}}$ 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 1.22

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. Las tionas heterocíclicas

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

Recientemente ha habido un considerable interés en la química de ligandos polidentados con un juego de átomos dadores duro/blando. En este sentido los tionatos heterocíclicos con ligandos polifuncionales, y en muchos casos ricos en electrones, muestran una amplia variedad de modos de coordinación, dando lugar a complejos monoméricos y poliméricos. Exhiben además un amplio rango de aplicaciones, incluyendo su uso para modelizar las propiedades electrónicas y estructurales de los sitios activos en metaloenzimas, el tratamiento de la artrosis reumatoide o interesantes propiedades anticancerígenas. También se han descrito algunos ejemplos de complejos metálicos con ligandos tiona que han mostrado propiedades luminiscentes.

Las tionas heterocíclicas son ligandos ácidos débiles con valores de pKa entre 5-11, de modo que su reactividad frente a centros metálicos suele implicar su desprotonación. De esta manera, las moléculas de tiona son fácilmente desprotonadas por disoluciones acuosas/alcohólicas de hidróxido sódico o potásico. Algunas tionas heterocíclicas se desprotonan en presencia de una sal metálica, y bases orgánicas como la trimetil o trietilamina se han empleado de forma satisfactoria como agentes desprotonantes en la mayoría de los disolventes orgánicos habituales.

Por otra parte, la mayoría de los complejos de paladio y platino con ligandos tiona heterocíclica presentan una geometría plano cuadrada en la que éstos ligandos actúan como terminales enlazados por azufre, bidentados quelato o bidentados puente. En nuestro grupo de investigación de la UPCT hemos descrito recientemente la síntesis de paladaciclos⁵⁴ (fenilpiridina y benzoquinolina como ligandos ortometalados) que contenían una variedad de ligandos O^N y S^N

⁵⁴ M. D. Santana, R. García Bueno, G. García, G. Sánchez, J. García, J. Pérez, L. García, J. L. Serrano, *DaltonTrans.*, 2011,40, 3537–3546

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

dadore, y que han presentado unas interesantes propiedades fotofísicas tanto en disolución como en estado sólido.

Estos antecedentes han motivado nuestro interés en los complejos que se sintetizan en el presente proyecto.

3. OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

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

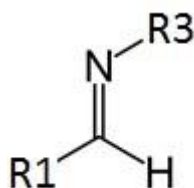
- I. Revisión bibliográfica sobre bases de Schiff, tionas heterocíclicas, paladaciclos y acetato-complejos de Pd (II) como precursores en síntesis.
- II. Preparación de precursores metálicos dinucleares de tipo μ -acetato con bases de Schiff.
- III. Preparación de nuevos complejos por reacción entre los precursores mencionados y ligandos con hidrógenos ácidos como son tres tionas heterocíclicas comerciales: 2-mercapto-1-metilimidazol, 2-mercaptobenzotiazol y etilentiourea. Los nuevos complejos serían potencialmente luminiscentes y con propiedades de cristales líquidos.
- IV. Caracterización por técnicas analíticas y espectroscopía (IR, H-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 de monocristal, de algunos 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. Hossein⁵⁵ *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

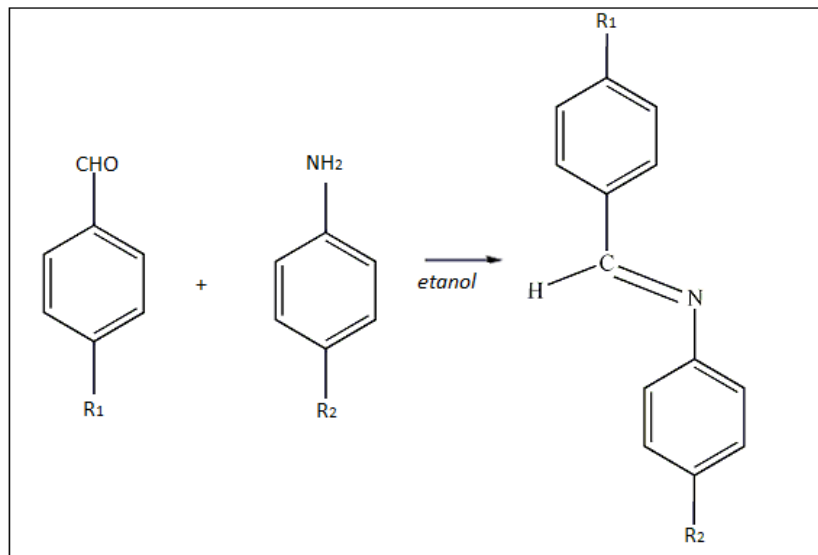
⁵⁵H.Naeimi, H.Sharghi, F.Salimi, and K.Rabiei, *Heteroat. Chem.*, 19 (2008) 43

popularidad ya que es un método limpio, barato y a menudo ofrece altos rendimientos y cortos tiempos de reacción.⁵⁶

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.⁵⁷, o la síntesis de bases de Schiff empleando zumo de limón como catalizador ácido.⁵⁸

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

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



Esquema 2.2

⁵⁶Z. Yang*, P. Sun, *MDPI*, 4 (2006) 1075

⁵⁷S.Bhagat, N. Sharma, and T.Singh Chundawat, *J. Chem.*,2013 (2013) 2

⁵⁸ S. Patil*, S. D. Jadhav and U. P. Patil, *J. Sch. Res. Lib*, 4 (2012)1074-1078

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

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

- 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 tiona.

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-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-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-(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**.

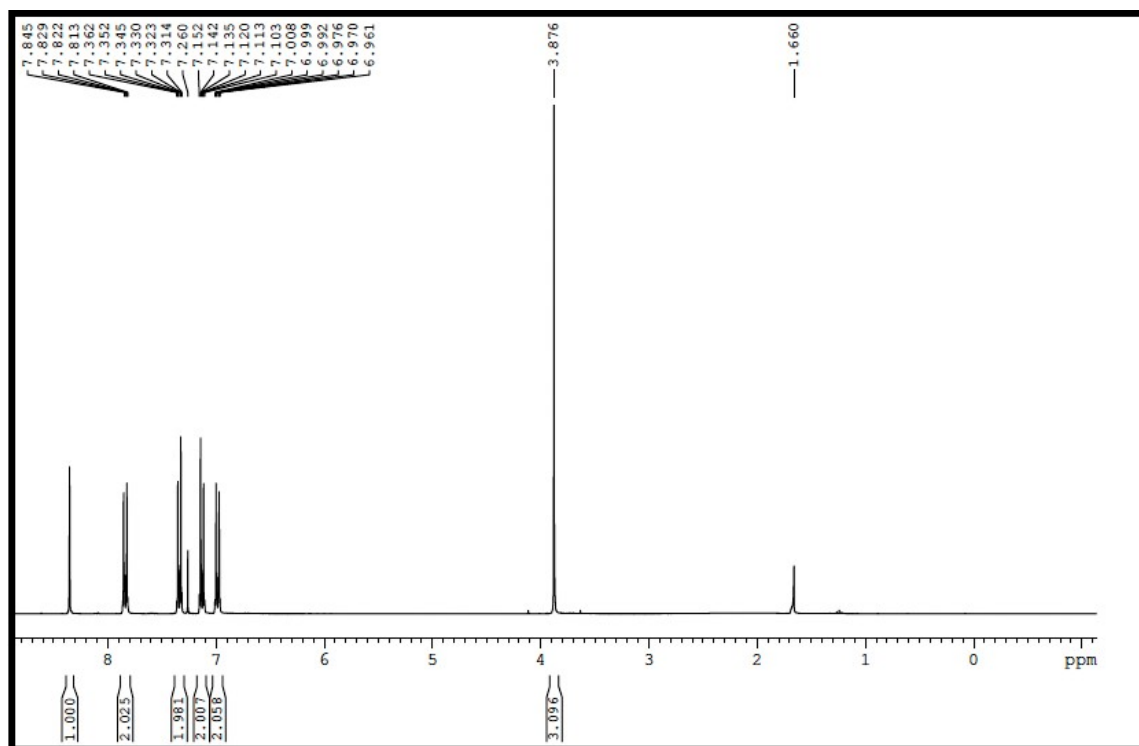


Figura 2.1 ¹H-RMN de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina

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-bencilidenanilina	1631 s; 1585 s; 1314 m; 1198 s 1174 m; 1076 m; 976 m; 909 m 765 m; 549 s; 442 m
N-benciliden-p-anisidina	1607 s; 1580 m; 1515 s; 1296 m 1250 s; 1180 m; 1110 m; 1037 s 841 s; 762 m; 552 s; 497 m
N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)	1604 m; 1579 m; 1512 m; 1320 m 1259 s; 1168 m; 1101 m; 1027 s 985 m; 842 s; 549 s
N-4metoxibencilidenanilina	1594 m; 1515 m; 1302 s; 1250 s 1165 s; 1021 s; 829 m; 695 m; 549 m

Tabla 2.2

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

A modo de comparación, en la figura 2.3 se muestra el espectro IR de N-bencilidenanilina que no tiene este tipo de sustitución y en el que esas bandas desaparecen.

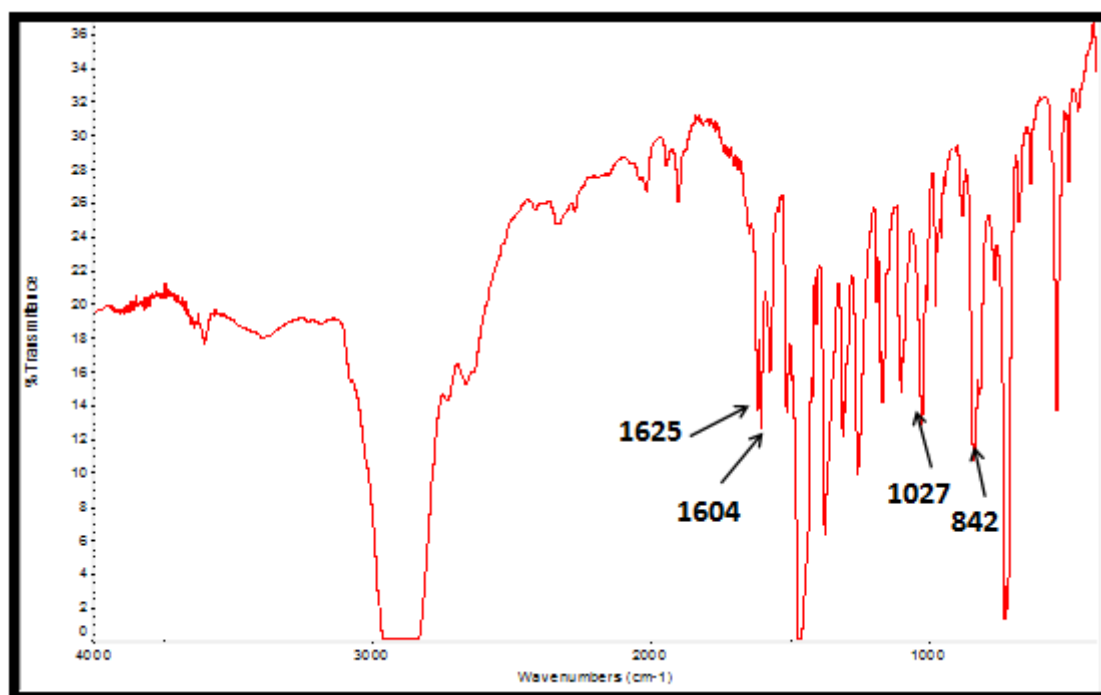


Figura 2.2 IR de N-4metoxibenciliden-p-cloroanilina

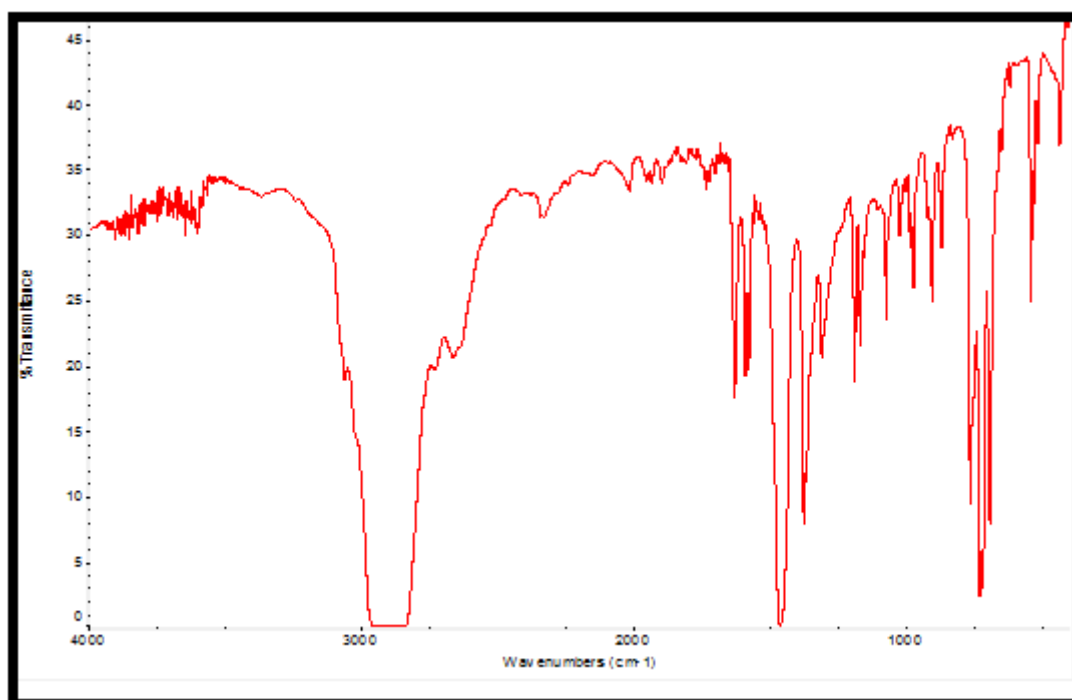
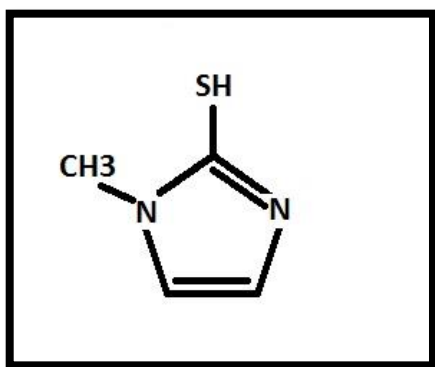


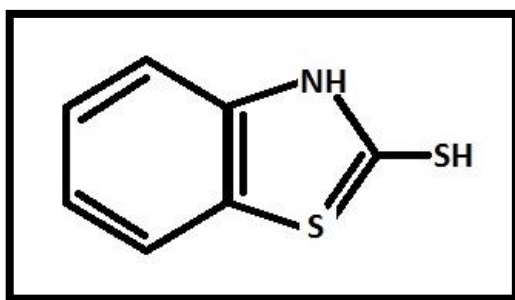
Figura 2.3 IR de N-bencilidenanilina

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

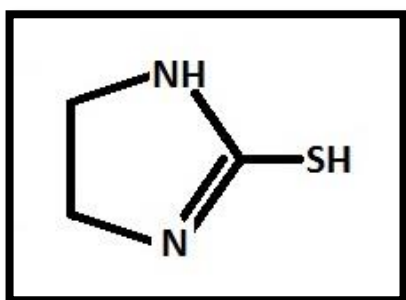
Los productos finales que nos planteamos sintetizar en este proyecto contienen tionas heterocíclicas comerciales como coligandos, las cuales se han utilizado tal cual se adquieren. Son las que se muestran a continuación:



2-mercapto-1-metilimidazol
(Tiomeimt)



2-mercaptobenzotiazol
(Tiobztzt)



Etilentiourea
(Tioetu)

Esquema 2.3

2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES

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

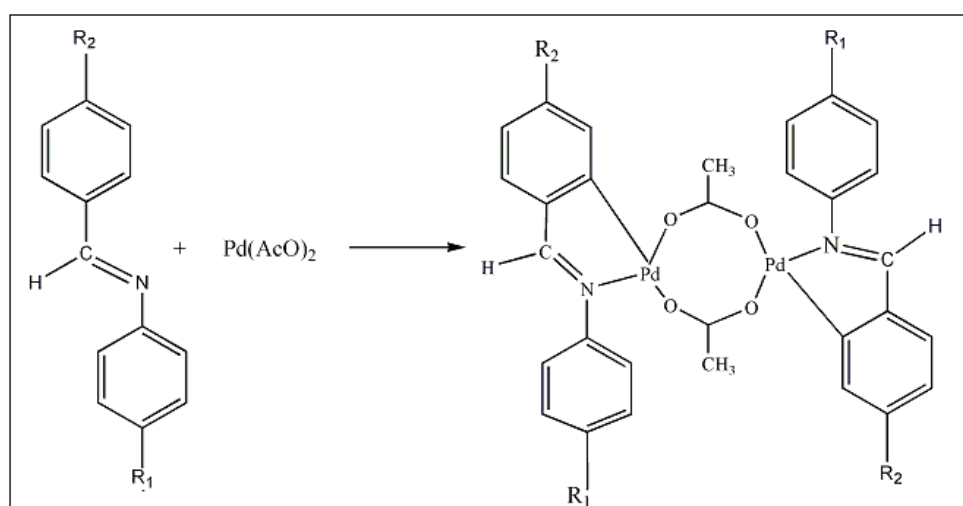
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3 = \text{N}-(4\text{metoxibenciliden})(p\text{-anisidina})$

Bza = N-bencilidenanilina

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

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

En nuestro caso, conseguimos aislar el complejo $[\{\text{Pd}(\text{Bza})(\mu\text{-AcO})\}_2]$ 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

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las *Tablas 2.3, 2.4 y 2.5* se muestran los datos más relevantes de la caracterización de éstos compuesto por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas:

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los precursores	
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)
<p>[Pd(μ-AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂ R1 =CH₃O R2 = CH₃O</p>	<p>7.51 (s, 2H, N=CH) 7.14 (d, 2H, 2H₆ C[^]N, J=8.4 Hz) 6.65 (m, 8H, arom) 6.56 (dd, 2H, H₅ C[^]N, J=8.4 Hz J*=2.4 Hz) 6.00 (d, 2H, H₃ C[^]N, J=2.4 Hz) 3.80 (s, 6H, CH₃O) 3.55 (s, 6H, CH₃O) 1.91 (s, 6H, CH₃COO)</p>
<p>[Pd(μ-AcO)(bza)]₂ R1 = R2 = H</p>	<p>7.64 (s, 2H, N=CH) 7.18-7.24 (m, 8H, 6H arom + 2H₆ C[^]N) 7.06 (m, 2H, H₅ C[^]N) 6.95 (m, 2H, H₄ C[^]N) 6.84 (dd, 4H, arom, J=8.04 Hz, J*=1.5 Hz) 6.64 (d, 2H, H₃ C[^]N, J=7.20) 1.80 (s, 6H, CH₃COO)</p>
<p>[Pd(μ-AcO)(C[^]N-OCH₃)]₂ R1 =CH₃O R2 = H</p>	<p>7.56 (s, 2H, N=CH) 7.17 (dd, 2H, 2H₆ C[^]N, J=7.4 Hz, J*=1.6) 7.04 (m, 2H, H₅ C[^]N) 6.93 (m, 2H, H₄ C[^]N) 6.78 (m, 4H, arom) 6.68 (m, 4H, arom) 6.63 (dd, 2H, H₃ C[^]N, J=8 Hz, J*=0.8 Hz) 3.81 (s, 6H, CH₃O) 1.86 (s, 6H, CH₃COO)</p>

Tabla 2.3

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

Tabla 2.4

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

Tabla 2.5

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de infrarrojo (Figura 2.4) muestra las absorciones características del **ortometalado** en torno a 1548 y 1505 cm^{-1} además de la fuerte banda de absorción de **carbonilo** que aparece centrada en 1575 y 684 cm^{-1} . La presencia o ausencia de esta banda en los espectros IR, como veremos más adelante, aporta una información rápida y eficaz cuando el complejo se utiliza como precursor de nuevos órgano-derivados de Pd (II). Como hemos comentado anteriormente, también se observan dos bandas intensas propias de la **sustitución -para** en 1034 cm^{-1} y 839 cm^{-1} en el caso de los precursores que poseen grupos *metoxi*- en esa posición.

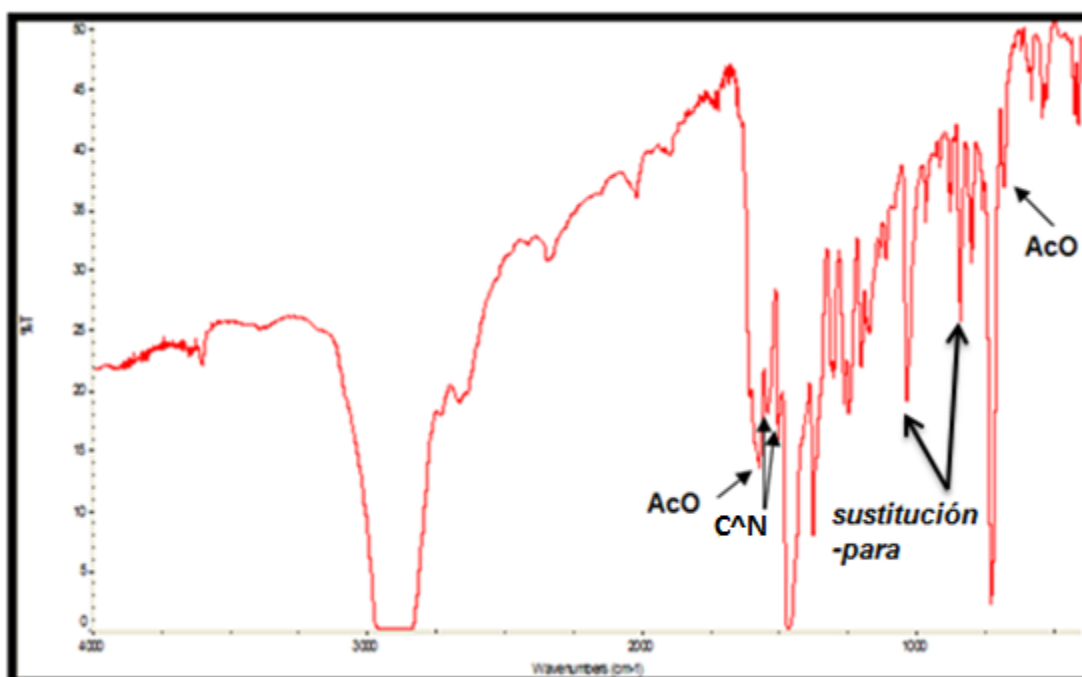


Figura 2.4 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\text{N}}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})_2]$

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

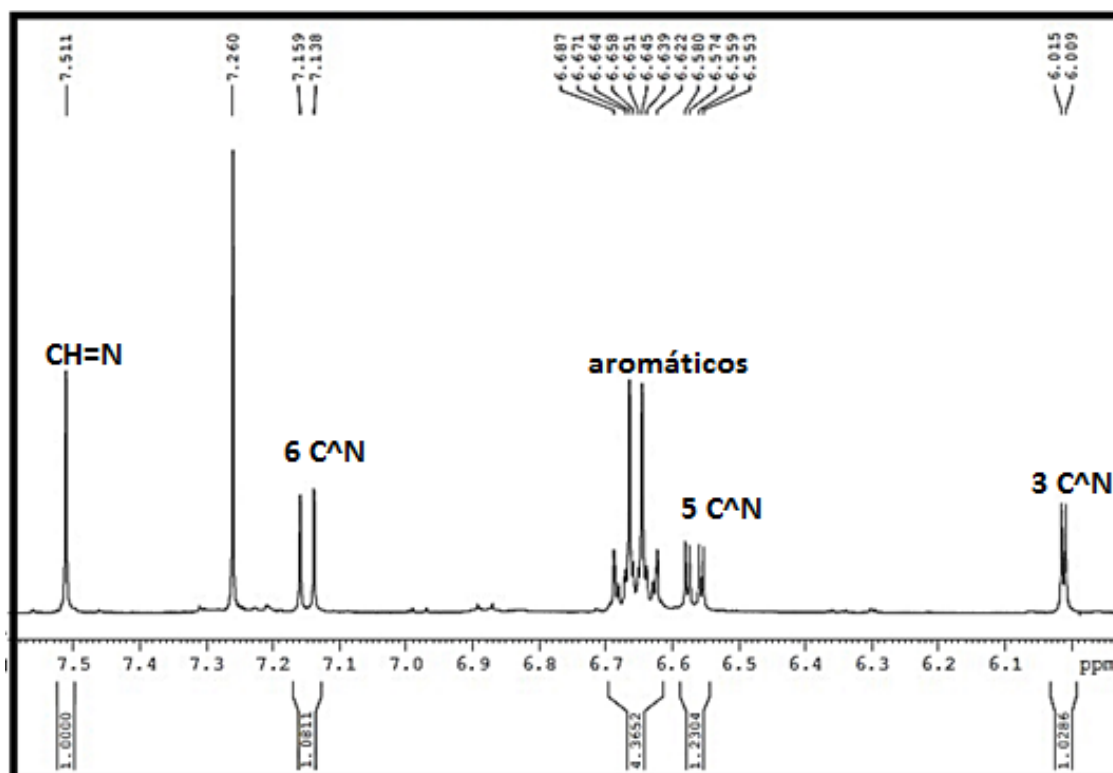
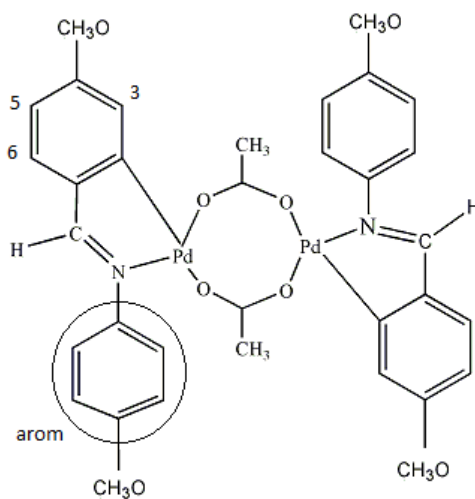


Figura 2.5 Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$

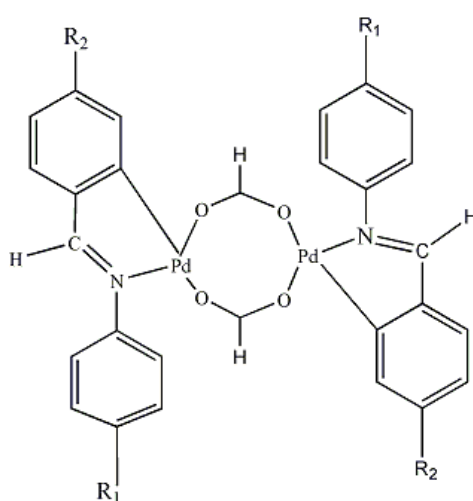
La asignación de hidrógenos se ha realizado de la siguiente forma:



Esquema 2.5

En el espectro están asignados los hidrógenos correspondientes al ortometalado y la señal correspondiente al enlace CH=N. Esta asignación se estipuló en base a investigaciones anteriores sobre compuestos ortometalados de paladio con sistemas de tipo imina⁵⁹.

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

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

⁵⁹ ⁶⁸ J. Buey, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 137-145

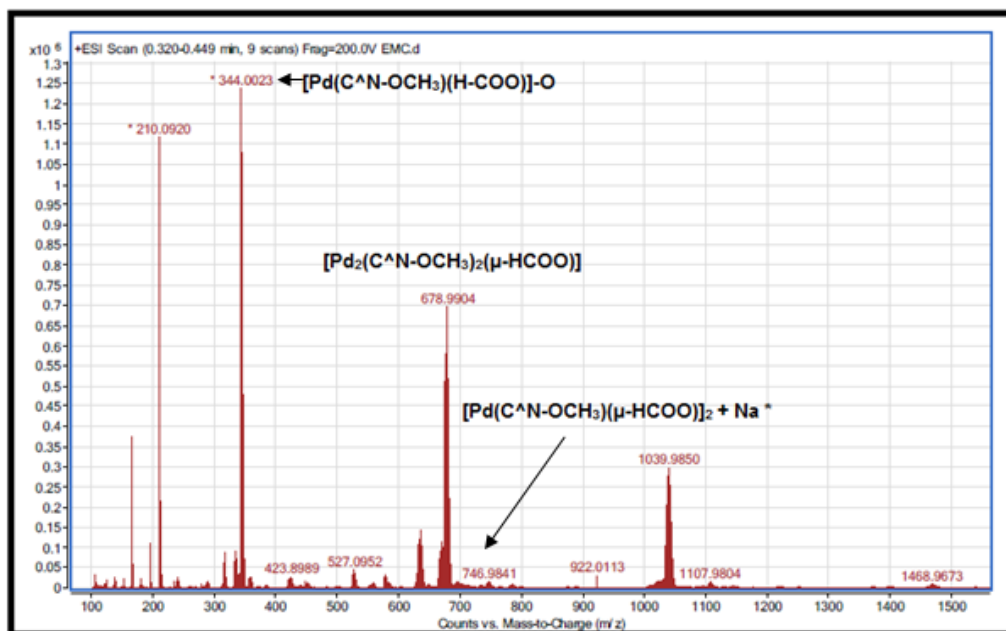


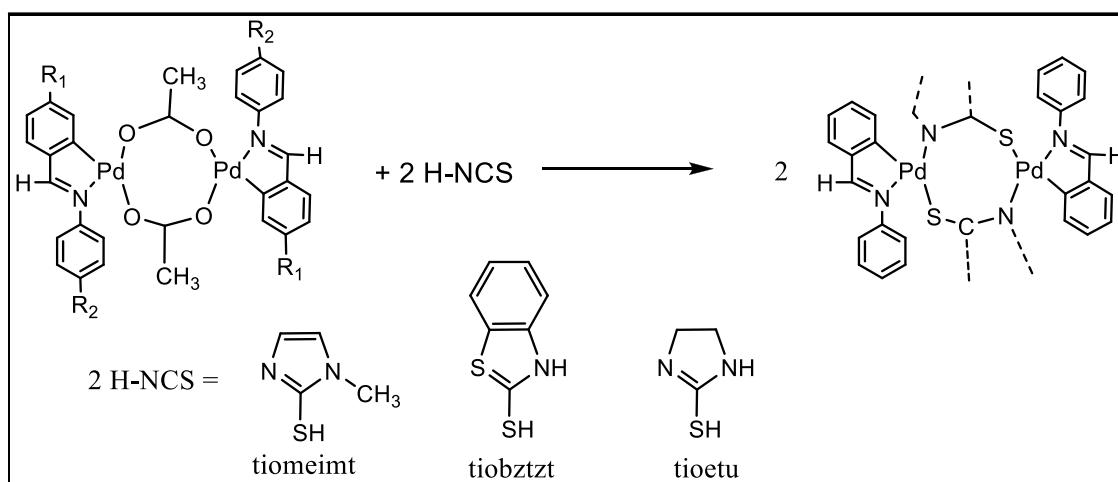
Figura 2.6 Espectro ESI de $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)(\mu\text{-AcO})]_2$

3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO CON TIONAS HETEROCÍCLICAS COMO LIGANDO AUXILIAR

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

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.

El esquema de reacción es el siguiente:



Esquema 2.7

Concretamente, hemos preparado los siguientes complejos ortometalados de paladio $[Pd(R_1-C^N-R_2)]$, con sus respectivos ligandos de tionas heterocíclicas:

- $R_1=CH_3O$ / $R_2= CH_3O$ / Tiomeimt
- $R_1=CH_3O$ / $R_2= CH_3O$ / Tiobztzt
- $R_1=CH_3O$ / $R_2= CH_3O$ / Tioetu
- $R_1=H$ / $R_2=H$ / Tiomeimt
- $R_1=H$ / $R_2=H$ / Tiobztzt

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- R₁=H / R₂=H / Tioetu
- R₁=H / R₂= CH₃O / Tiomeimt
- R₁=H / R₂= CH₃O / Tiobztzt
- R₁=H / R₂= CH₃O / Tioetu

En la Tabla 2.6 se muestran los datos más relevantes de la caracterización de estos compuestos finales por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas:

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los compuestos finales				
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)			
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tiomeimt	7.64	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.36	d	2H	1H6, C [^] N / J=1.6 Hz
	7.01	m	6H	2arom +1H3(C [^] N)
	6.61	d	4H	2arom C [^] N / J=9.2 Hz
	6.52	d	2H	1H5, C [^] N / J=1.6 Hz
	6.49	d	2H	tiona / J=2.4 Hz
	6.23	d	2H	tiona / J=2.4 Hz
	3.91	s	6H	CH3O, C [^] N
	3.73	s	6H	CH3O, C [^] N
	3.31	s	6H	CH3, tiona
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tiobztzt	8.55	d	2H	tiona 1Ha / J= 8.4 Hz
	7.54	d	2H	1H3 C [^] N / J= 2.6 Hz
	7.45	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.33	m	3H	1H(c)+1H(d), tiona
	7.09	m	2H	1H(b), tiona
	6.9	d	2H	1H6 C [^] N / J=8.4 Hz
	6.70	d	4H	2arom C [^] N / J= 9 Hz
	6.53	dd	2H	1H5/J1=8 Hz/J2=2.4 Hz
	6.37	d	4H	2arom C [^] N / J= 9 Hz
	3.97	s	6H	CH3O, C [^] N
3.67	s	6H	CH3O, C [^] N	

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los compuestos finales				
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)			
Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)+Tioetu	7.48	m	2H	1H3, C [^] N
	7.42	s	2H	CH=N, C [^] N
	7.21	d	2H	2arom, C [^] N / J= 8.8 Hz
	6.90	d	2H	1H6, C [^] N / J= 8.2 Hz
	6.81	d	2H	2arom, C [^] N / J=8.8 Hz
	6.45	dd	2H	1H5/J1=8 Hz/J2=2.6 Hz
	4.52	s	2H	1H, tiona etu
	3.85	m	6H	2 CH3O, C [^] N
	3.72	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.50	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.30	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.07	m	2H	1H tiona (alifat)
	Pd(C[^]N)+ Tiomeimt	7.80	d	2H
7.76		s	2H	HC=N, C [^] N
7.17		m	2H	1H5, C [^] N
7.07		m	12H	arom C [^] N + 1H6(C [^] N)
6.98		m	2H	1H4, C [^] N
6.46		d	2H	tiona / J=1.6 Hz
6.20		d	2H	tiona / J=1.6 Hz
3.27		s	6H	CH3, tiona
Pd(C[^]N)+ Tiobztzt	8.51	d	2H	tiona 1Ha /J= 8.4 Hz
	8.01	dd	2H	1H3/J1=8 Hz/J2=0.4 Hz
	7.56	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.33	m	2H	tiona 1Hc
	7.25	m	4H	tiona 1Hd + 1H4 C [^] N
	7.10	m	2H	tiona 1Hb
	7.02	m	2H	1H5 + 1H6, C [^] N
	6.87	m	10H	5 arom, C [^] N
Pd(C[^]N)+Tioetu	7.91	d	2H	1H3, C [^] N / J=7.6 Hz
	7.52	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.34	d	10H	5arom C [^] N/J=4 Hz
	7.12	m	2H	1H4, C [^] N
	6.93	m	2H	1H5+1H6, C [^] N
	4.45	s	2H	1H tiona etu
	3.70	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.45	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.25	m	2H	1H tiona (alifat)
	2.92	m	2H	1H tiona (alifat)

Datos de R.M.N.- ¹ H δ(SiMe ₄) en cloroformo de los compuestos finales				
Compuesto	¹ H δ(SiMe ₄)			
Pd(C [^] N-OCH ₃)+Tiomeimt	7.77	d	2H	1H3, C [^] N / J=7.6 Hz
	7.69	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.14	m	2H	1H5, C [^] N
	7.03	m	6H	2arom C [^] N + 1H6(C [^] N)
	6.97	m	2H	1H4, C [^] N
	6.63	d	4H	2arom C [^] N / J=9.2 Hz
	6.5	d	2H	1H, tiona / J =1.6 Hz
	6.23	d	2H	1H, tiona / J=1.6 Hz
	3.74	s	6H	CH3O, C [^] N
	3.30	s	6H	CH3, tiona
Pd(C [^] N-OCH ₃)+Tiobztzt	8.51	d	2H	tiona 1Ha / J=10.4 Hz
	7.96	d	2H	1H3, C [^] N / J=10 Hz
	7.49	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.35	m	2H	tiona 1Hc
	7.28	m	4H	tiona 1Hd + 1H4 (C [^] N)
	7.10	m	2H	tiona 1Hb
	7.06	m	2H	1H5, C [^] N
	6.87	dd	2H	1H6,C [^] N/J1=10/J2=1.6Hz
	6.75	d	4H	2arom, C [^] N / J= 11.6Hz
	6.39	dd	4H	2arom, C [^] N / J= 12Hz
Pd(C [^] N-OCH ₃)+Tioetu	7.88	d	2H	1H3,C [^] N / J=7.6 Hz
	7.45	s	2H	HC=N, C [^] N
	7.12	m	14H	4arom+1H4+1H5+1H6
	4.50	s	2H	1NH Tioetu
	3.83	s	6H	CH ₃ O, C [^] N
	3.75	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.47	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.30	m	2H	1H tiona (alifat)
	3.03	m	2H	1H tiona (alifat)

Tabla 2.6

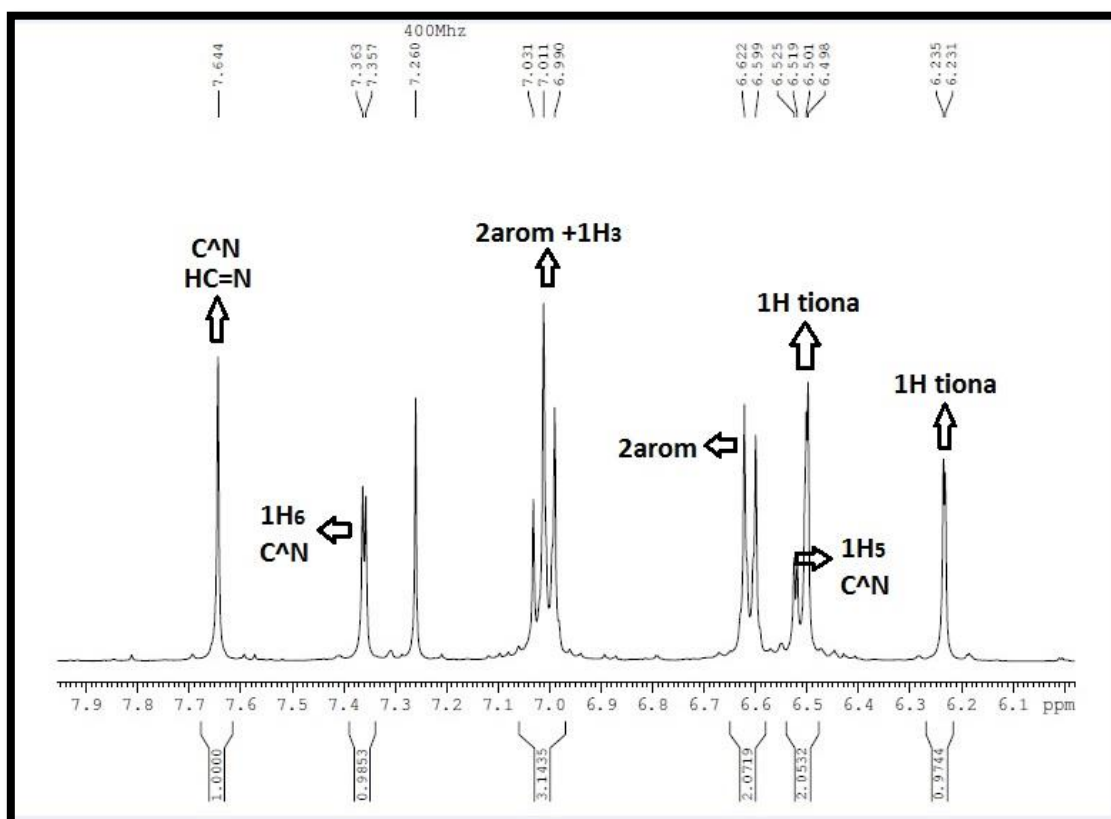
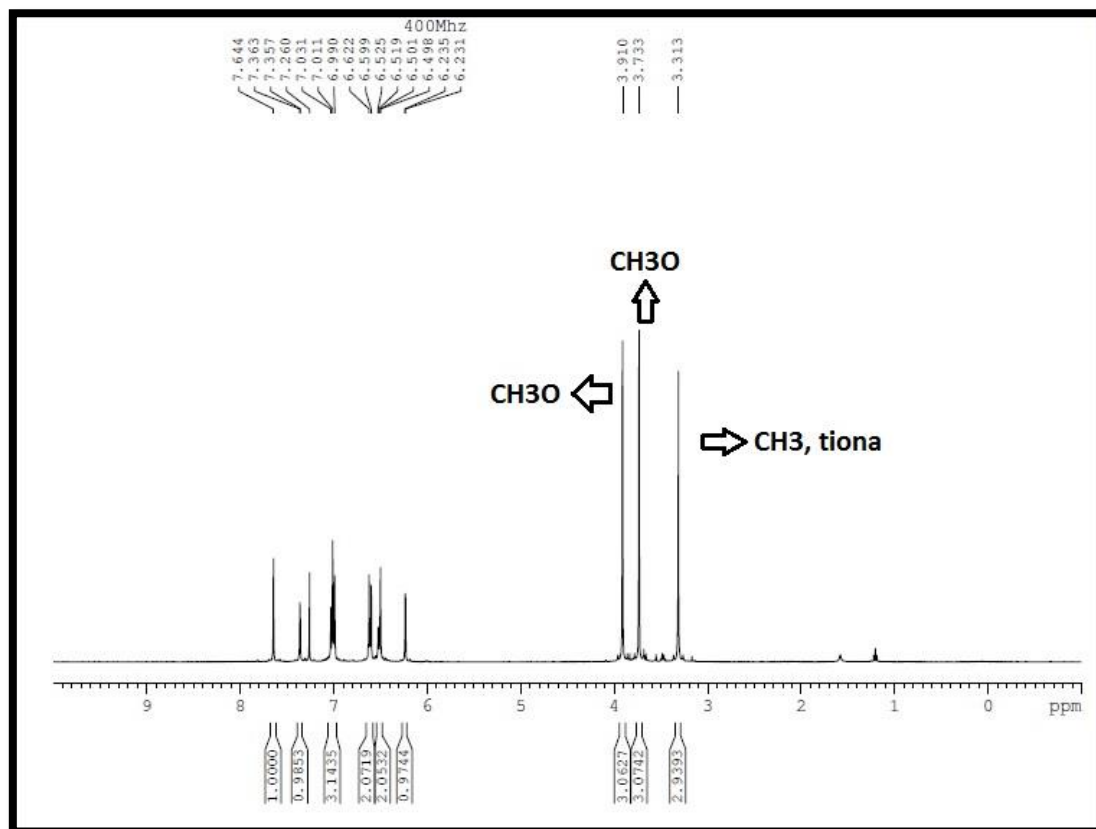


Figura 2.7 Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\text{N}}-\text{OCH}_3)+\text{Tiomeimt}]$

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si comparamos el espectro de H-RMN del compuesto ortometalado de paladio (figura 2.7) con el precursor dinuclear (figura 2.5) podemos confirmar que no quedan restos del compuesto de partida ya que la señal que generaba el puente de acetato en 1.91 ppm ha desaparecido.

Ha habido un desplazamiento químico de los CH₃O que en el precursor se encontraban en 3.55 y 3.80 y en el compuesto [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)+Tiomeimt] se encuentran a 3.73 y 3.91 ppm.

En la figura 2.7 aparecen nuevas señales correspondientes a la tiona (Tiomeimt) que no aparecían en el precursor dinuclear, como es el caso del metilo (CH₃) que aparece a 3.31 ppm y el de los protones de la tiona(1H) que aparecen a 6.23 y 6.50 respectivamente.

Con toda esta información, podemos decir que no queda compuesto de partida y se ha formado todo el compuesto ortometalado correspondiente con su tiona heterocíclica como ligando auxiliar.

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Datos de I.R. (cm ⁻¹ , Nújol) para vibraciones características de los compuestos finales	
Compuesto	Vibraciones (cm ⁻¹)
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tiomeimt	C [^] N Sustitución para- 1606 1577 1542 1031 826
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tiobztzt	C [^] N Sustitución -para NH 1606 1543 1035 833 3377
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tioetu	C [^] N Sustitución -para NH 1605 1575 1537 1040 831 3365
Pd(C [^] N)+ Tiomeimt	C [^] N 1605 1575 1537
Pd(C [^] N)+ Tiobztzt	C [^] N NH 1600 1545 3390
Pd(C [^] N)+Tioetu	C [^] N NH 1605 1575 1540 3360
Pd(C [^] N-OCH ₃)+Tiomeimt	C [^] N Sustitución -para 1605 1575 1537 1040 831
Pd(C [^] N-OCH ₃)+Tiobztzt	C [^] N Sustitución -para NH 1604 1548 1024 828 3390
Pd(C [^] N-OCH ₃)+Tioetu	C [^] N Sustitución -para NH 1605 1546 1500 1031 838 3409

Tabla 2.7

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de infrarrojo (Figura 2.8) muestra las absorciones características del ortometalado en torno a 1605 y 1537 cm^{-1} ; también aparece la señal asociada a la tiona (NH) a 3365 cm^{-1} .

La desaparición de la banda de carbonilo en este espectro IR, nos aporta una información rápida y eficaz para confirmar que la reacción esperada ha tenido lugar.

También podemos observar en la *figura 2.8*, dos bandas intensas propias de la *sustitución -para* en 1040 cm^{-1} y 831 cm^{-1} ya que este compuesto posee dos grupos *-metoxi* en esa posición.

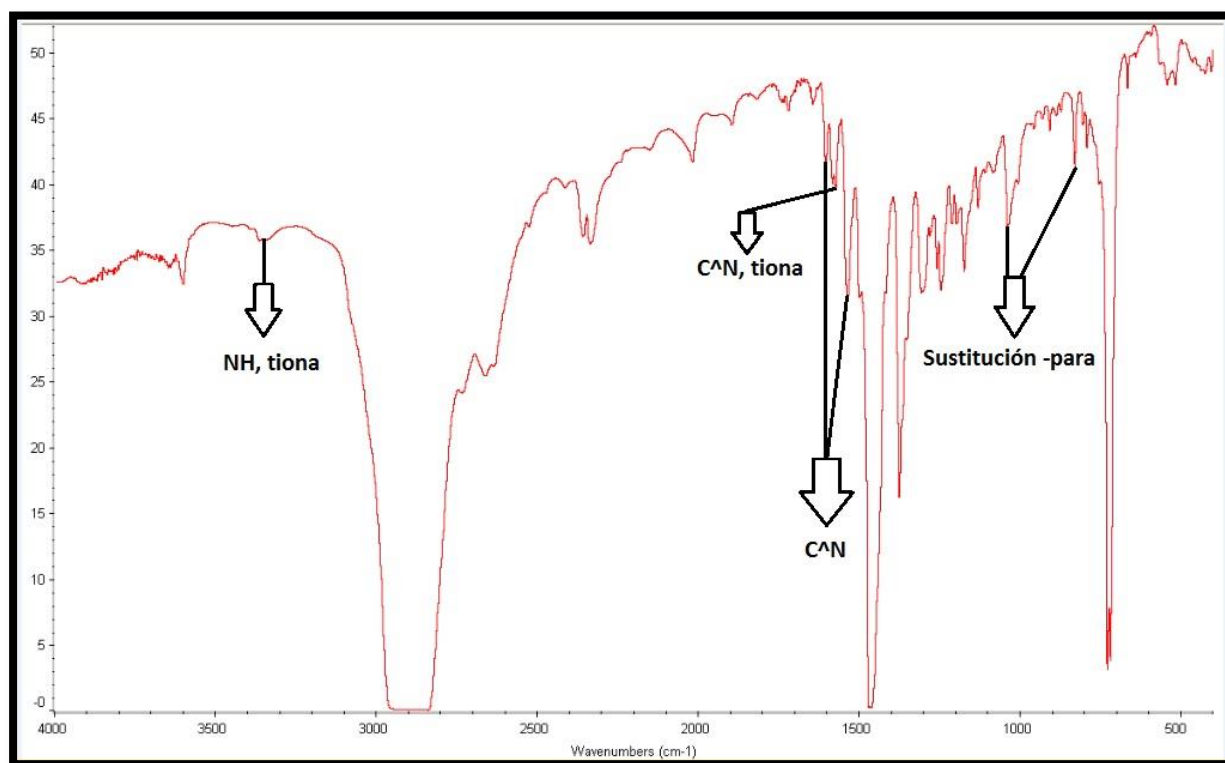


Figura 2.8 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\text{N}}-\text{OCH}_3)+\text{Tioetu}]$

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de infrarrojo de la *Figura 2.9* también nos muestra las absorciones características del ortometalado en torno a 1600 y 1545 cm^{-1} ; también aparece la señal asociada a la tiona (NH) a 3390 cm^{-1} .

También podemos observar que ya no aparecen las dos bandas intensas propias de la *sustitución -para* ya que este compuesto no posee los dos grupos *metoxi*.

En conclusión, podemos afirmar junto a todo lo expuesto anteriormente, que esta reacción se ha completado con éxito y no queda compuesto de partida ya que ha desaparecido la banda de carbonilo propia de este precursor $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$.

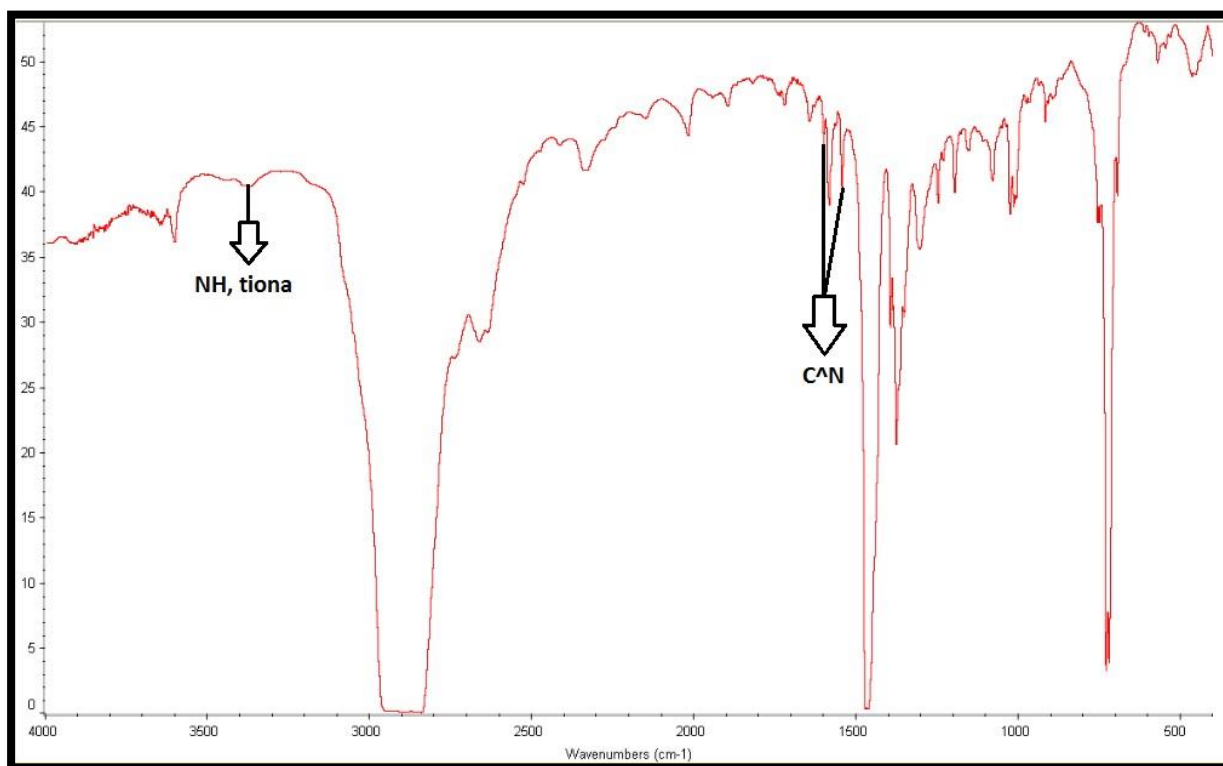


Figura 2.9 Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}})^+ \text{Tiobztzt}]$

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Datos de espectrometría de masas de los compuestos finales		
Compuesto	Fragmento	m/z
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tiomeimt	(M+) + [Pd(C [^] N)]	1266
	M+	920
	M+ - tiona1(meimt)	805
	M+ / 2	460
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tiobztzt	(M+) + [Pd(C [^] N)]	1371
	M+	1025
	M+ - tiona2(Tiobztzt)	857.75
Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)+Tioetu	(M+) + [Pd(C [^] N)]	1241.5
	M+ - tiona3(Tioetu)	793
	M+ / 2	447.5

Datos de espectrometría de masas de los compuestos finales		
Compuesto	Fragmento	m/z
Pd(C [^] N)+ Tiomeimt	(M+) + [Pd(C [^] N)]	1085.5
	M+	799.14
	M+ - tiona1(Tiomeimt)	685
	M+ / 2	399.5
Pd(C [^] N)+ Tiobztzt	(M+) + [Pd(C [^] N)]	1191.7
	M+	905.3
	M+ - tiona2(Tiobztzt)	738.05
Pd(C [^] N)+Tioetu	(M+) + [Pd(C [^] N)]	1061.5
	M+ - tiona3(Tioetu)	673
	M+ / 2	387.57

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pd(C[^]N-OCH₃)+Tiomeimt	(M ⁺) + [Pd(C [^] N)]	1178.5
	M ⁺ - tiona1(Tiomeimt)	746.9
	M ⁺ / 2	430.57
Pd(C[^]N-OCH₃)+Tiobztzt	(M ⁺) + [Pd(C [^] N)]	1282.7
	M ⁺	965.3
	M ⁺ - tiona 2(Tiobztzt)	798.05
Pd(C[^]N-OCH₃)+Tioetu	(M ⁺) + [Pd(C [^] N)]	1152
	M ⁺ - tiona3(Tioetu)	735
	M ⁺ / 2	418

Tabla 2.8

Observamos que aparece en todos los casos una señal correspondiente al **M⁺** que confirma al igual que las técnicas de infrarrojo y ¹H-RMN que la reacción ha tenido lugar ya que se ha formado el compuesto final correspondiente.

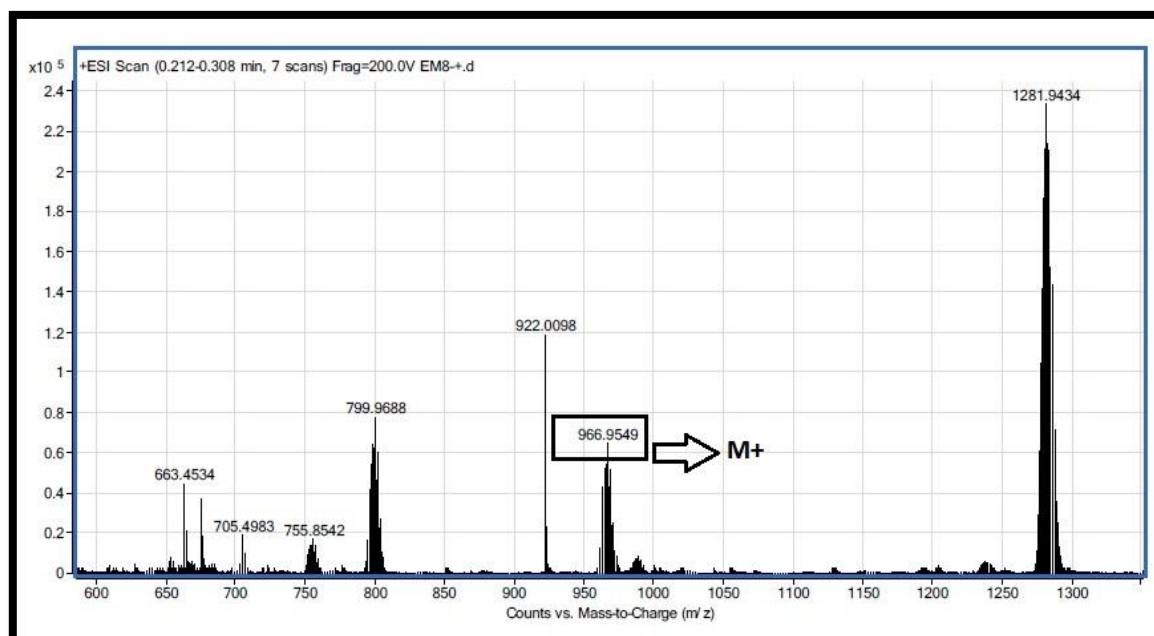


Figura 2.10 Espectro ESI de [Pd(C[^]N-OCH₃)+Tiobztzt]

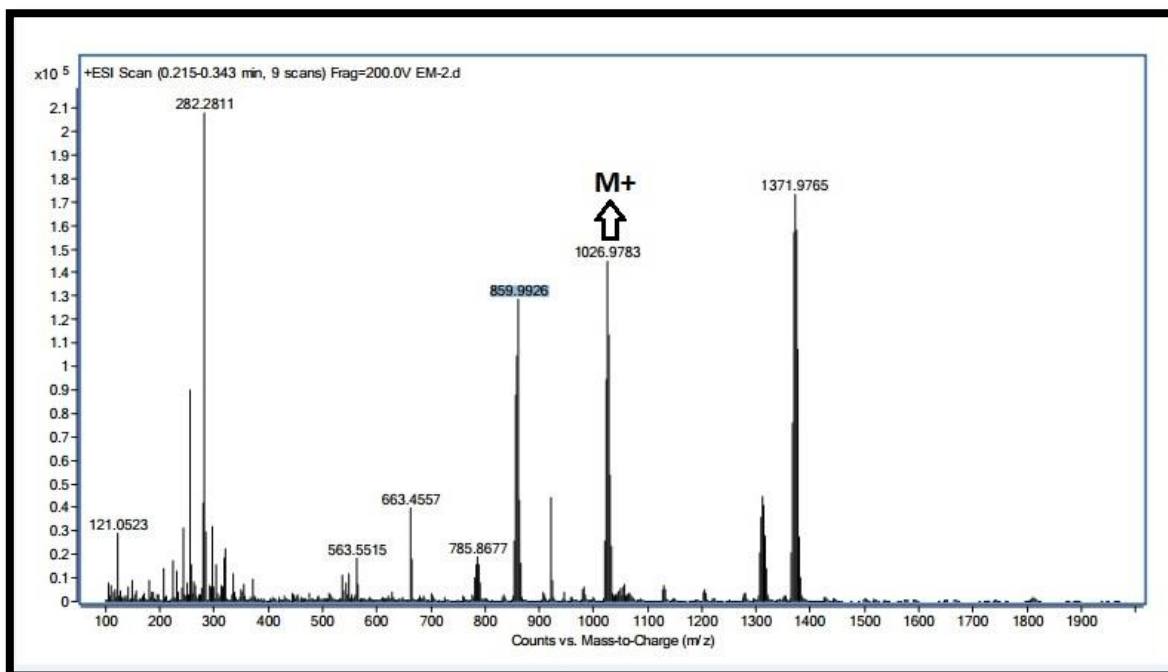


Figura 2.11 Espectro ESI de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tiobztzt}]$

La estructura de los complejos ortometalados $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tiobztzt}]$, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tioetu}]$ y $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tioetu}]$ se ha determinado por difracción de rayos X y aparecen representadas en las Figuras 2.12, 2.13 y 2.14 respectivamente.

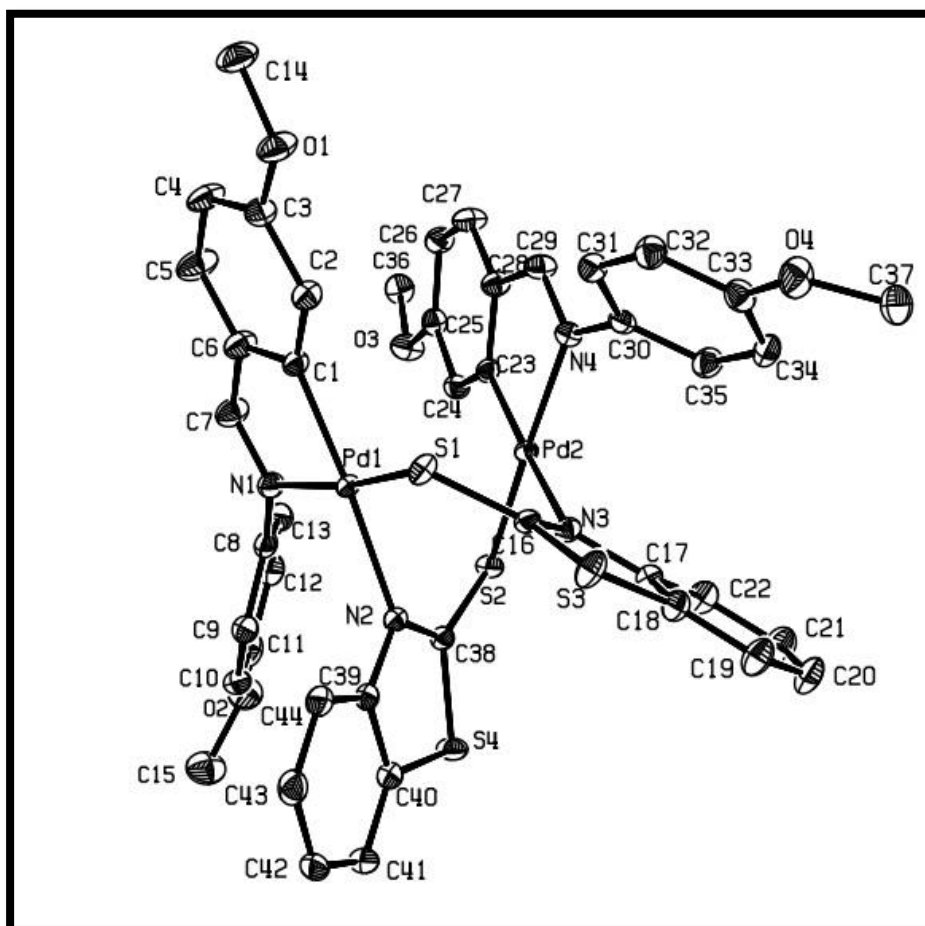


Figura 2.12 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tiobztzt}]$

Como se observa en la figura anterior se trata de un dímero. La coordinación alrededor del átomo de paladio (Pd1) es casi plana: C(1)-S(1)-N(2)-Pd(1) ($w_1= 1.28^\circ$) y N(1)-N(2)-S(1)-Pd(1) ($w_2= -2.44^\circ$), presentando distorsión en forma de pirámide cuadrada.

El anillo de 8 miembros, Pd(1)-S(1)-C(16)-N(3)-Pd(2)-S(2)-C(38)-N(2), estudiado por el Método de Clasificación⁶⁰, tiene una estructura B 1.0000 y está deformada 38° .

⁶⁰ J. Pérez, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, J.F. Martínez, G. Sánchez, G. López, A. Espinosa, M. Liu y F. Sanz., *New J. Chem.*, 27 (2003) 1490.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-C(1)	2.001(2)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81.39(8)
Pd(1)-N(1)	2.1083(18)	C(1)-Pd(1)-N(2)	175.86(8)
Pd(1)-N(2)	2.1607(17)	C(1)-Pd(1)-S(1)	90.45(6)
Pd(1)-S(1)	2.2956(6)	N(1)-Pd(1)-N(2)	94.84(7)
Pd(1)-Pd(2)	2.9803(3)	N(1)-Pd(1)-S(1)	171.17(5)
		N(2)-Pd(1)-S(1)	93.21(5)

Tabla 2.9 Longitudes de enlace y ángulos de [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)+Tiobztzt]

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

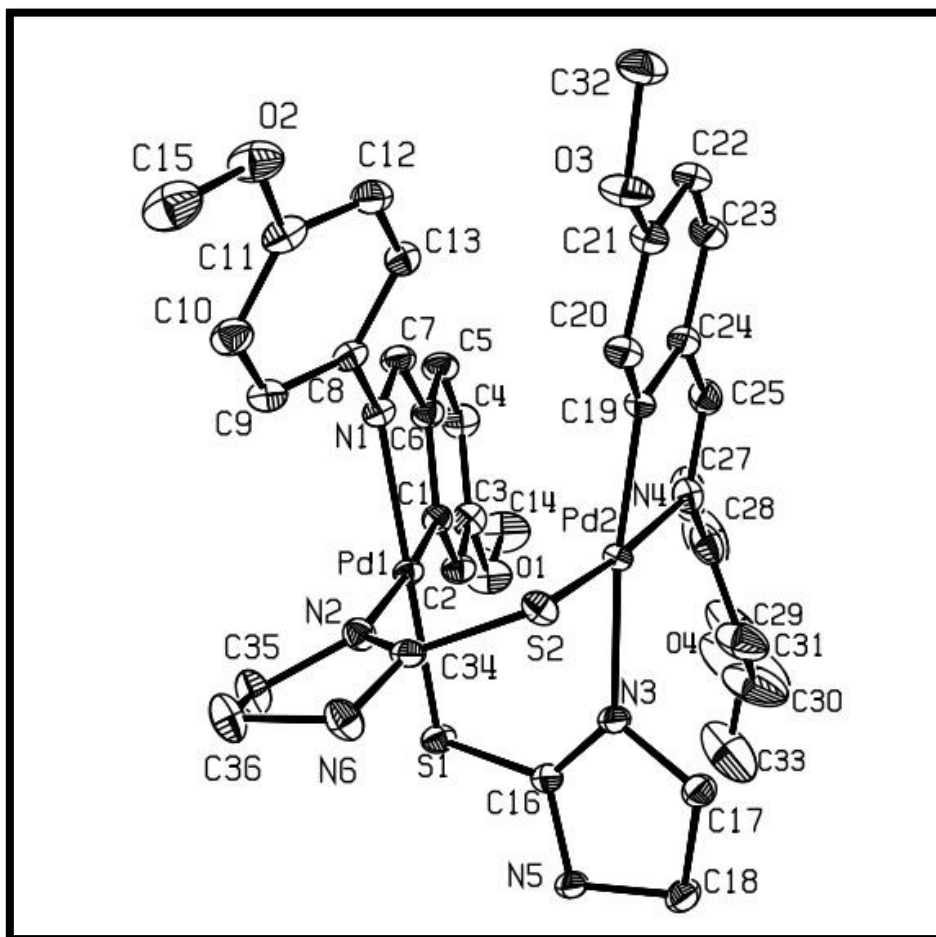


Figura 2.13 [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)+Tioetu]

Al igual que el complejo anterior se trata de un dímero. La coordinación alrededor del átomo de paladio (Pd1) es: C(1)-S(1)-N(2)-Pd(1) ($w_1 = -3.64^\circ$) y N(1)-N(2)-S(1)-Pd(1) ($w_2 = 1.46^\circ$), presentando distorsión en forma de pirámide cuadrada.

El anillo de 8 miembros, Pd(1)-S(1)-C(16)-N(3)-Pd(2)-S(2)-C(34)-N(2), estudiado por el Método de Clasificación, resulta ser una estructura BB 0.5505 y S 0.4495 deformada 45.7° .

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos ($^\circ$)	
Pd(1)-C(1)	1.995(2)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81.30(8)
Pd(1)-N(1)	2.1016(18)	C(1)-Pd(1)-N(2)	174.35(8)
Pd(1)-N(2)	2.1043(18)	C(1)-Pd(1)-S(1)	92.77(6)
Pd(1)-S(1)	2.2900(5)	N(1)-Pd(1)-N(2)	98.45(7)
Pd(1)-Pd(2)	3.0191(3)	N(1)-Pd(1)-S(1)	173.85(5)
		N(2)-Pd(1)-S(1)	87.29(5)

Tabla 2.10 Longitudes de enlace y ángulos de [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)+Tioetu]

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

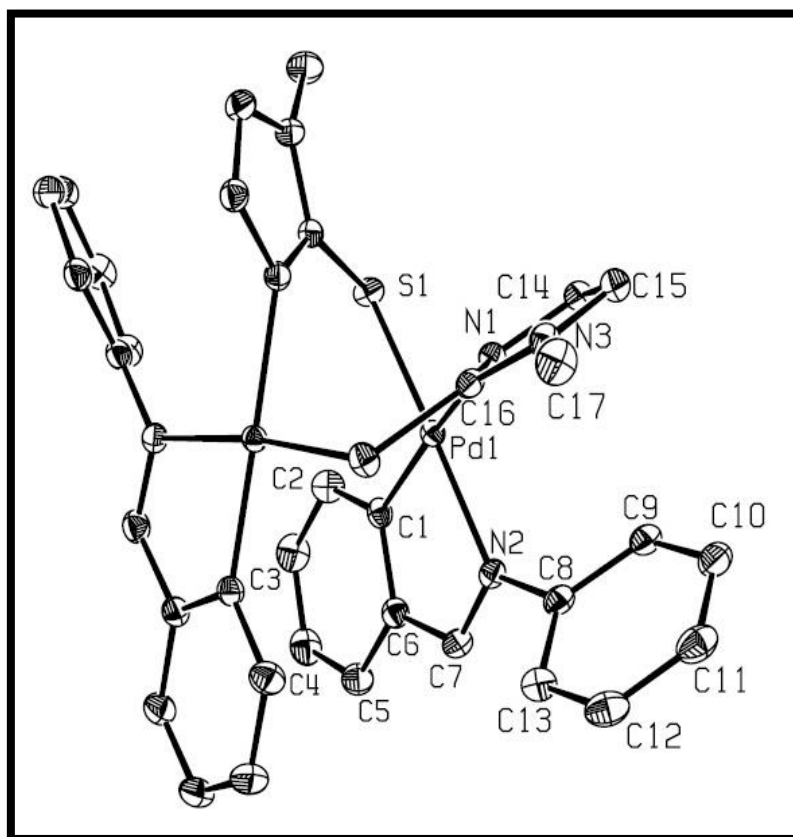


Figura 2.14 [Pd(C[^]N)+ Tiomeimt]

Al igual que el complejo anterior se trata de un dímero. La coordinación alrededor del átomo de paladio (Pd1) es: S(1)-N(1)-N(2)-Pd(1) ($w_1 = -1.88^\circ$) y C(1)-N(2)-N(1)-Pd(1) ($w_2 = -2.58^\circ$), presentando distorsión tetraédrica.

El anillo de 5 miembros, Pd(1)-N(2)-C(7)-C(6)-C(1), estudiado por el Método de Clasificación, resulta ser una estructura E 0.4788 y HC 0.5212.

El anillo de 8 miembros, Pd(1)-S(1)-C(16)-N(1)-Pd(1)*-S(1)*-C(16)*-N(1)*, estudiado también por el Método de Clasificación, resulta ser una estructura B 1.0000 deformada 43° .

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos ($^\circ$)	
Pd(1)-C(1)	1.9977(16)	C(1)-Pd(1)-N(1)	173.67(6)
Pd(1)-N(1)	2.1219(13)	C(1)-Pd(1)-N(2)	81.08(6)
Pd(1)-N(2)	2.0962(14)	C(1)-Pd(1)-S(1)	92.40(5)
Pd(1)-S(1)	2.3025(4)	N(1)-Pd(1)-N(2)	93.61(5)
Pd(1)-Pd(2)	2.9485(3)	N(1)-Pd(1)-S(1)	93.07(4)
		N(2)-Pd(1)-S(1)	172.82(4)

Tabla 2.11 Longitudes de enlace y ángulos de [Pd(C[^]N)+Tiomeimt]

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

1.4. Difracción de 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 con métodos directos.

2. PREPARACIÓN DE BASES DE SCHIFF

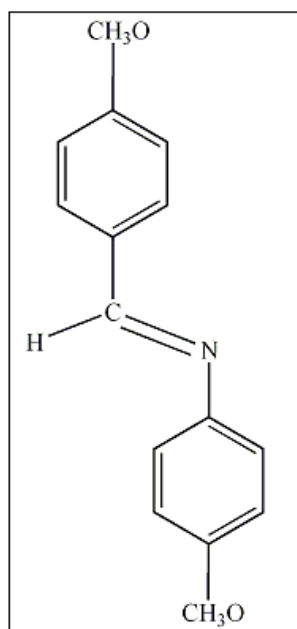
De las bases de Schiff que mostramos a continuación, solamente vamos a utilizar las tres primeras para preparar nuestros precursores ortometalados; sin embargo, todas ellas han sido sintetizadas en laboratorio para otro tipo de aplicaciones posteriores.

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



Cálculos:

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

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

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

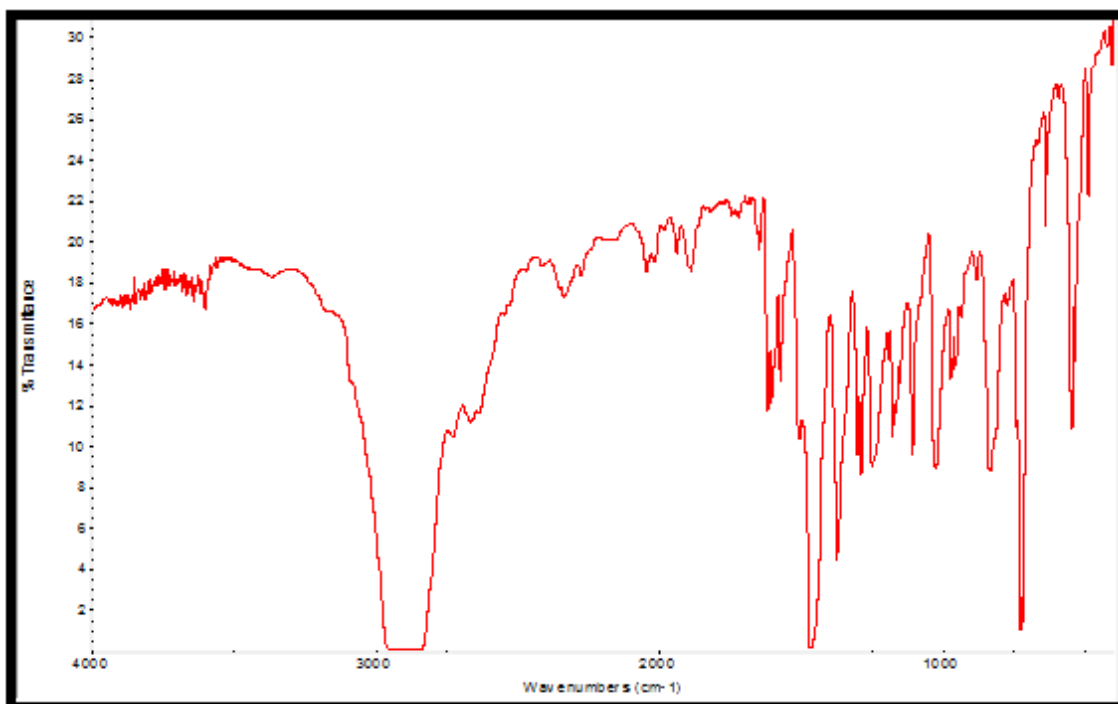
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

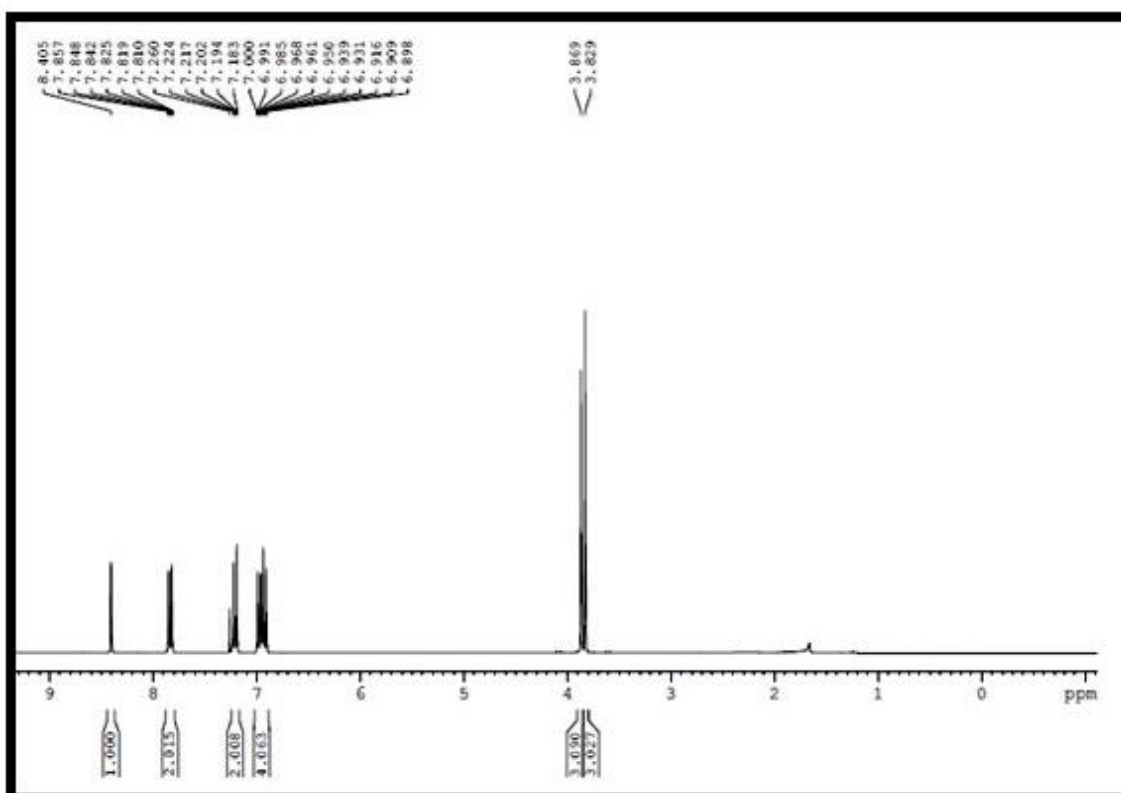
1625 m	1604 m	1579 m	1509 m
1308 m	1290 s	1250 s	1183 m
1113 m	1027 s	970 m	842 s
634 m	552 s	497 m	

- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.40	s	1H	N=CH)
7.83	m	2H	
7.20	m	2H	
6.95	m	4H	
3.87	s	3H	CH ₃ O)
3.83	s	3H	CH ₃ O)



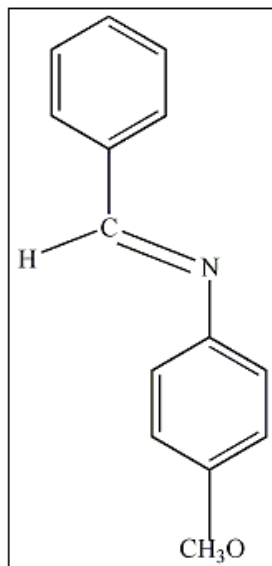
Espectro IR de N-(4metoxibenciliden)(p-anisidina)



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

2.2. Preparación de N-benciliden-p-anisidina

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



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

1607 s; 1580 m; 1515 s; 1296 m

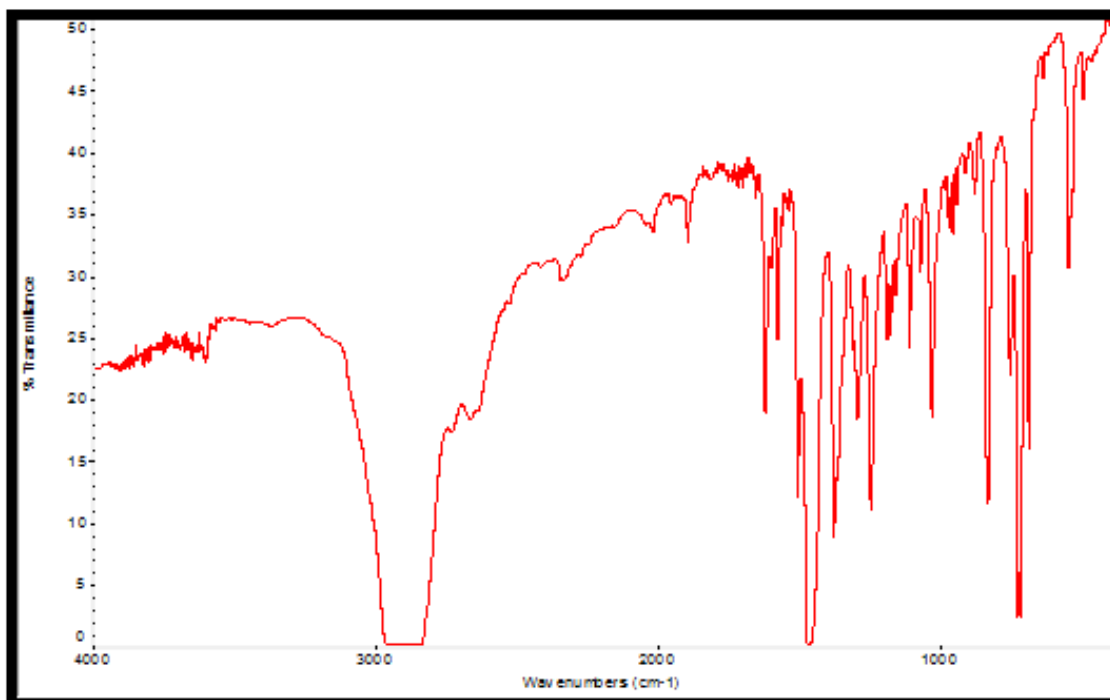
1250 s; 1180 m; 1110 m; 1037 s

841 s; 762 m; 552 s; 497 m

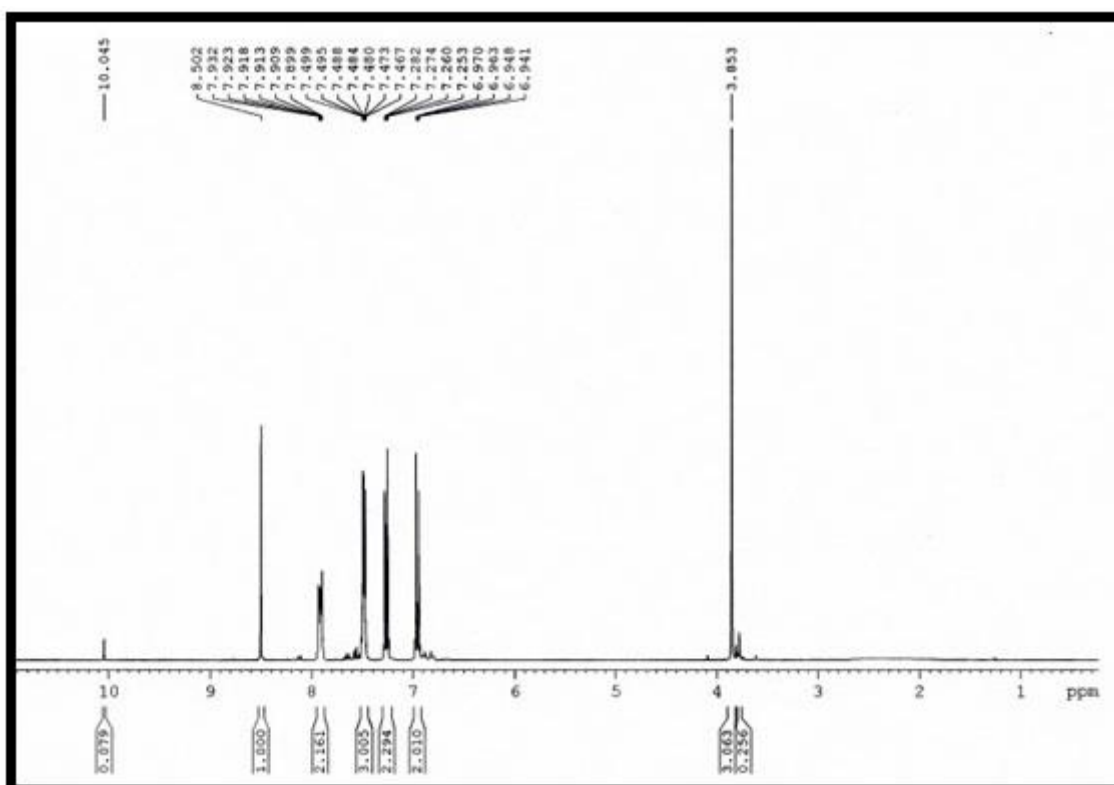
- R.M.N. en cloroformo:

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

8.50	s	1H	N=CH
7.91	m	2H	
7.48	m	3H	
7.27	m	2H	
6.96	m	2H	
3.85	s	3H	CH ₃ O



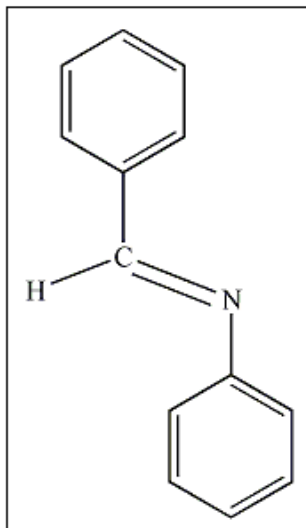
Espectro IR de N-benciliden-p-anisidina



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:

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

8.43 (s, 1H, N=CH)

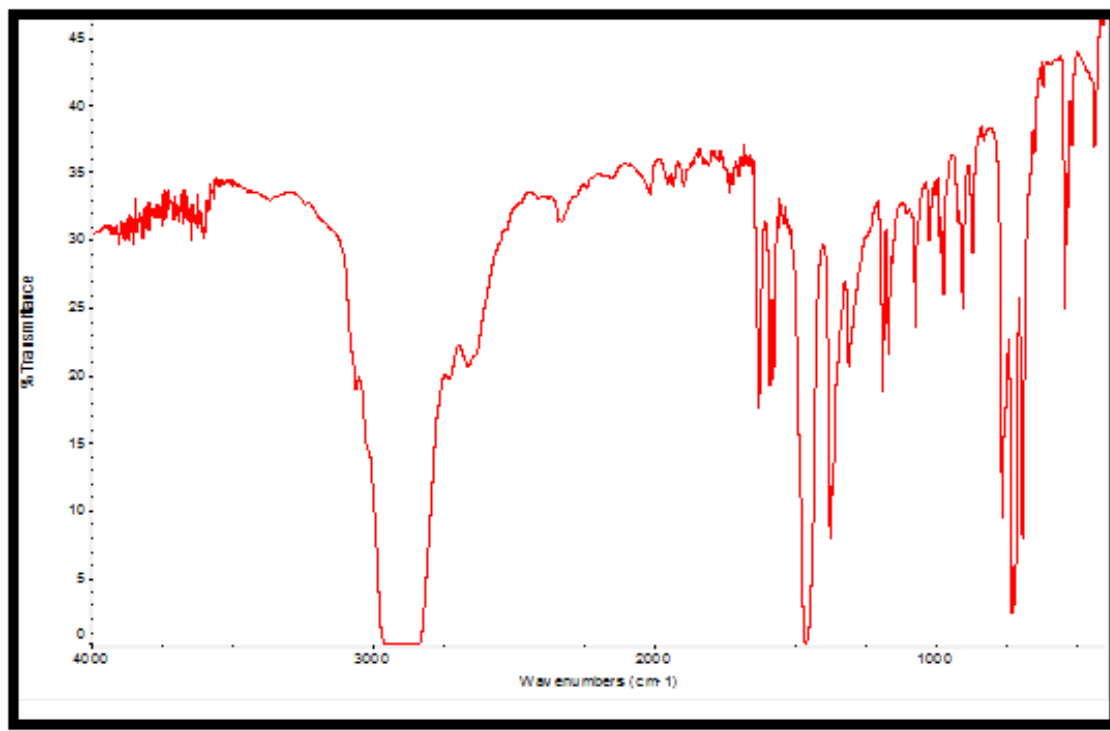
7.89 (m, 2H)

7.46 (m, 3H)

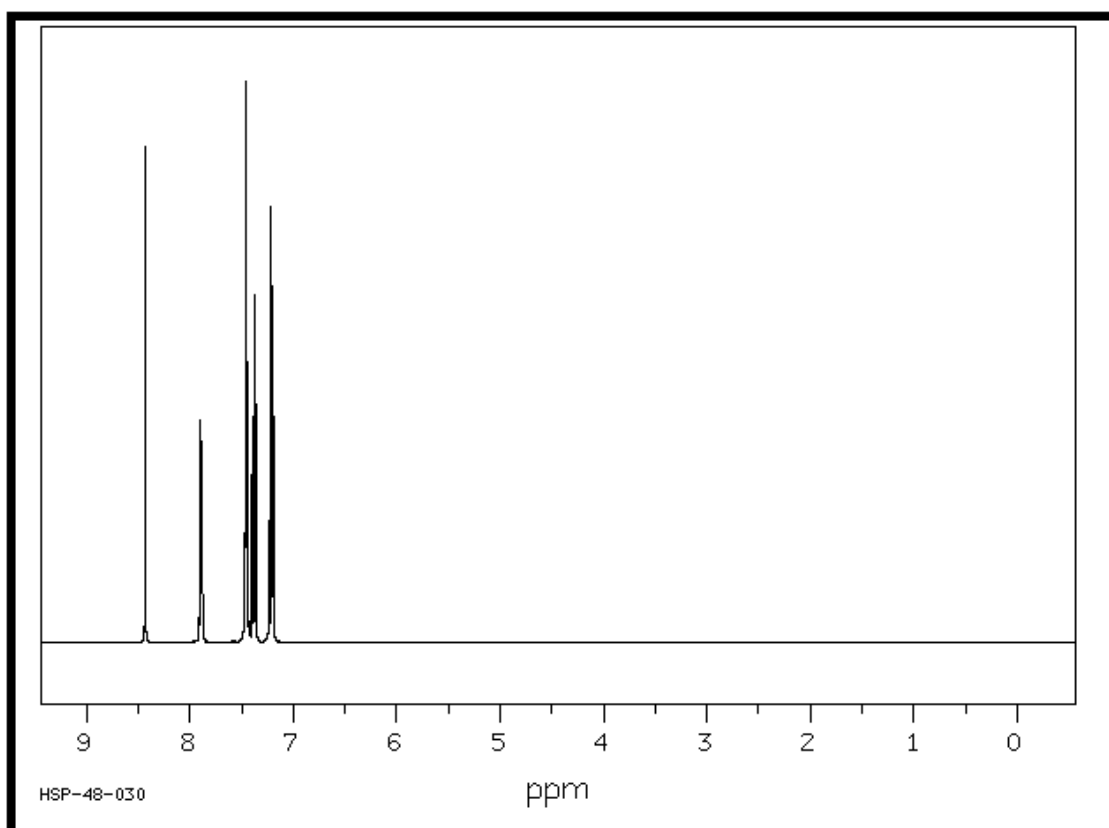
7.38 (m, 2H)

7.22 (m, 1H)

7.20 (m, 2H)



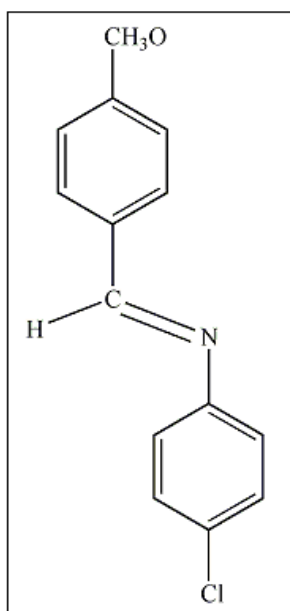
Espectro IR de N-bencilidenanilina



Espectro ¹H-RMN de N-bencilidenanilina

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

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



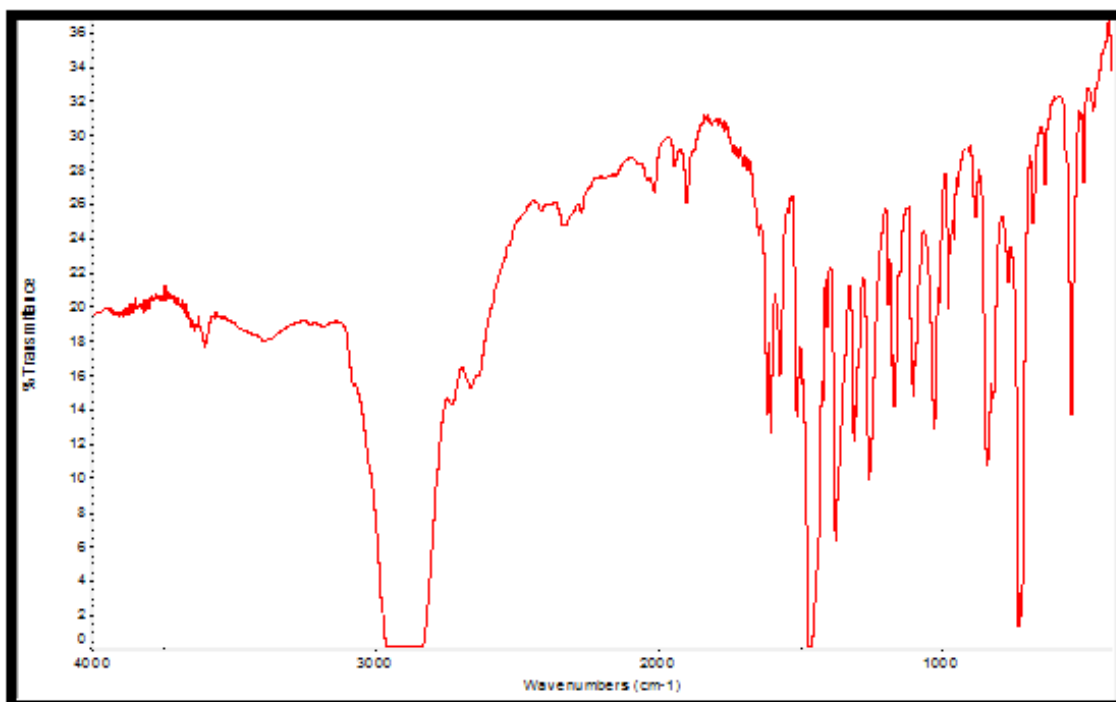
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

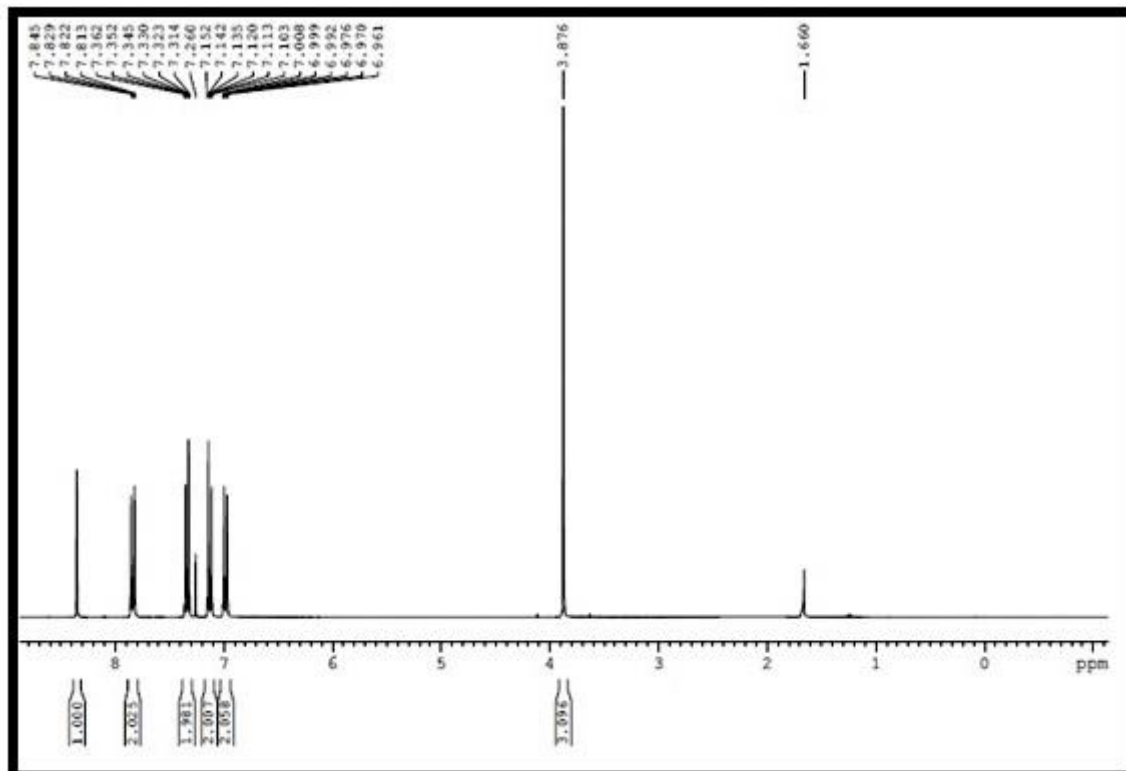
1604 m; 1579 m; 1512 m; 1320 m
 1259 s; 1168 m; 1101 m; 1027 s
 985 m; 842 s; 549 s

- R.M.N. en cloroformo:

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



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

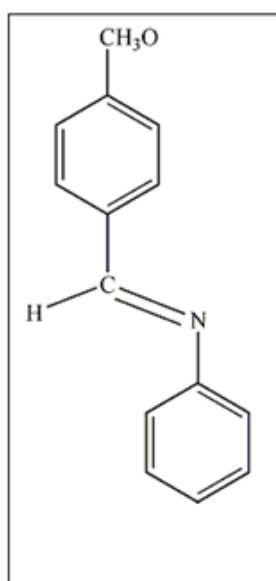


Espectro ^1H -RMN de N-(4metoxibenciliden)(p-cloroanilina)

2.5. Preparación de N-4metoxibencilidenanilina

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

Para la purificación de este compuesto utilizamos *nitrato de níquel*⁶¹ para que la reacción precipitara, obteniendo sólido al recrystalizar en etanol. Para quitar el aditivo de color del nitrato de níquel, se lavó varias veces con agua fría y se filtró a vacío.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

1594 m; 1515 m; 1302 s; 1250 s

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

⁶¹ D. 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)

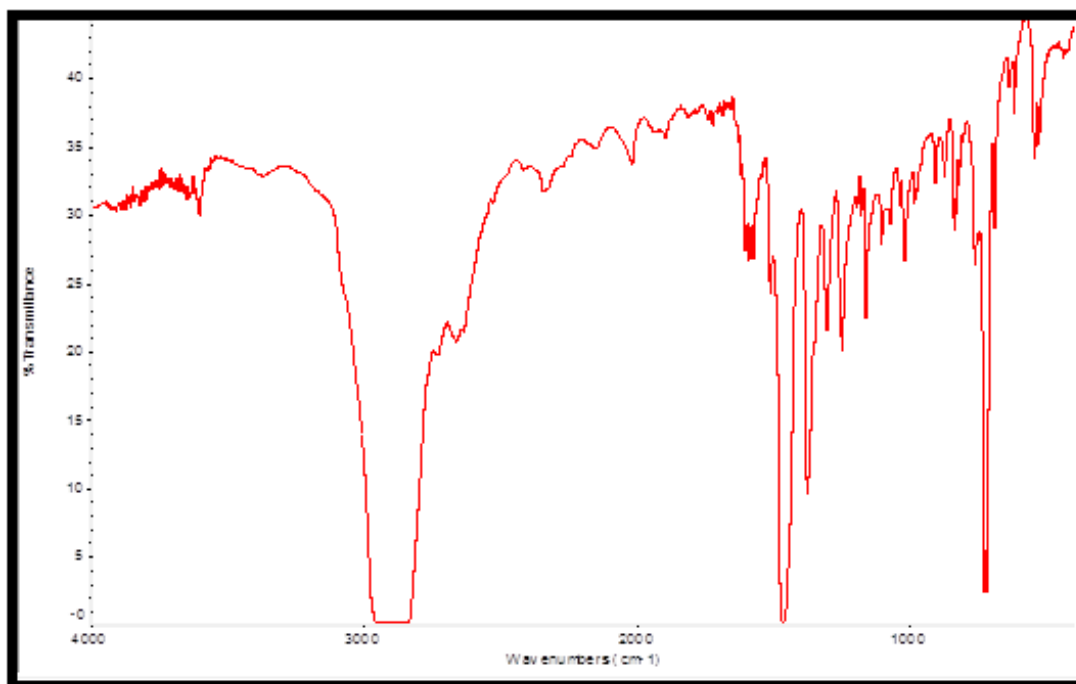
7.86 (m, 2H)

7.38 (m, 2H)

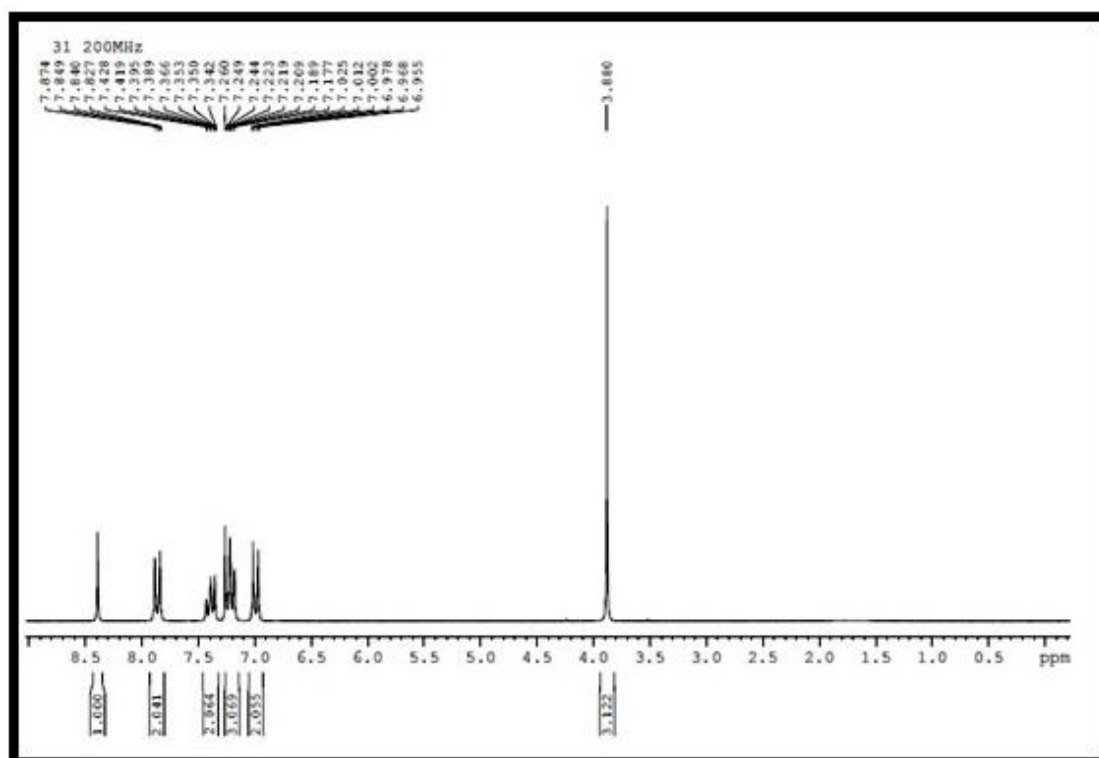
7.21 (m, 3H)

6.99 (m, 2H)

3.88 (s, 3H, CH₃O)



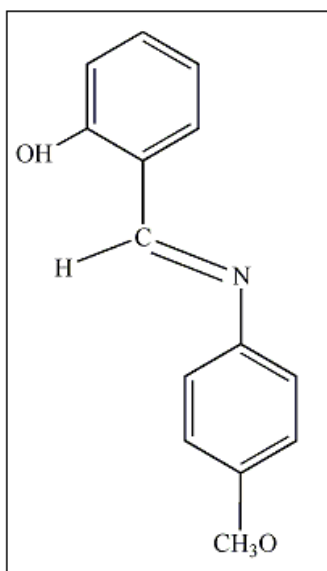
Espectro IR de N-4metoxibencilidenanilina



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 gramos de p-anisidina.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

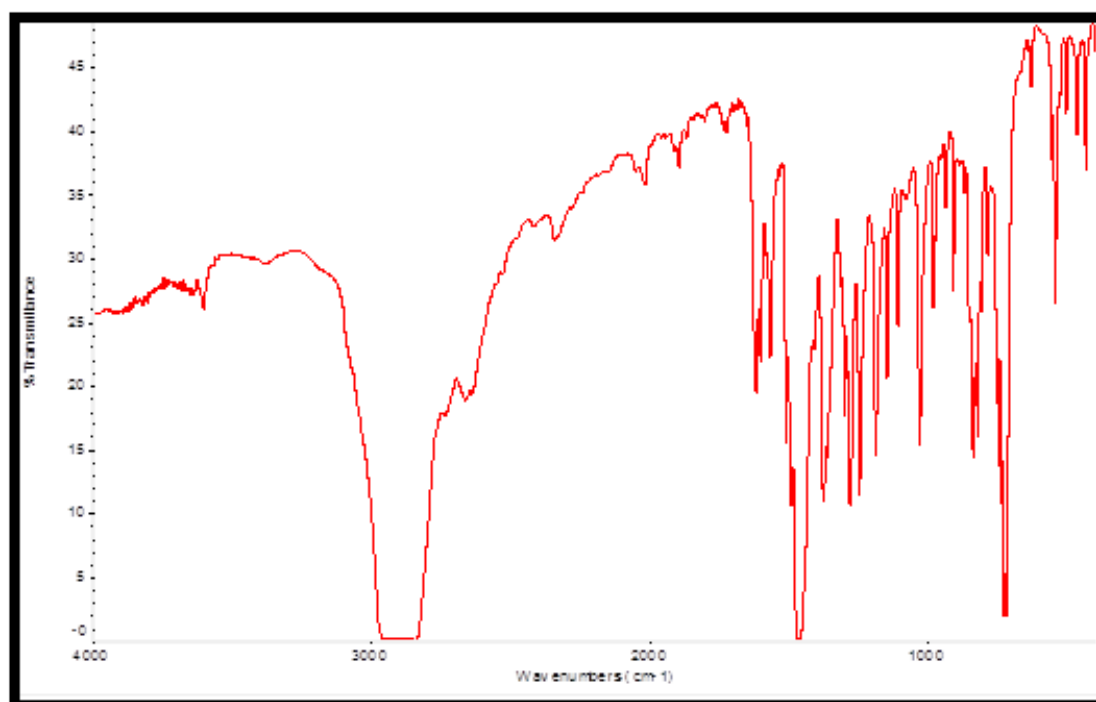
1619 s; 1576 m; 1280 s; 1247 s

1192 s; 1152 m; 1113 m; 1034 s

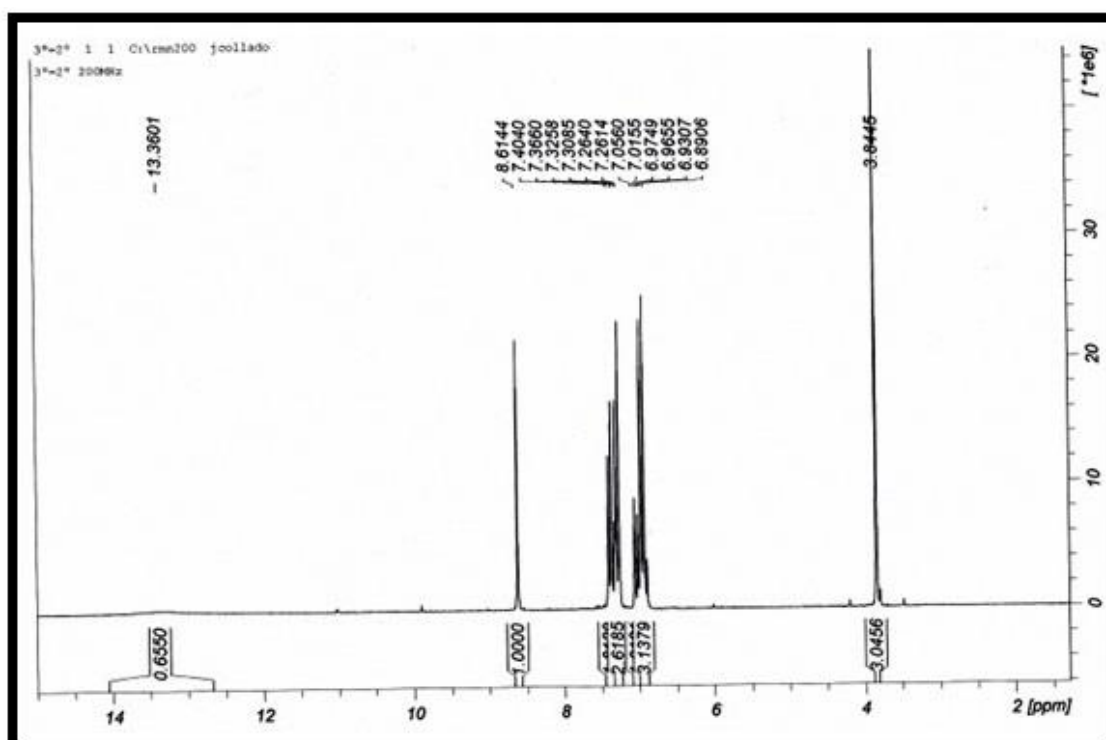
985 m; 912 m; 845 s; 549 s; 439 m

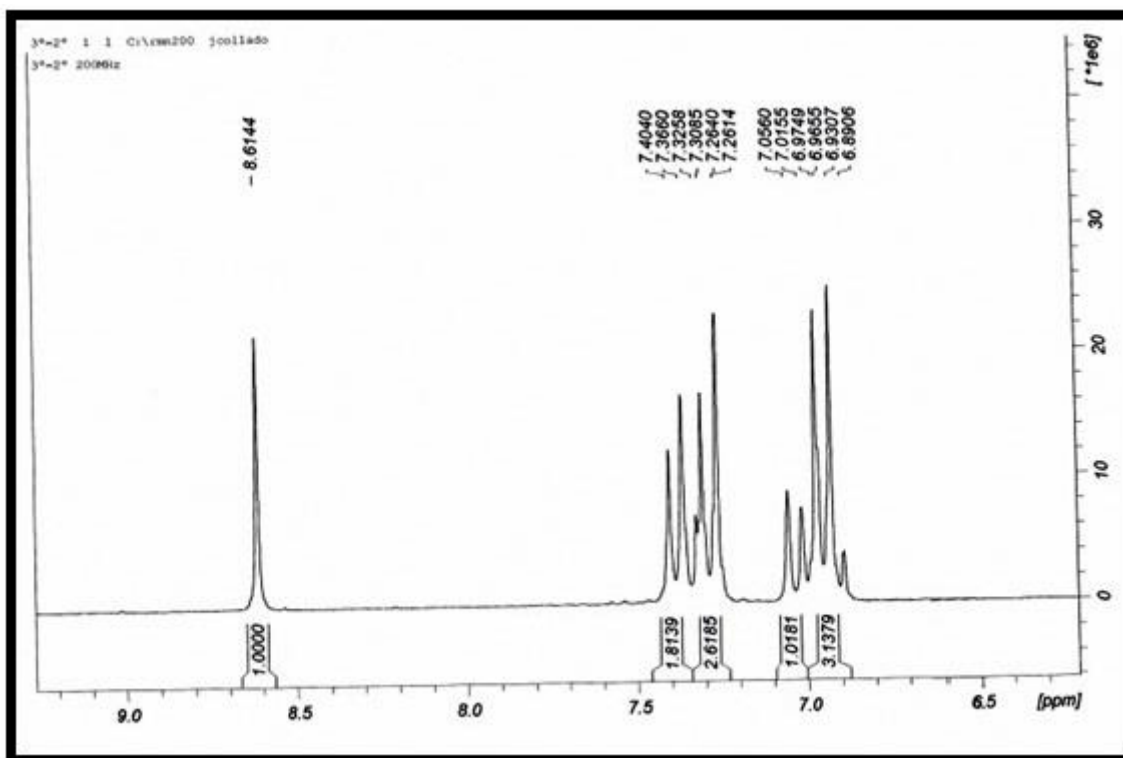
- R.M.N. en cloroformo:

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

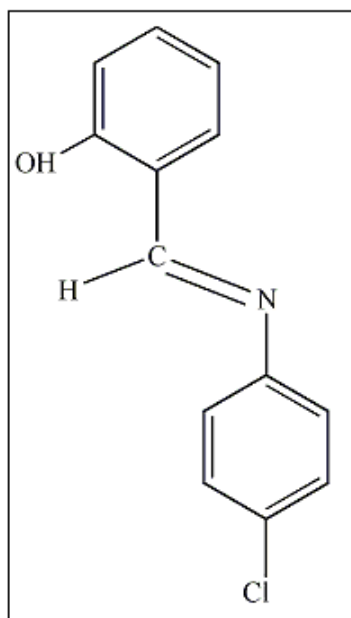




Espectro ^1H -RMN de N-saliciliden-p-anisidina

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/cm^3 y el $PM=127$, utilizaremos 1.430 g de cloroanilina y 1.197 g de aldehído salicílico.



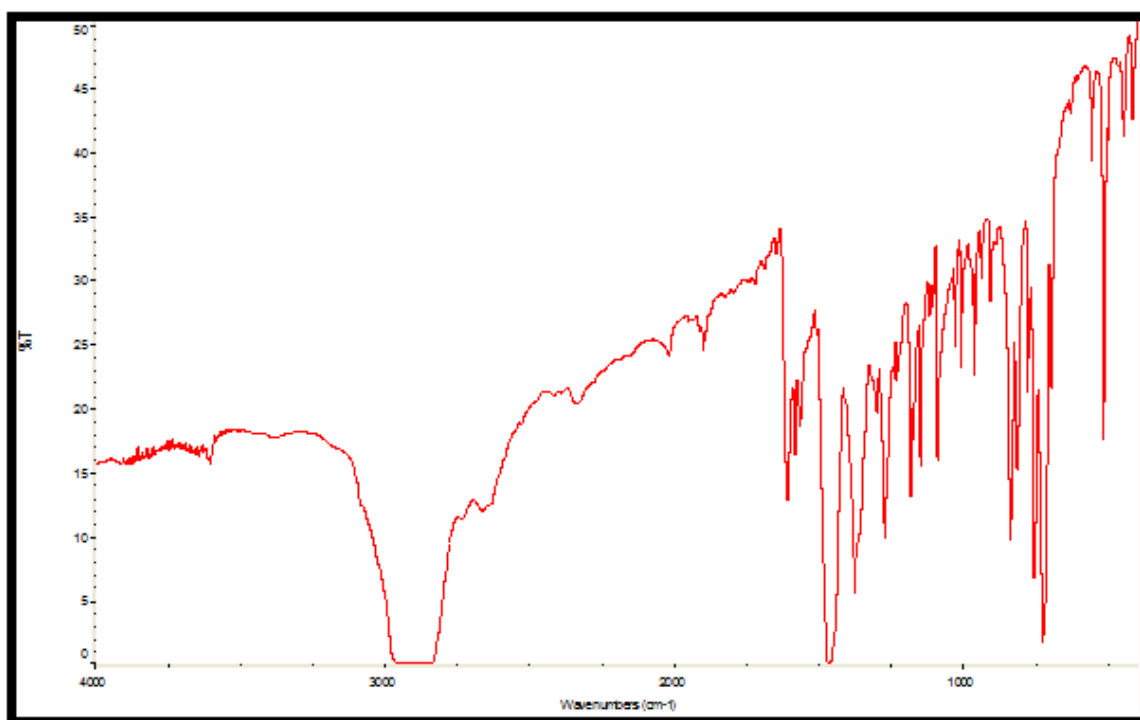
La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

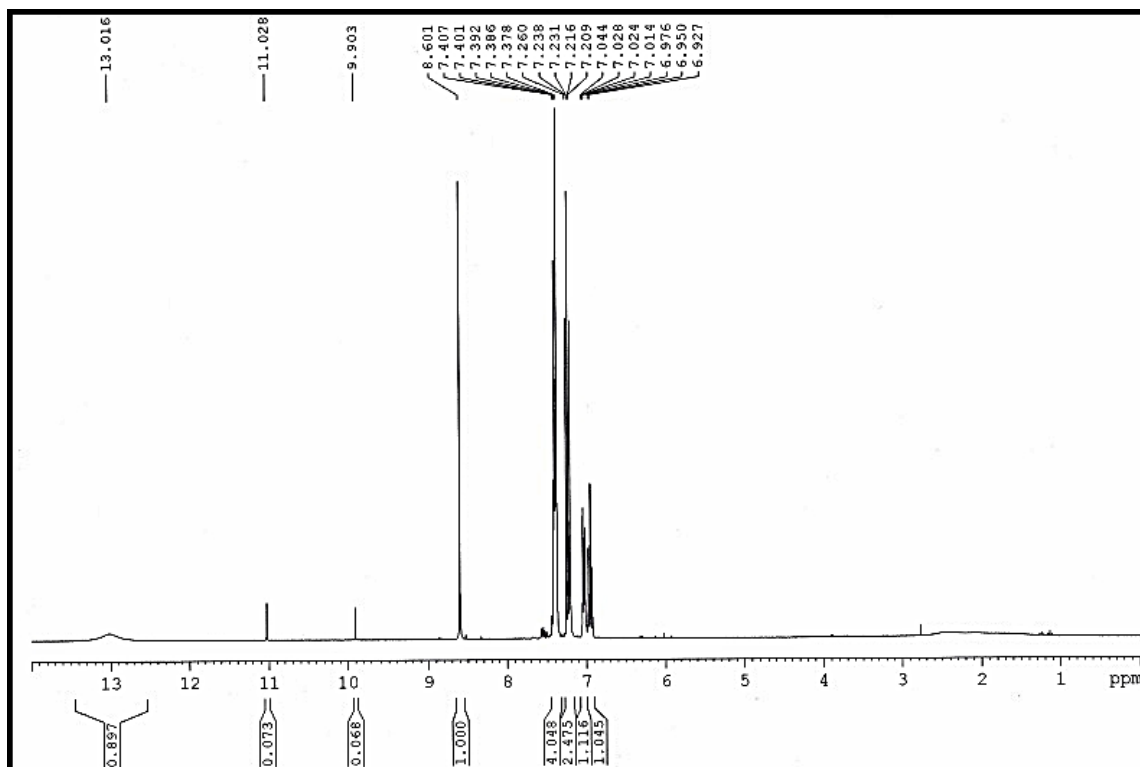
1613 s; 1588 m; 1280 s; 1180 s
 1152 s; 1095 s; 1030 m; 1012 m
 960 m; 845 s; 760 s; 695 m
 564 m; 518 s; 448 m; 421 m

- R.M.N. en cloroformo:

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



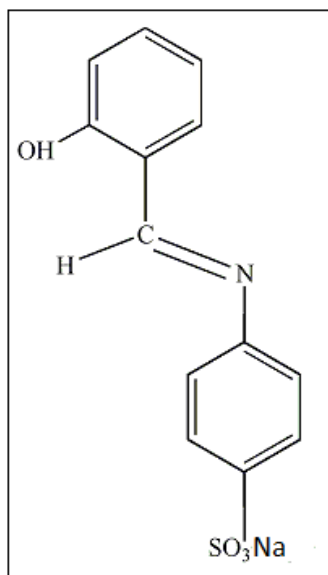
Espectro IR de N-saliciliden(4-cloroanilina)



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

2.8. Preparación de N-saliciliden-4sulfonatoanilina

Se echaron 5 mL de ácido sulfanílico en 50 mL de metanol que fueron desprotonados añadiendo 1.16 g de hidróxido sódico, estando la mezcla 1 hora 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 horas a temperatura ambiente y se concentró. El producto se filtró a vacío y se recristalizó en metanol caliente.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- IR (cm^{-1}):

1631 s; 1576 s; 1408 m; 1378 s

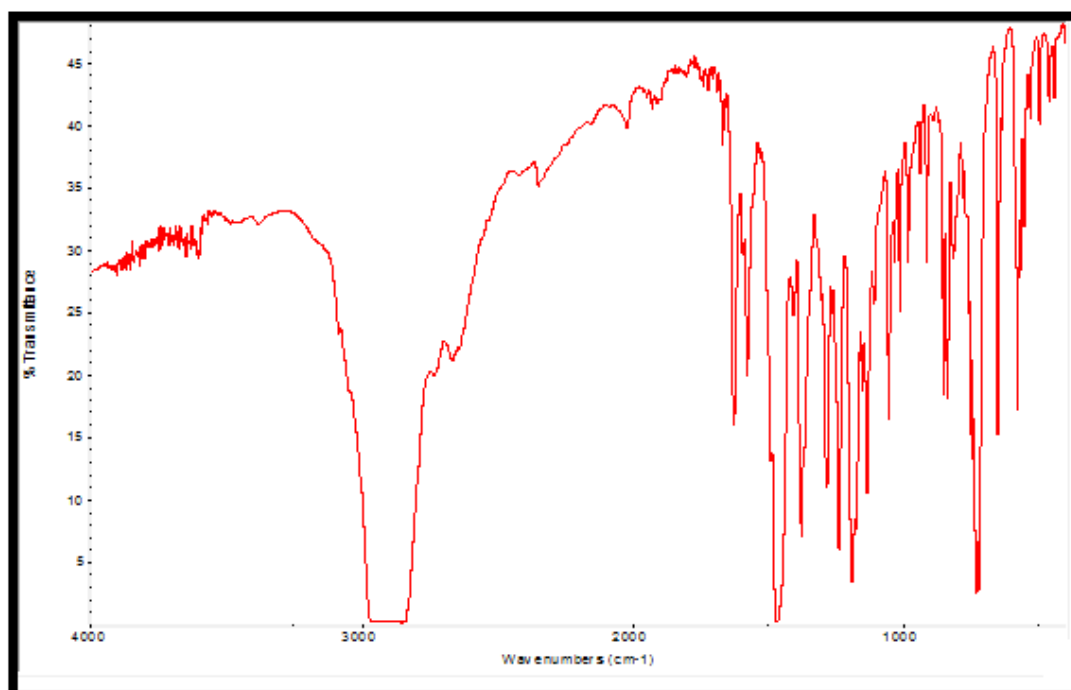
1287 s; 1238 s; 1189 s; 1134 s

1055 s; 1018 m; 985 m; 918 m

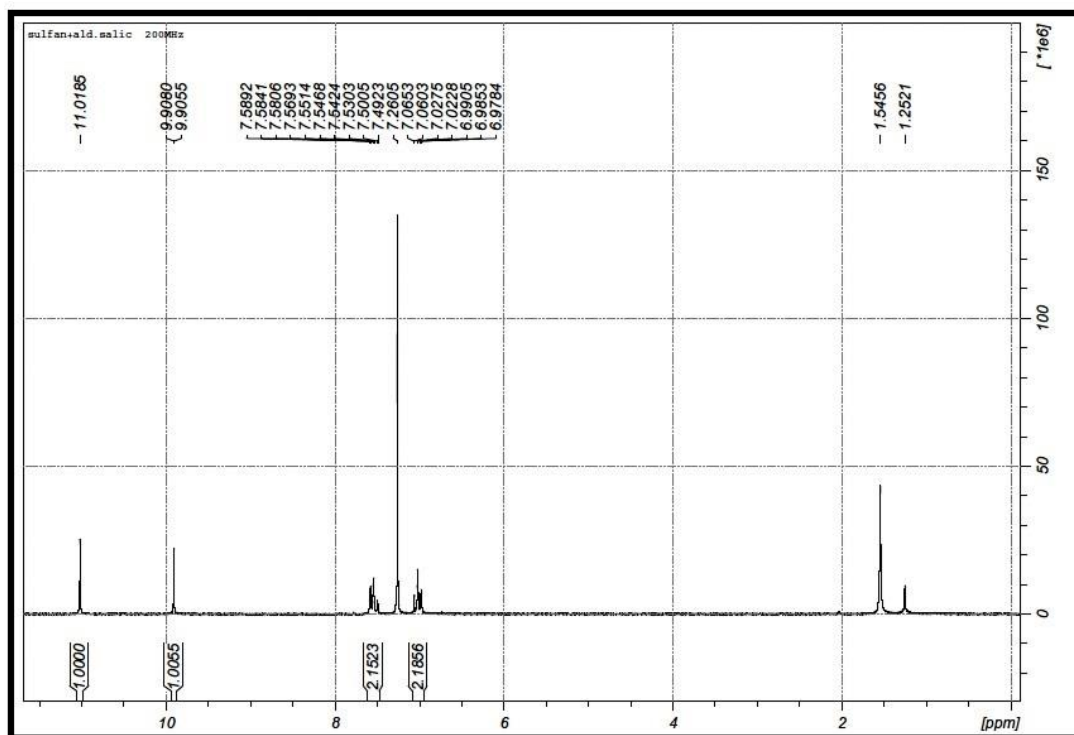
857 s; 835 s; 653 s; 579 s

- R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$
11.01 (s, 1H, OH)
9.90 (s, 1H, CH=N)
7.54 (m, 3H)
7.26 (m, 2H)
7.02 (m, 3H)



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



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

3. 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 15 mL 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 cantidades 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 junto a dos núcleos de agitación y nos aparece un precipitado amarillo con trazas oscuras. Lo dejaremos durante unas horas en agitación vigorosa, hasta que se haya roto todo el sólido que hubiera quedado pegado en las paredes y así obtengamos una masa más o menos homogénea (método de optimización).

Finalmente, filtramos a vacío, lavamos con éter etílico y obtenemos el **producto final** en forma de polvo amarillo.

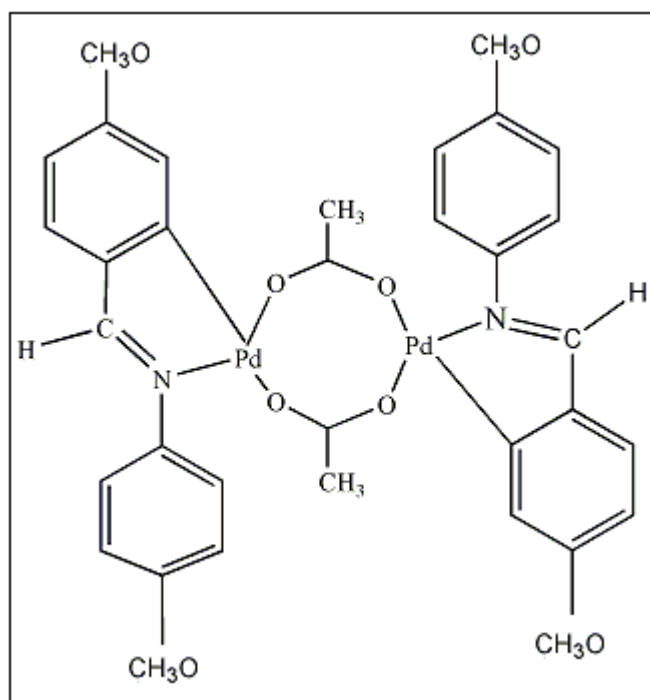
Con respecto a la **primera fracción**, para eliminar las trazas grises del precipitado, lo lavaremos con diclorometano, obteniendo de esta forma, una disolución amarilla. A continuación, concentramos y añadiremos una cierta cantidad de hexano hasta la aparición de un precipitado, el cual volvemos a filtrar a vacío, de modo que nos quede también una cierta cantidad de **producto final** en forma de polvo amarillo(**).

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

(*)(*) Normalmente, la cantidad obtenida en la primera fracción es muy pequeña o nula, a excepción de algunos casos de fabricación del precursor (Bza).

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

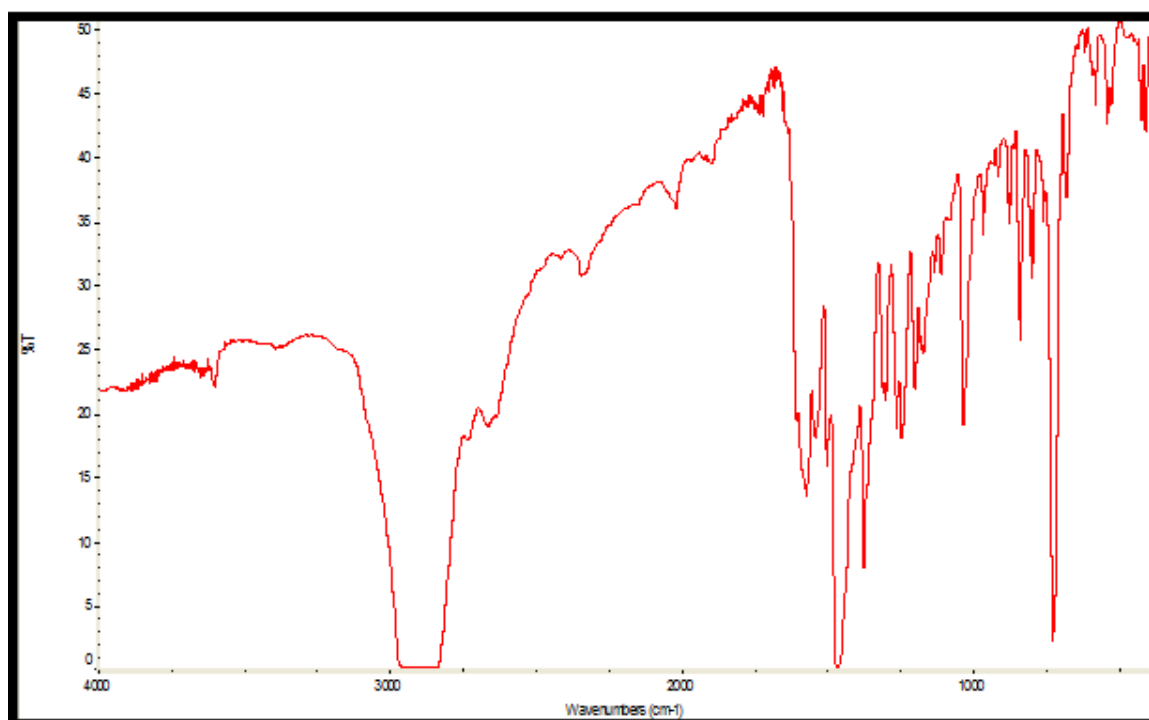
- R.M.N. en cloroformo:

RMN - ^1H δ (SiMe ₄)			
7.51	s	2H	N=CH
7.14	d	2H	2H ⁶ C [^] N, J=8.4 Hz
6.65	m	8H	arom
6.56	dd	2H	H ⁵ C [^] N, J=8.4 Hz J*=2.4 Hz
6.00	d	2H	H ³ C [^] N, J=2.4 Hz
3.80	s	6H	CH ₃ O
3.55	s	6H	CH ₃ O
1.91	s	6H	CH ₃ COO

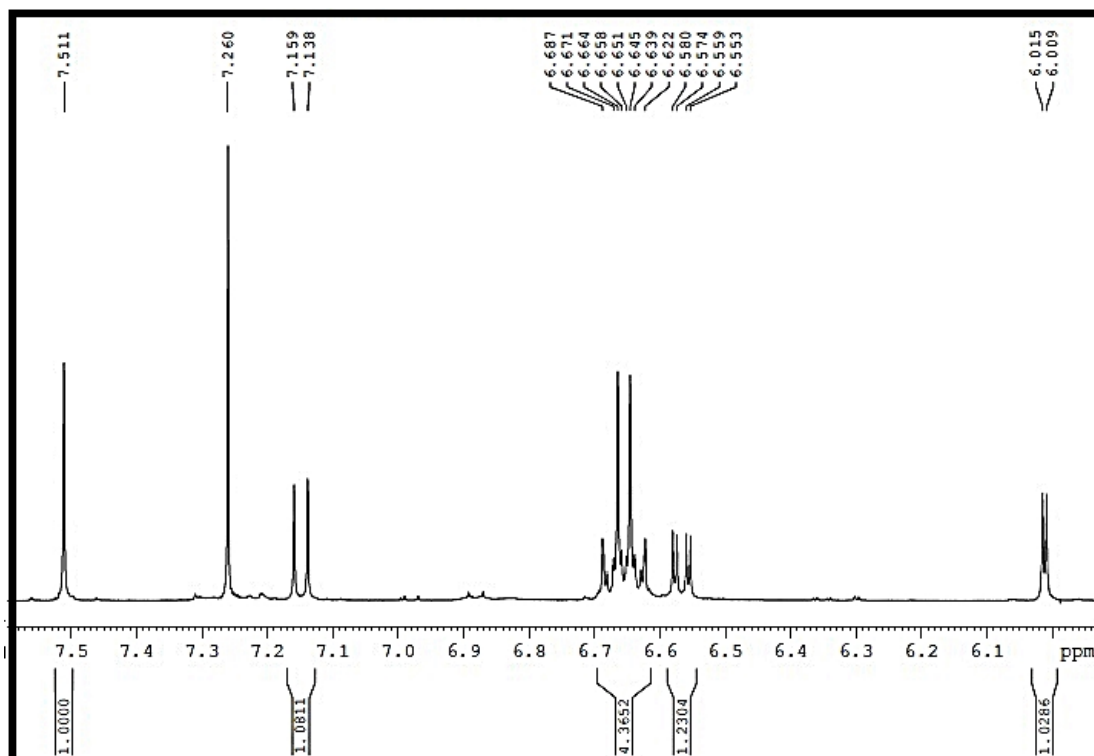
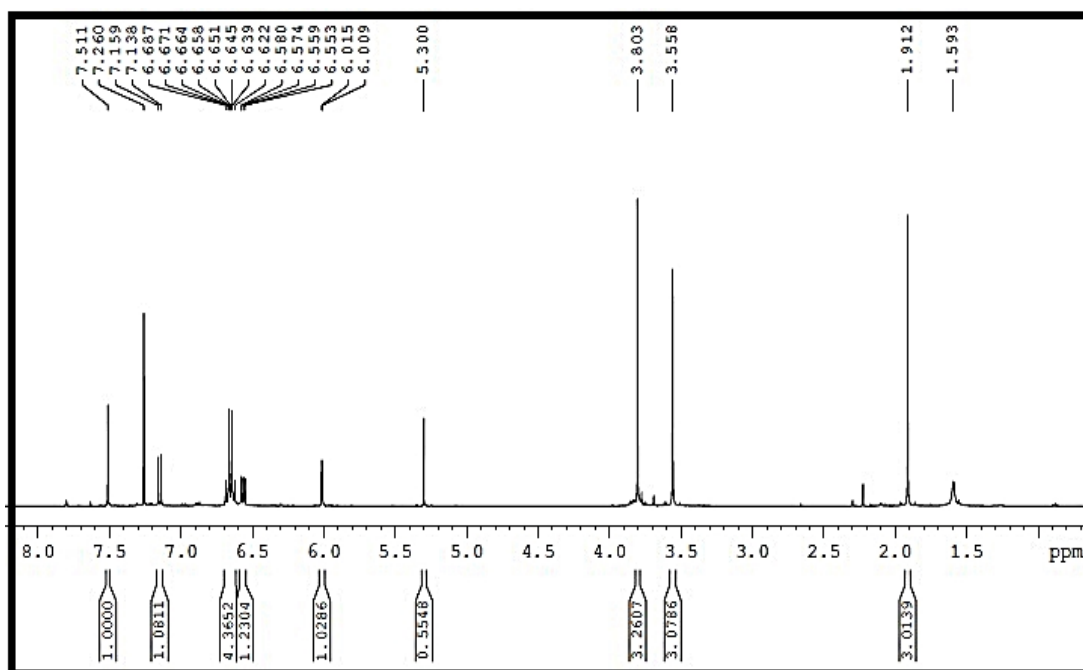
- ESI:

PM= 810.8

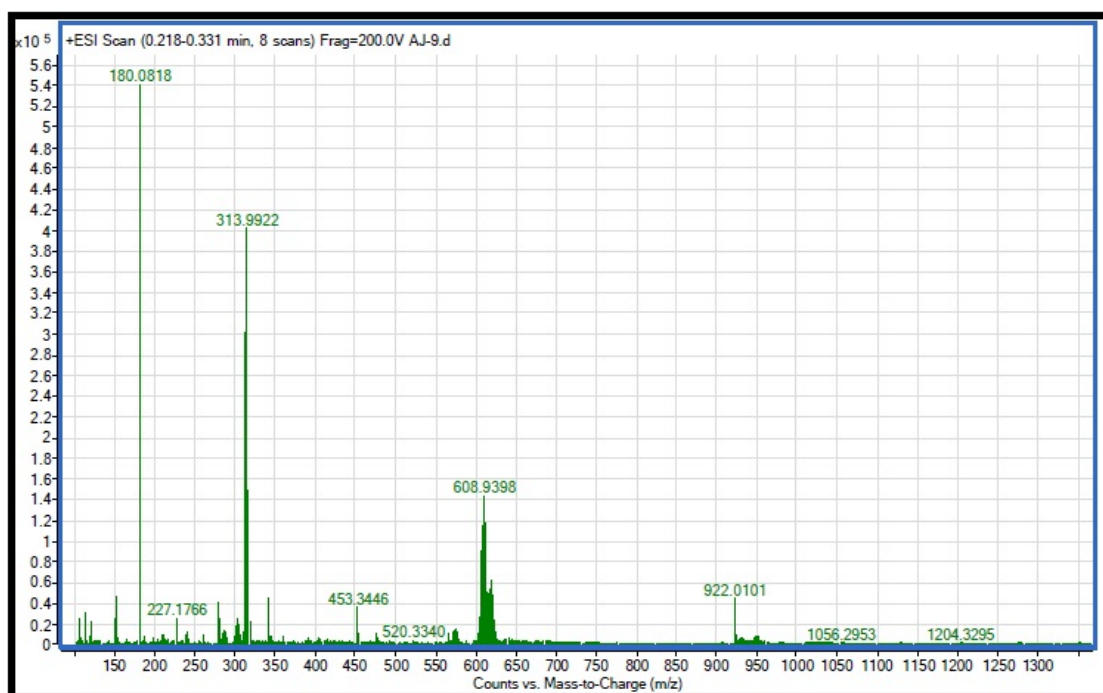
Fragmento	m/z
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(μ -HCOO)] ₂	739
[Pd(CH ₃ O-C [^] N-OCH ₃)(H-COO)]-O	374



Espectro de IR de [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-OCH₃)]₂



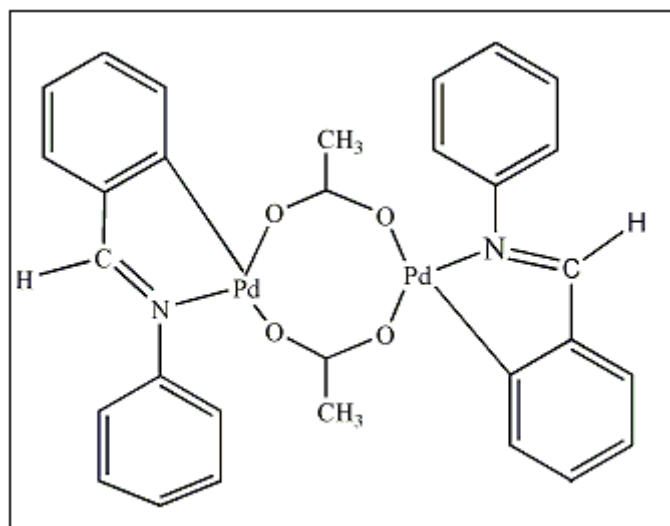
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$



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

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

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}

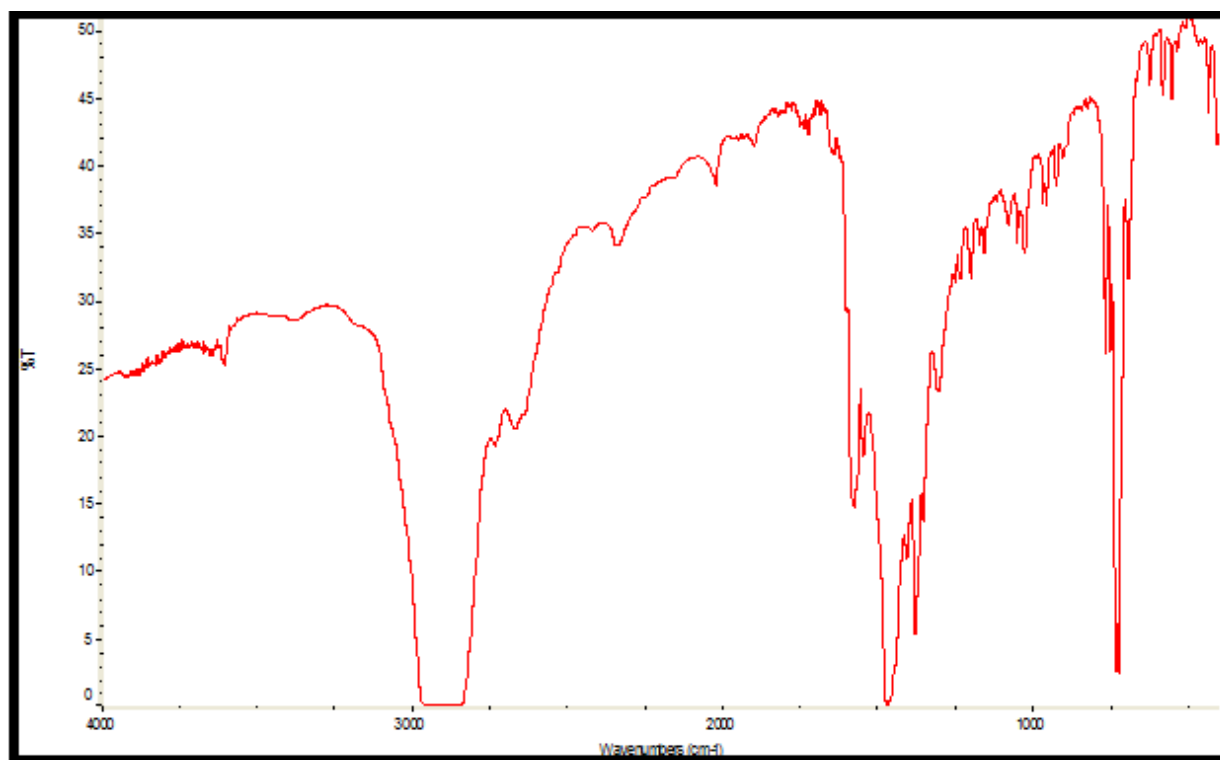
- R.M.N. en cloroformo:

¹H δ(SiMe₄)			
7.64	s	2H	N=CH
7.18-7.24	m	8H	6H arom + 2H ⁶ C [^] N
7.06	m	2H	H ⁵ C [^] N
6.95	m	2H	H ⁴ C [^] N
6.84	dd	4H	arom, J=8.04 Hz J*=1.5 Hz
6.64	d	2H	H ³ C [^] N, J=7.20
1.80	s	6H	CH ₃ COO

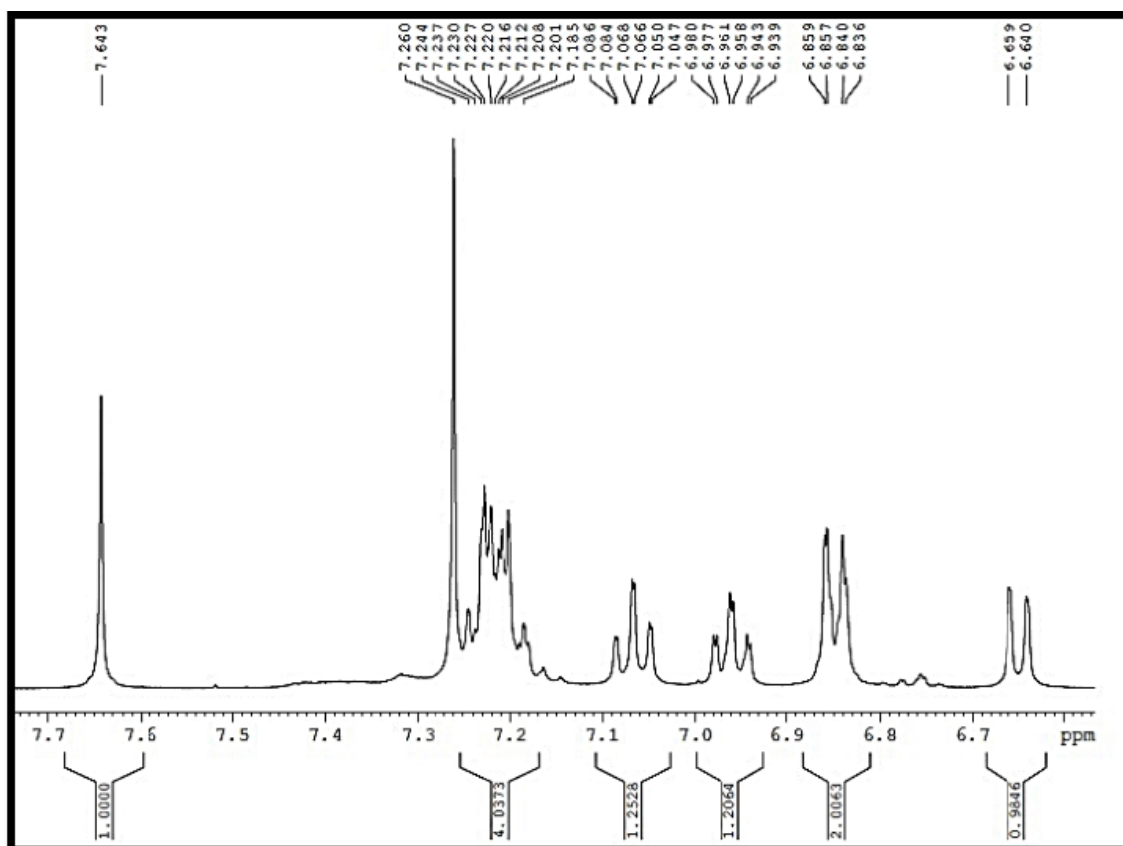
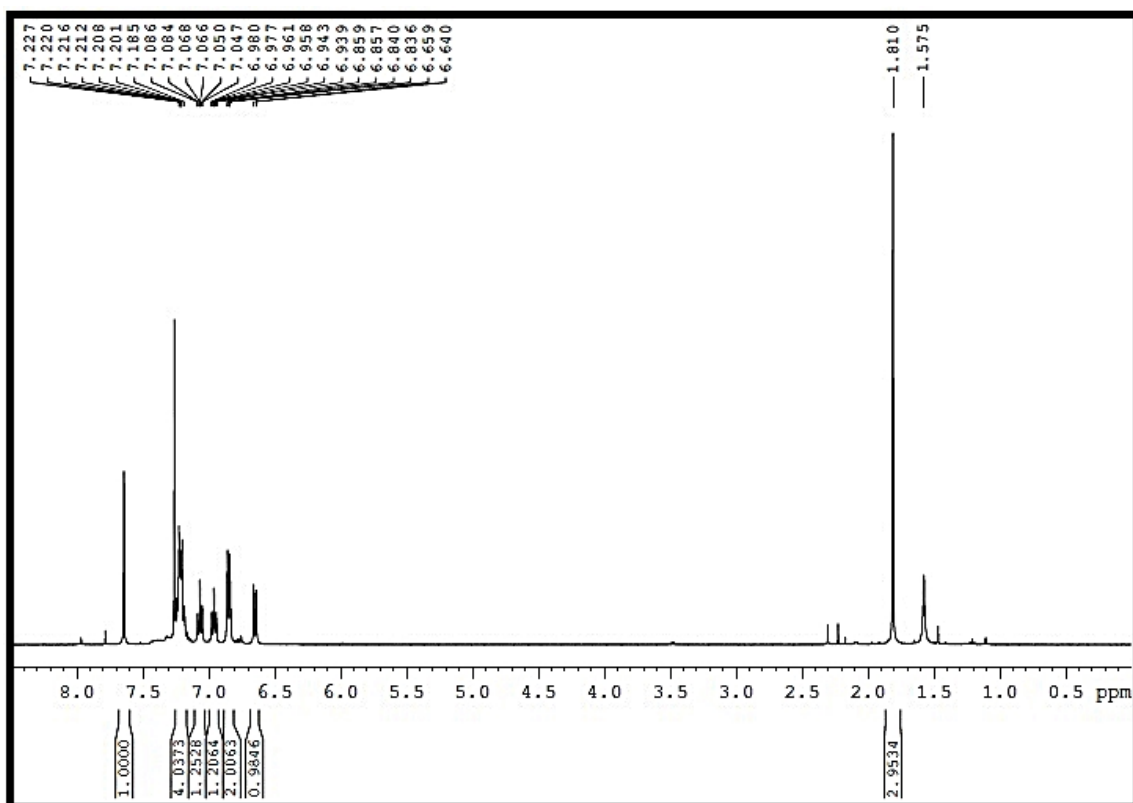
- ESI:

Pm= 690.8

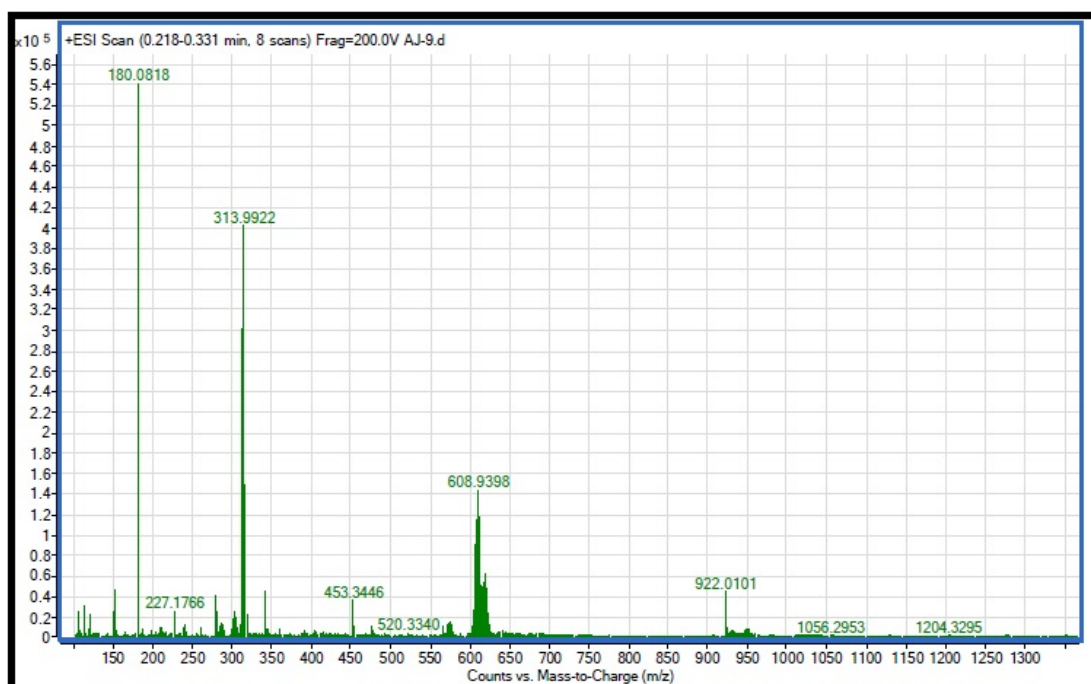
Fragmento	m/z
[Pd ₂ (bza) ₂ (μ-HCOO)]	618
[Pd(C [^] N)(H-COO)]-O	314



Espectro de IR de [Pd(μ-AcO)(bza)]₂



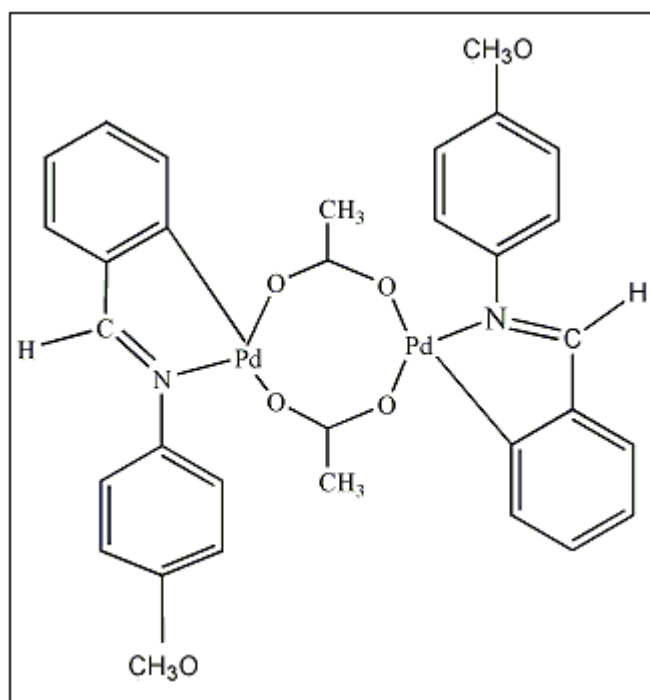
Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})_2]$ en acetona



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

3.3. Tercer 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:

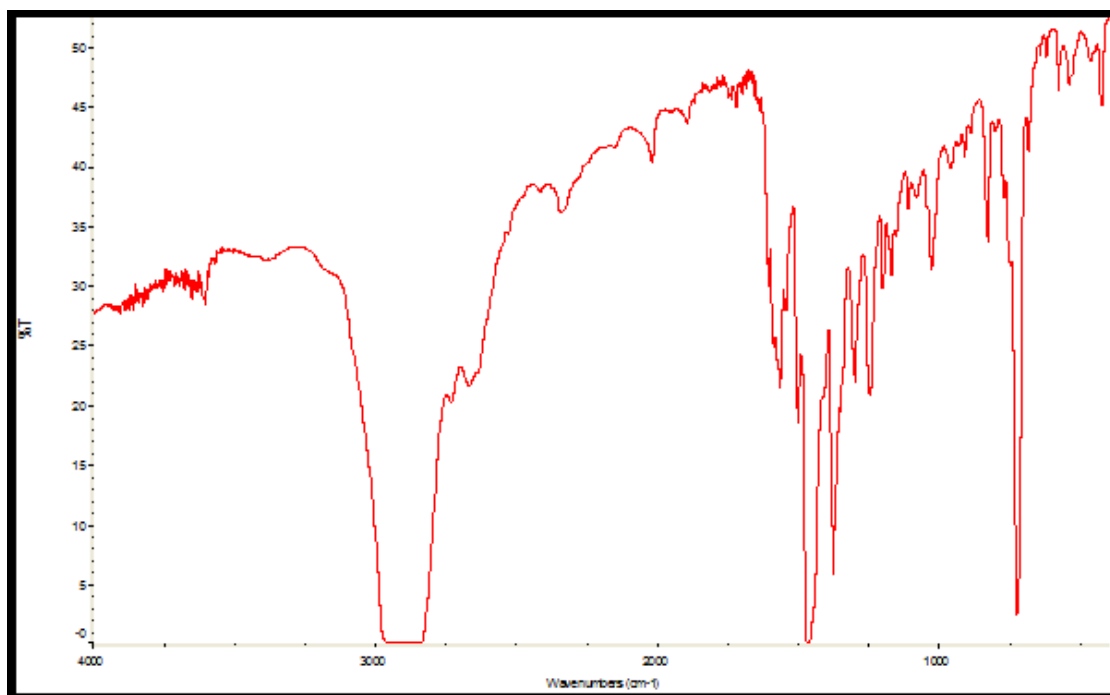
RMN - ^1H δ (SiMe_4)			
7.56	s	2H	N=CH
7.17	dd	2H	$2\text{H}^6 \text{C}^{\wedge}\text{N}$, $J=7.4 \text{ Hz}$ $J^*=1.6 \text{ Hz}$
7.04	m	2H	$\text{H}^5 \text{C}^{\wedge}\text{N}$
6.93	m	2H	$\text{H}^4 \text{C}^{\wedge}\text{N}$
6.78	m	4H	arom
6.68	m	4H	arom
6.63	dd	2H	$\text{H}^3 \text{C}$, $J=8 \text{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

- ESI:

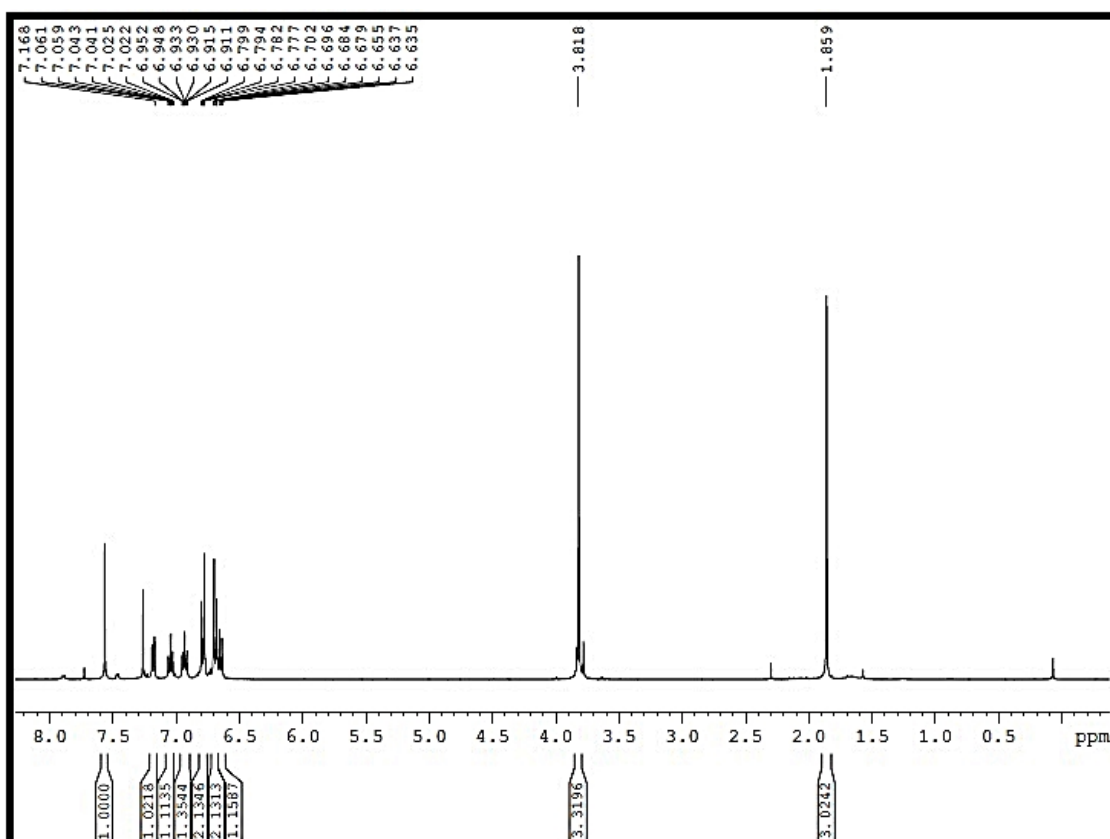
Pm= 750.8

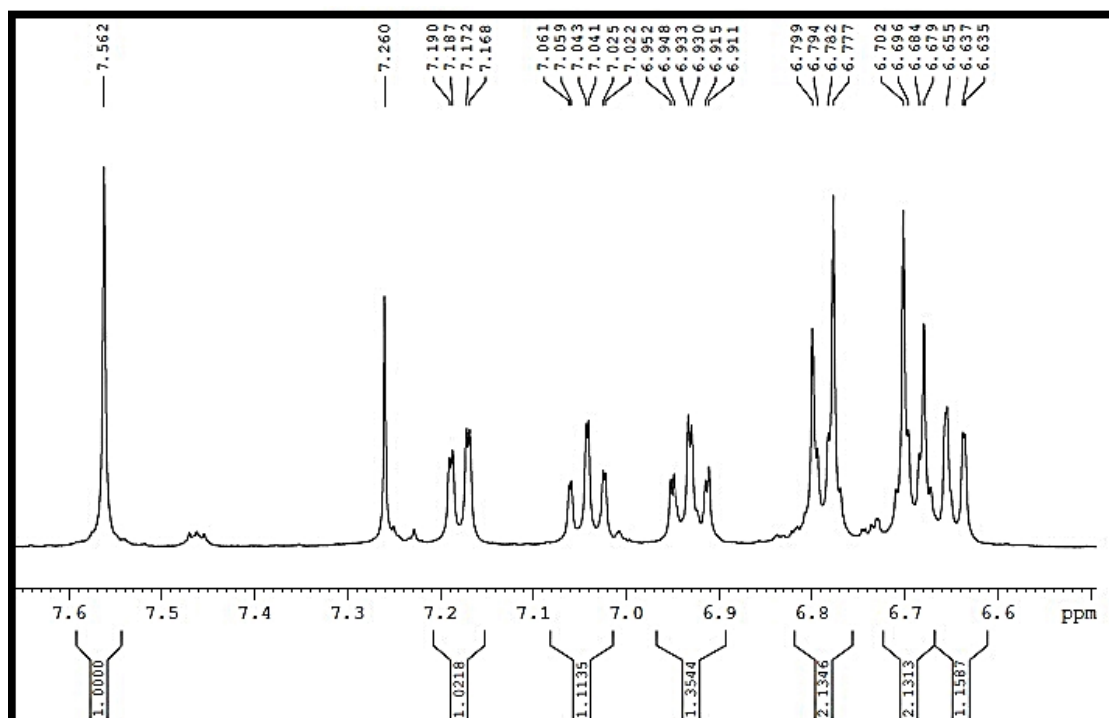
Fragmento	m/z
$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\mu\text{-HCOO})]_2 + \text{Na}^*$	746.9
$[\text{Pd}_2(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)_2(\mu\text{-HCOO})]$	679
$[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)(\text{H}-\text{COO})]_0$	344

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

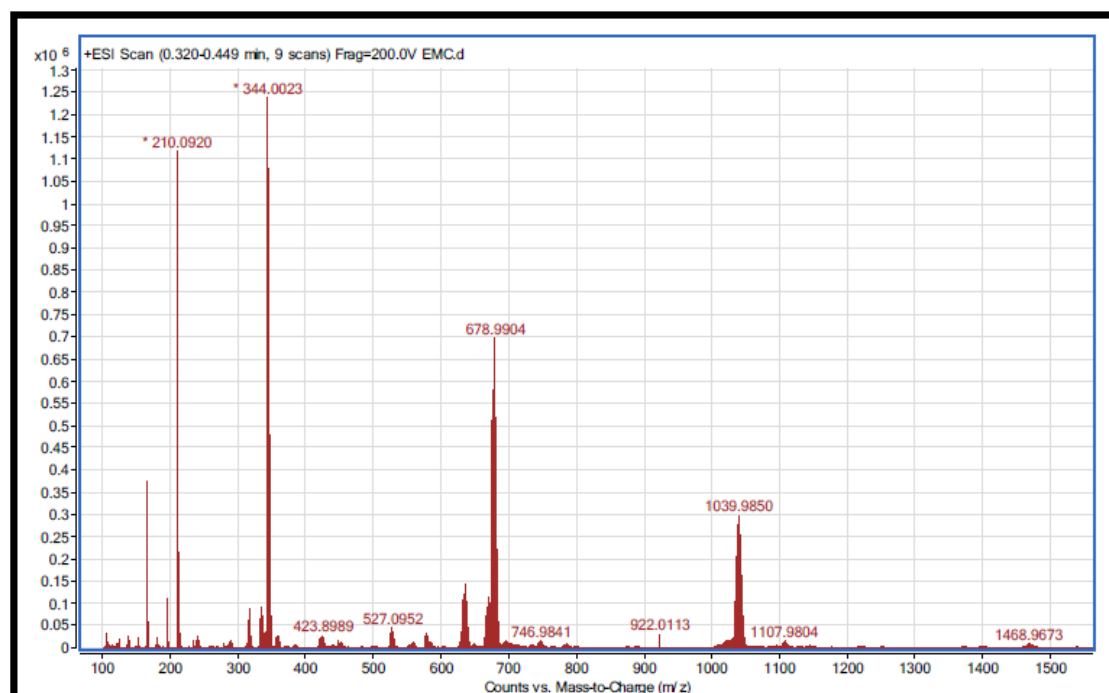


Espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$





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



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

4. Preparación y espectros de nuevos complejos ortometalados de paladio (II) con tionas heterocíclicas como ligando auxiliar.

4.1 Preparación de [Pd(CH₃O-C[^]N-OCH₃)+Tiomeimt]

Disolvemos el acetato-complejo (0.07 gramos) en acetona (aprox. 20 mL) y le añadimos la cantidad correspondiente de tiona heterocíclica que vayamos a utilizar, teniendo en cuenta la relación estequiométrica 1:2.

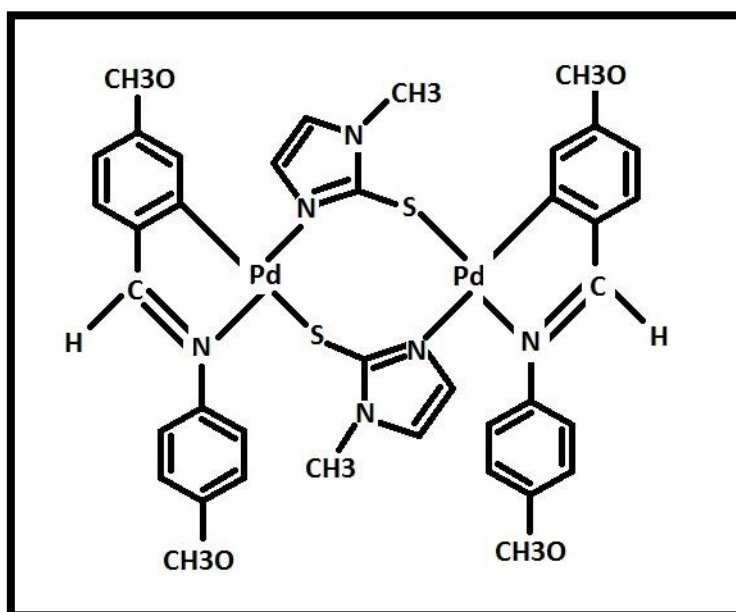
Mantenemos la mezcla durante **30 minutos** en agitación a temperatura ambiente. El color cambia de amarillo claro a un amarillo más intenso. **Se concentra** la mezcla filtrando a vacío en baño maría con agitación y un poco de calefacción. Una vez concentrado añadimos éter como precipitante y metemos la mezcla en el congelador, donde la dejamos **enfriar durante unos 10 minutos**. Posteriormente, secamos el producto en la placa con vacío utilizando más éter para lavar y arrastrar así el producto que haya podido quedar pegado a las paredes. Finalmente, obtenemos el producto final.

Todos los compuestos que aparecen a continuación, han sido preparados mediante este método.

Cálculos:

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

$$m = n \cdot PM \rightarrow m(\text{Tiomeimt}) = 1.727 \cdot 10^{-4} \cdot 114.17 = 0.019 \text{ gramos}$$



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Amarillo
Rendimiento	78 %

- **R.M.N. en cloroformo:**

¹ H δ(SiMe ₄)			
7.64	s	2H	HC=N, C ^N
7.36	d	2H	1H6, C ^N / J=1.6 Hz
7.01	m	6H	2arom C ^N + 1H3(C ^N)
6.61	d	4H	arom C ^N / J=9.2 Hz
6.52	d	2H	1H5, C ^N / J=1.6 Hz
6.49	d	2H	tiona / J=2.4 Hz
6.23	d	2H	tiona / J=2.4 Hz
3.91	s	6H	CH3O, C ^N
3.73	s	6H	CH3O, C ^N
3.31	s	6H	CH3, tiona

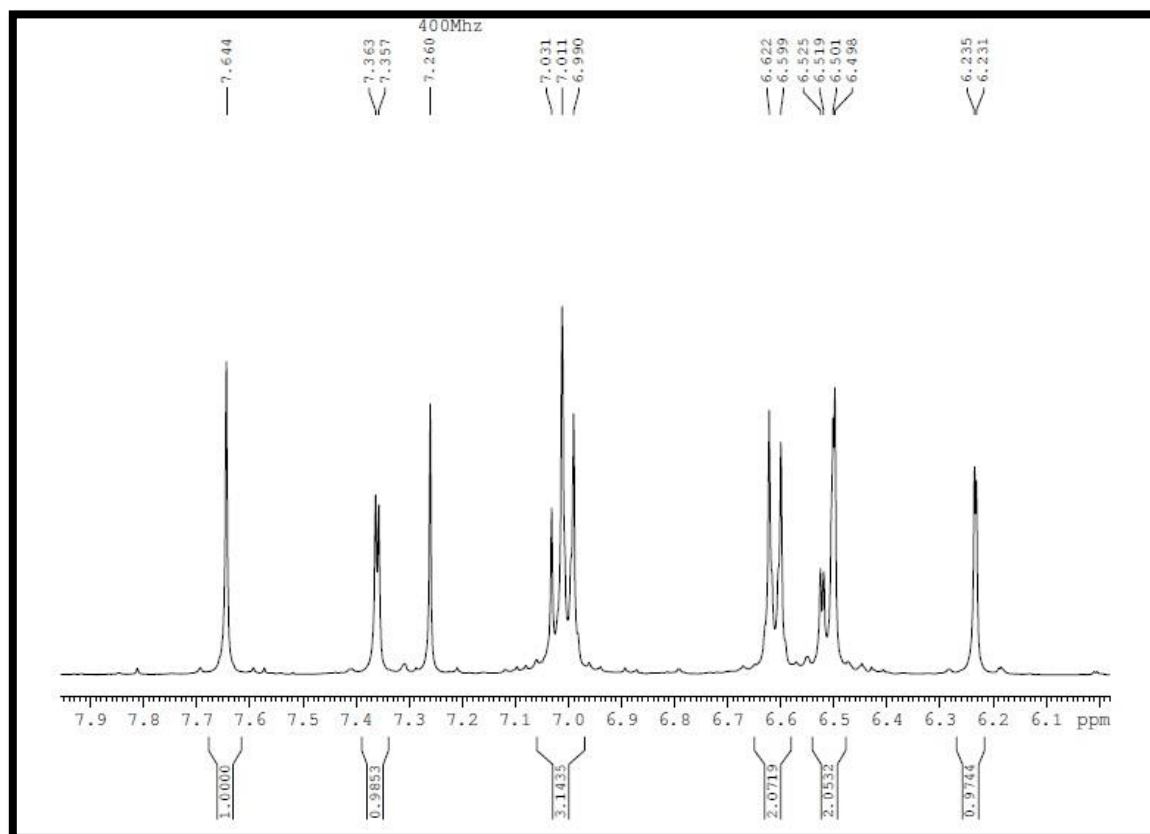
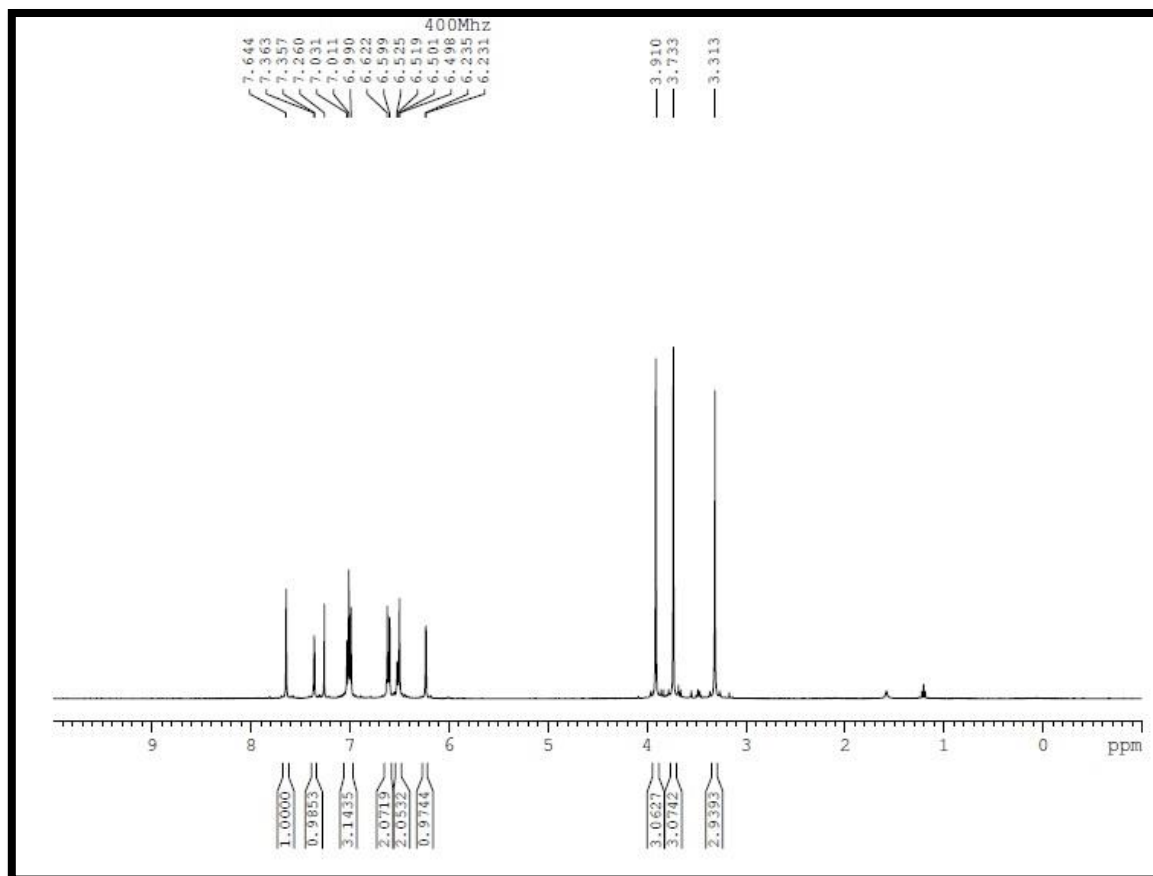
- **ESI:**

PM = 919,14

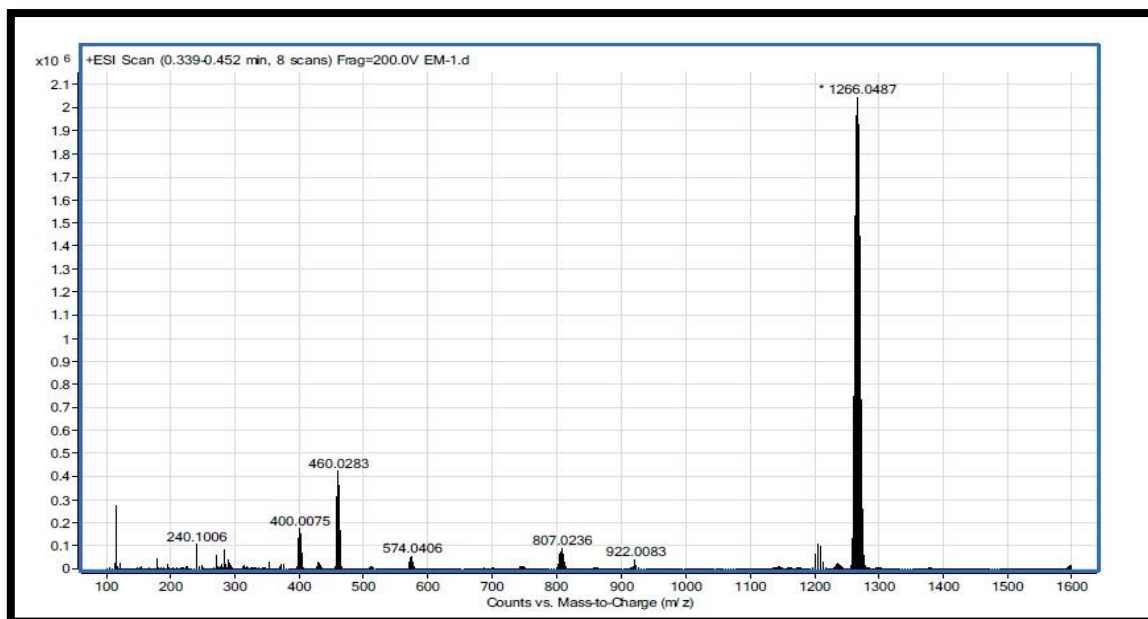
Fragmento	m/z
(M ⁺) + [Pd(C ^N)]	1266
M ⁺	920
M ⁺ - tiona1(meimt)	805
M ⁺ / 2	460

- **IR (cm⁻¹):**

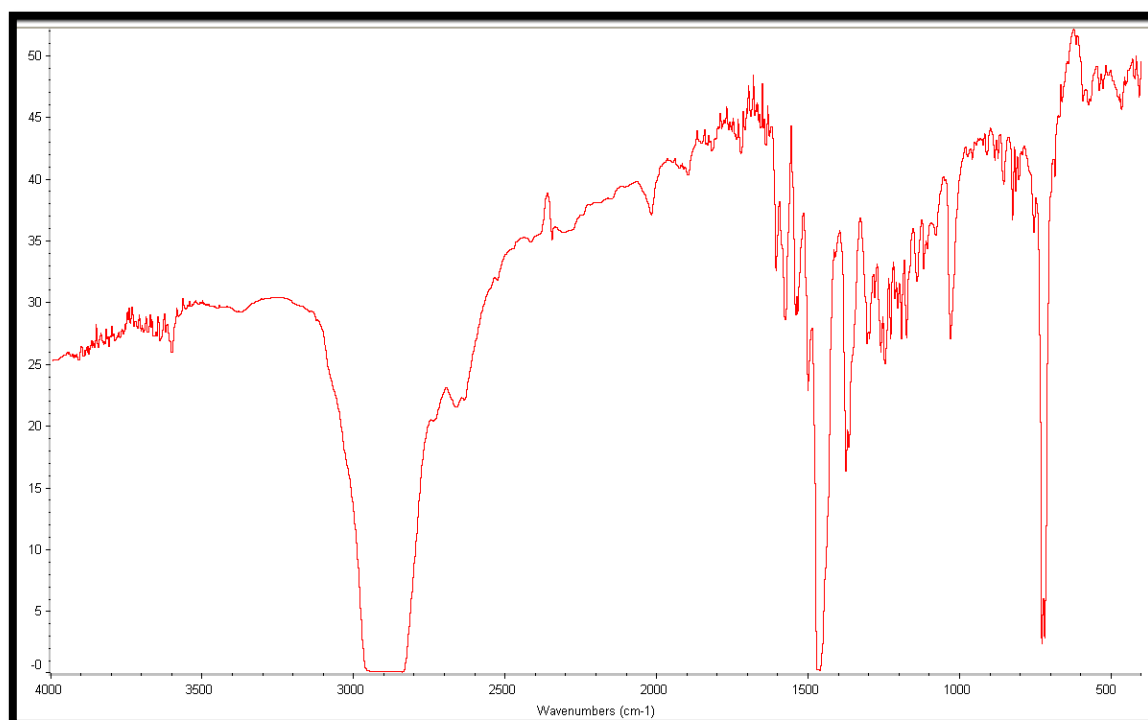
C ^N	1606	1577	1542
Sustitución para-	1031	826	



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



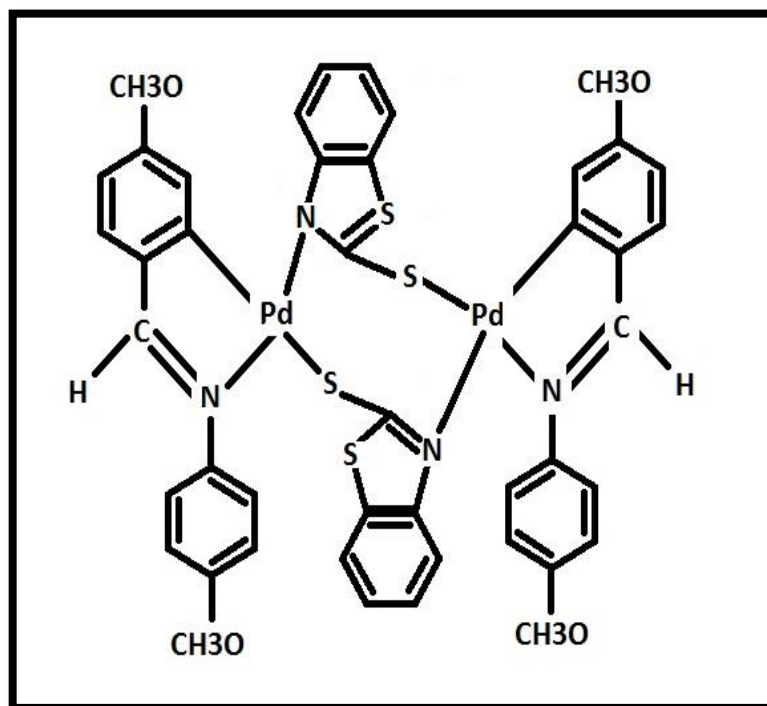
Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(Tiomeimt)]



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

4.2 Preparación de $[Pd(CH_3O-C^N-OCH_3)+Tiobztzt]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.028 gramos de Tiobztzt.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Amarillo
Rendimiento	76 %

• R.M.N. en cloroformo:

$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8.55	d	2H	tiona 1Ha / J= 8.4 Hz
7.54	d	2H	1H3 C [^] N / J= 2.6 Hz
7.45	s	2H	HC=N, C [^] N
7.33	m	3H	1H(c)+1H(d), tiona
7.09	m	2H	1H(b), tiona
6.9	d	2H	1H6 C [^] N / J=8.4 Hz
6.70	d	4H	2arom C [^] N / J= 9 Hz
6.53	dd	2H	1H5/J1=8 Hz/J2=2.4 Hz
6.37	d	4H	2arom C [^] N / J= 9 Hz
3.97	s	6H	CH3O, C [^] N
3.67	s	6H	CH3O, C [^] N

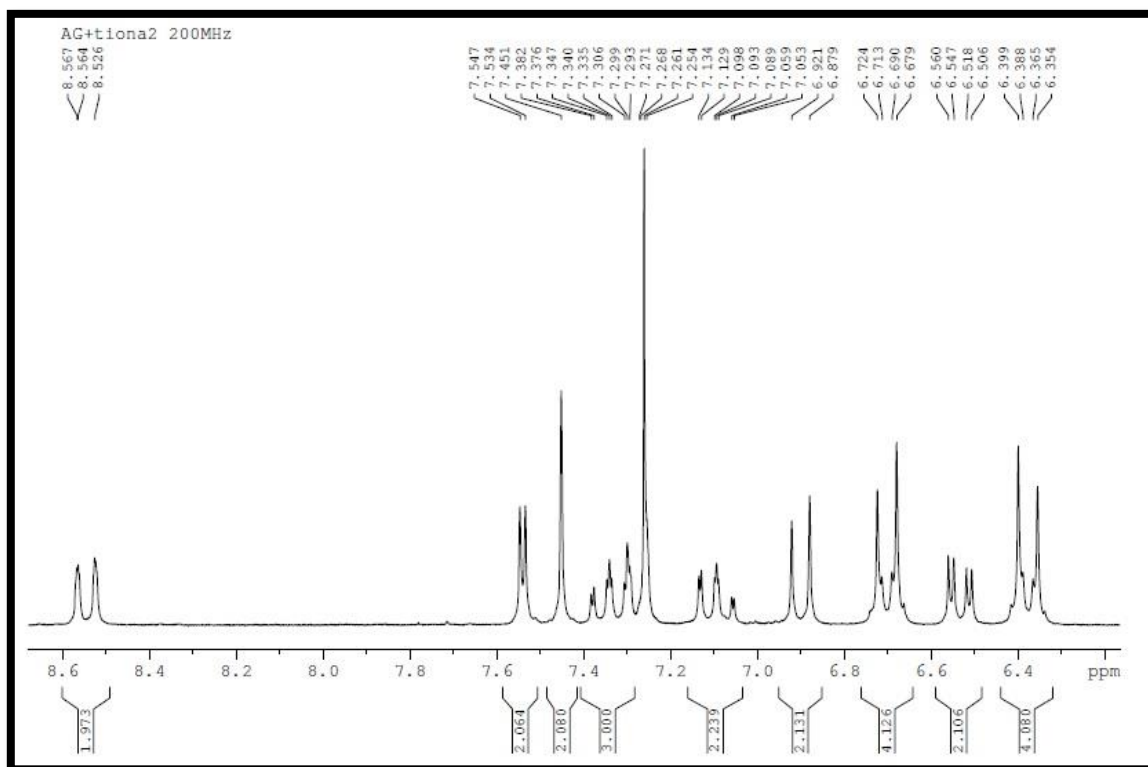
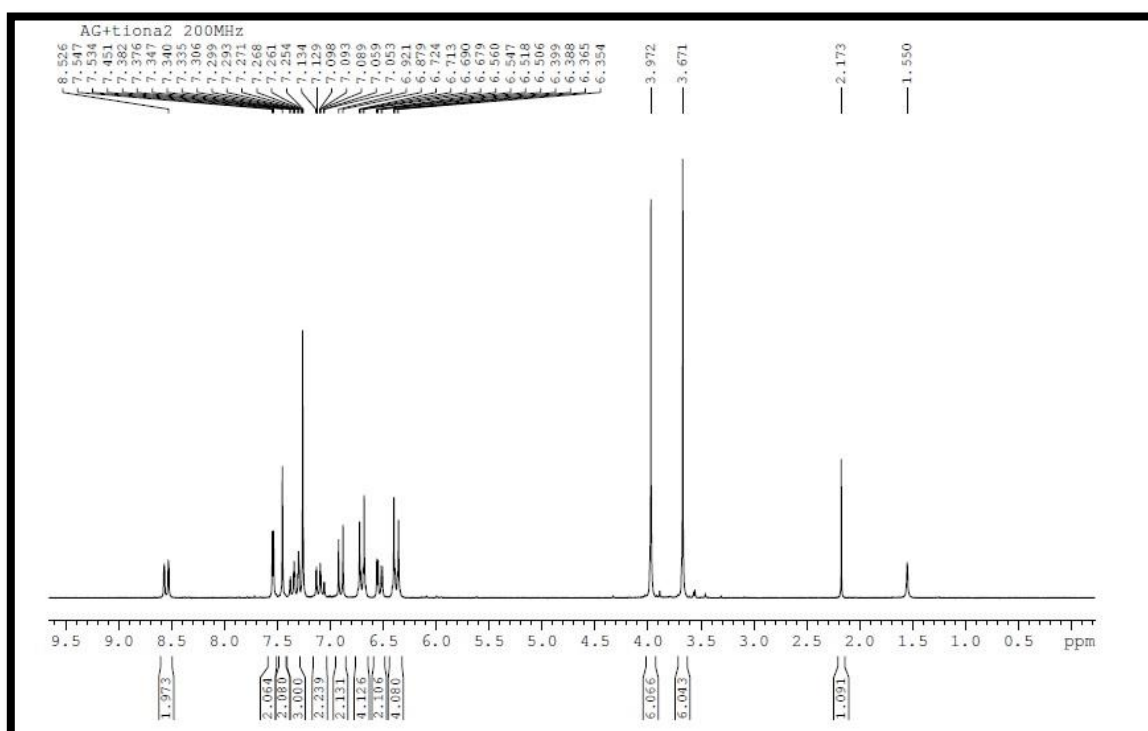
• ESI:

PM = 1025

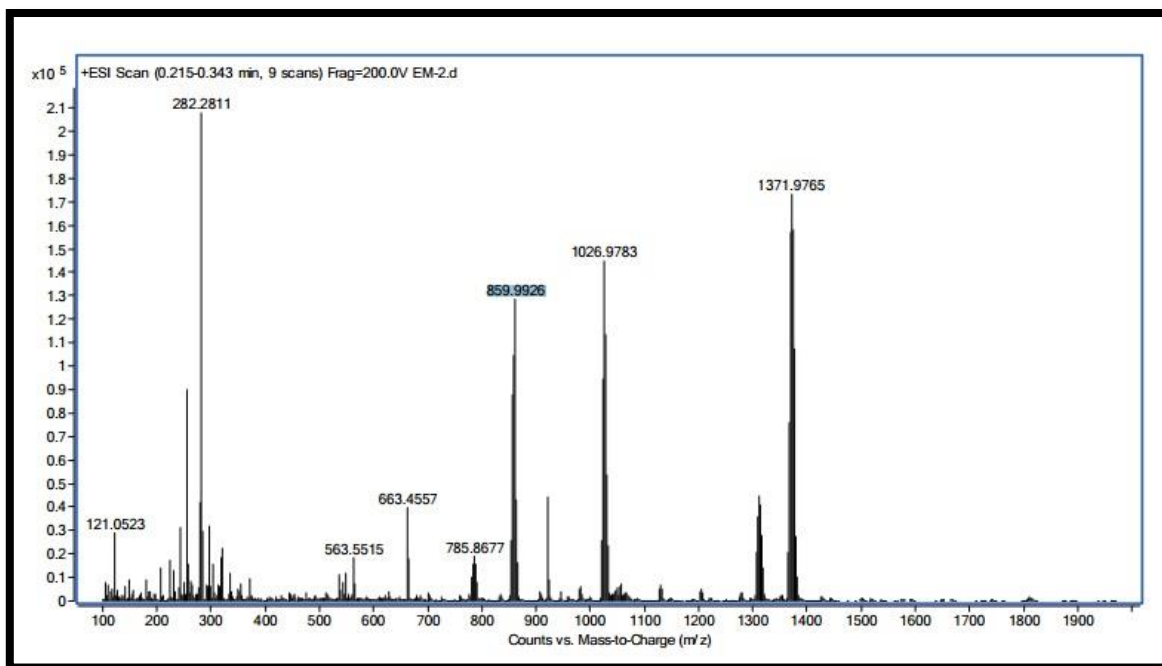
Fragmento	m/z
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1371
M+	1025
M+ - tiona2(Tiobztzt)	857.75

• IR (cm⁻¹):

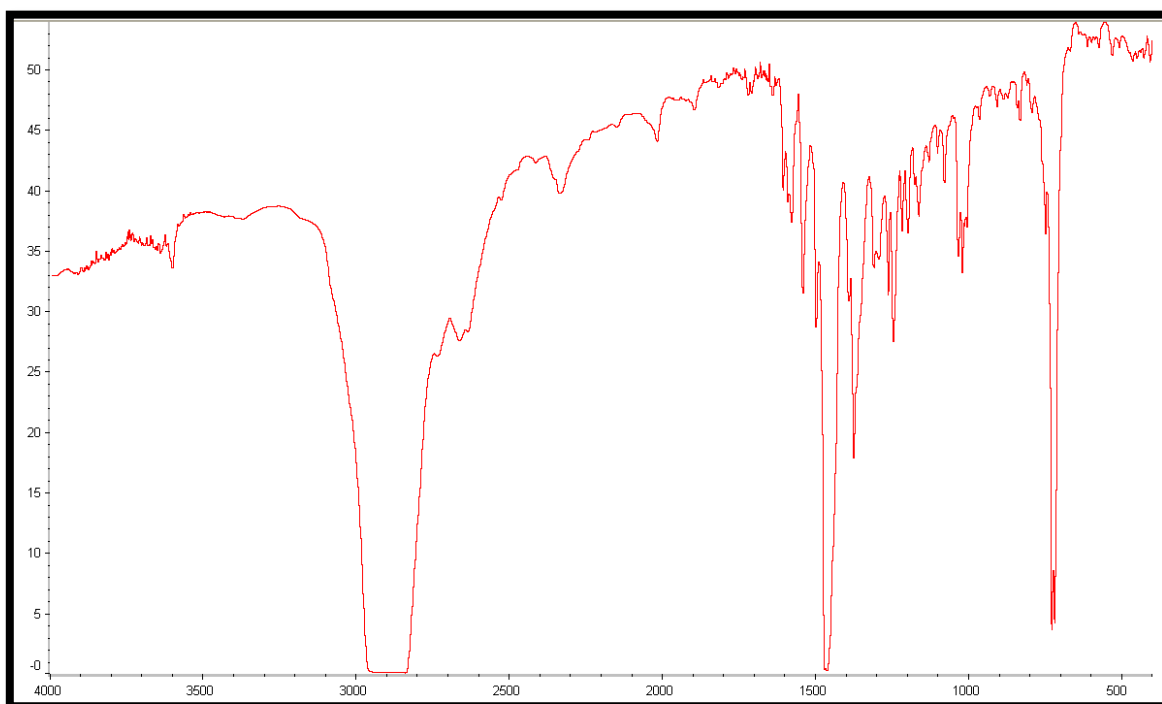
C [^] N	1606	1543
Sustitución -para	1035	833
NH	3603	



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



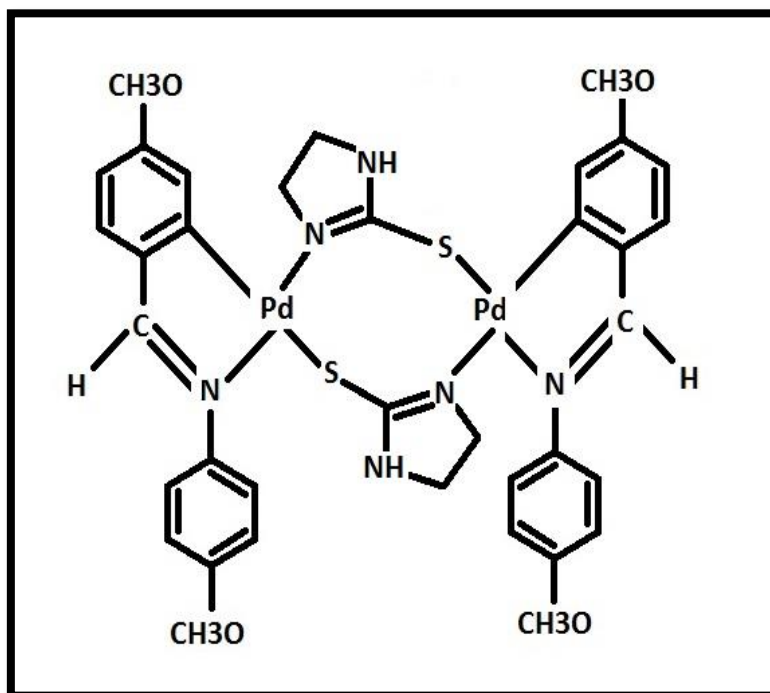
Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(Tiobztzt)]



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

4.3 Preparación de $[Pd(CH_3O-C^N-OCH_3)+Tioetu]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.017 gramos de Tioetu.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Amarillo
Rendimiento	81 %

• R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(SiMe ₄)			
7.48	m	2H	1H3, C [^] N
7.42	s	2H	CH=N, C [^] N
7.21	d	2H	2arom, C [^] N / J= 8.8 Hz
6.90	d	2H	1H6, C [^] N / J= 8.2 Hz
6.81	d	2H	2arom, C [^] N / J=8.8 H
6.45	dd	2H	1H5/J1=8 Hz/J2=2.6 Hz
4.52	s	2H	1H, tiona etu
3.85	m	6H	2 CH3O, C [^] N
3.72	m	2H	1H tiona (alifat)
3.50	m	2H	1H tiona (alifat)
3.30	m	2H	1H tiona (alifat)
3.07	m	2H	1H tiona (alifat)

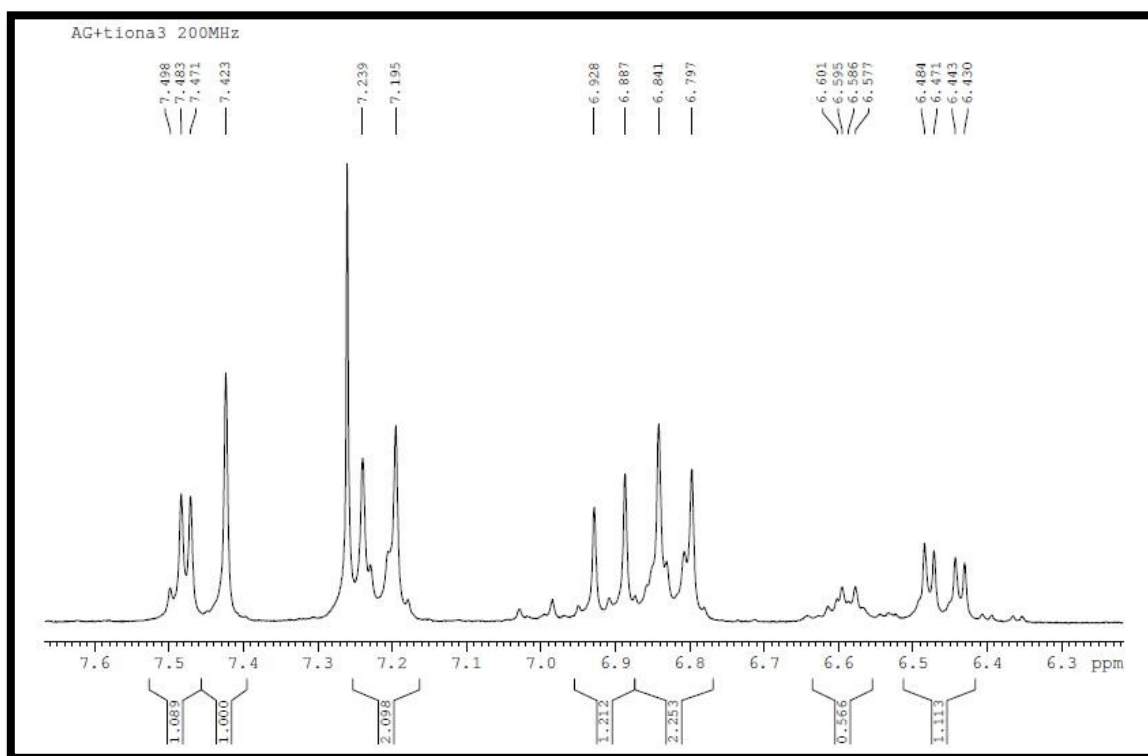
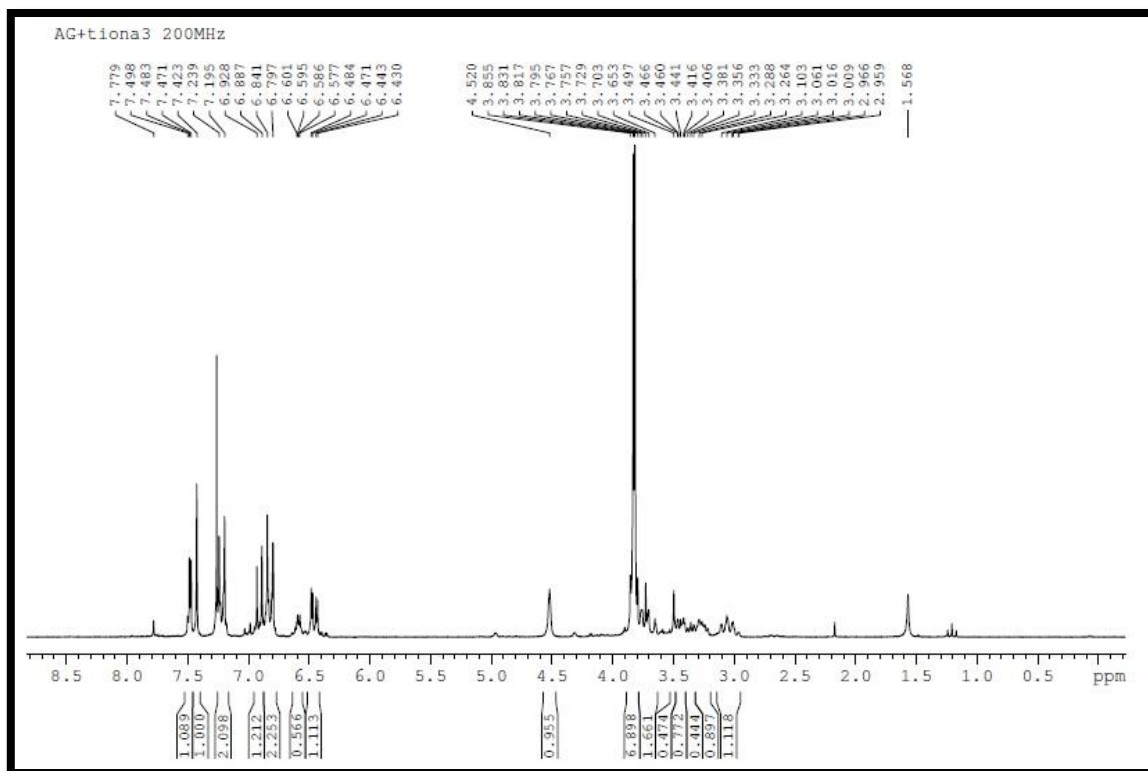
• ESI:

PM = 895.14

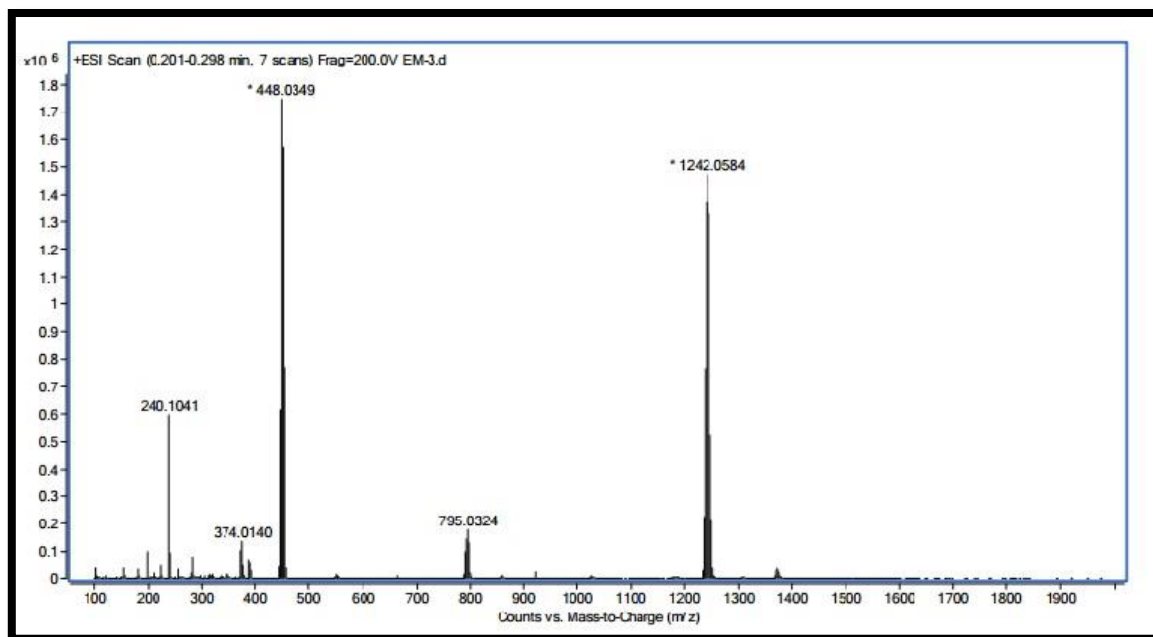
Fragmento	m/z
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1241.5
M+ - tiona3(Tioetu)	793
M+ / 2	447.5

• IR (cm⁻¹):

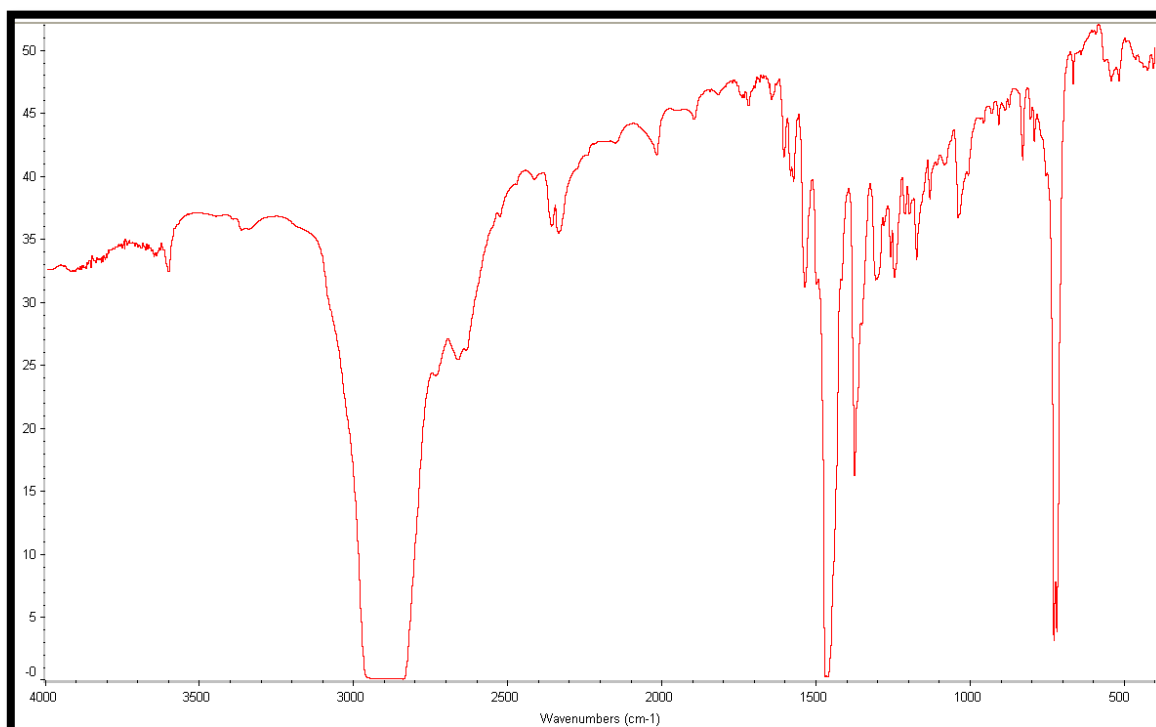
C [^] N	1605	1575	1537
Sustitución -para	1040	831	
NH	3603		



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



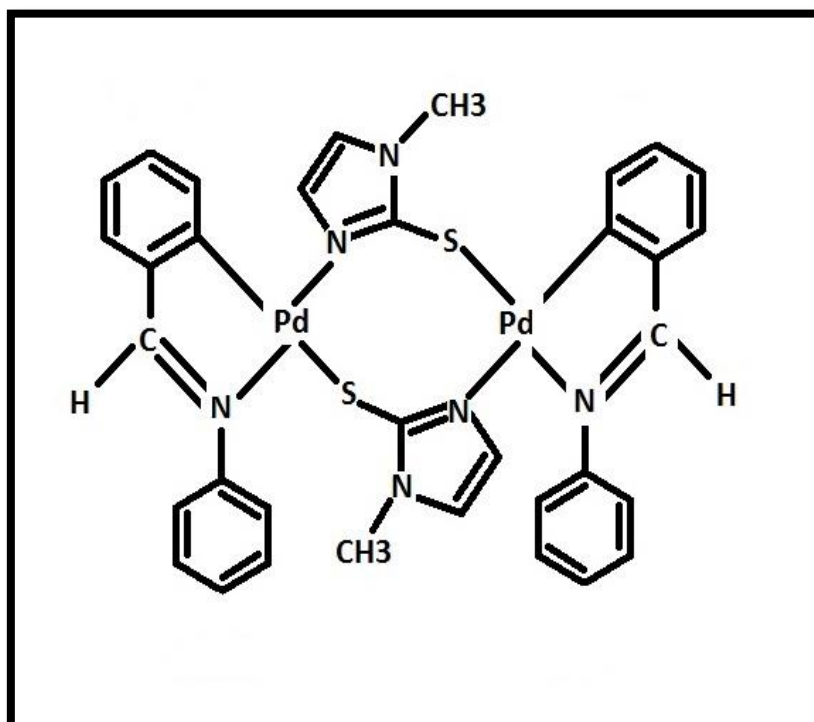
Espectro ESI de [Pd(CH₃O-C^N-OCH₃)(Tioetu)]



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

4.4 Preparación de $[Pd(C^N)^+ Tiomeimt]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.023 gramos de Tiomeimt.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Naranja
Rendimiento	85 %

• R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(SiMe ₄)			
7.80	d	2H	1H3, C [^] N / J= 7.2 Hz
7.76	s	2H	HC=N, C [^] N
7.17	m	2H	1H5, C [^] N
7.07	m	12H	arom C [^] N + 1H6(C [^] N)
6.98	m	2H	1H4, C [^] N
6.46	d	2H	tiona / J=1.6 Hz
6.20	d	2H	tiona / J=1.6 Hz
3.27	s	6H	CH3, tiona

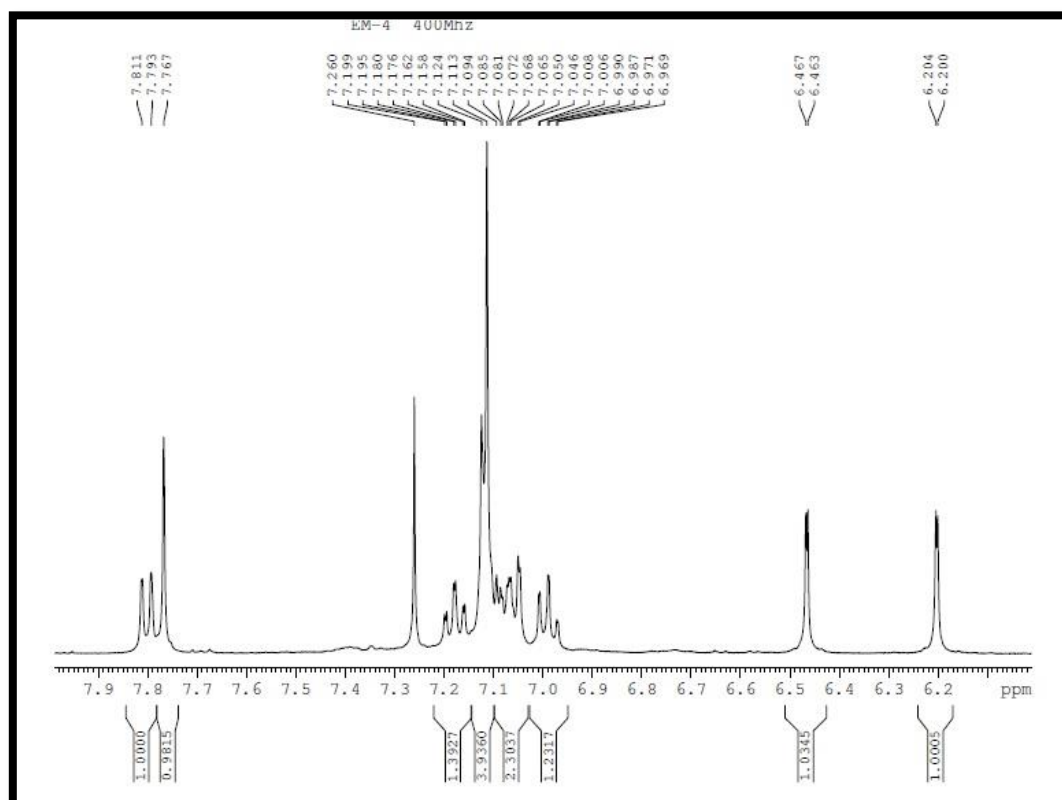
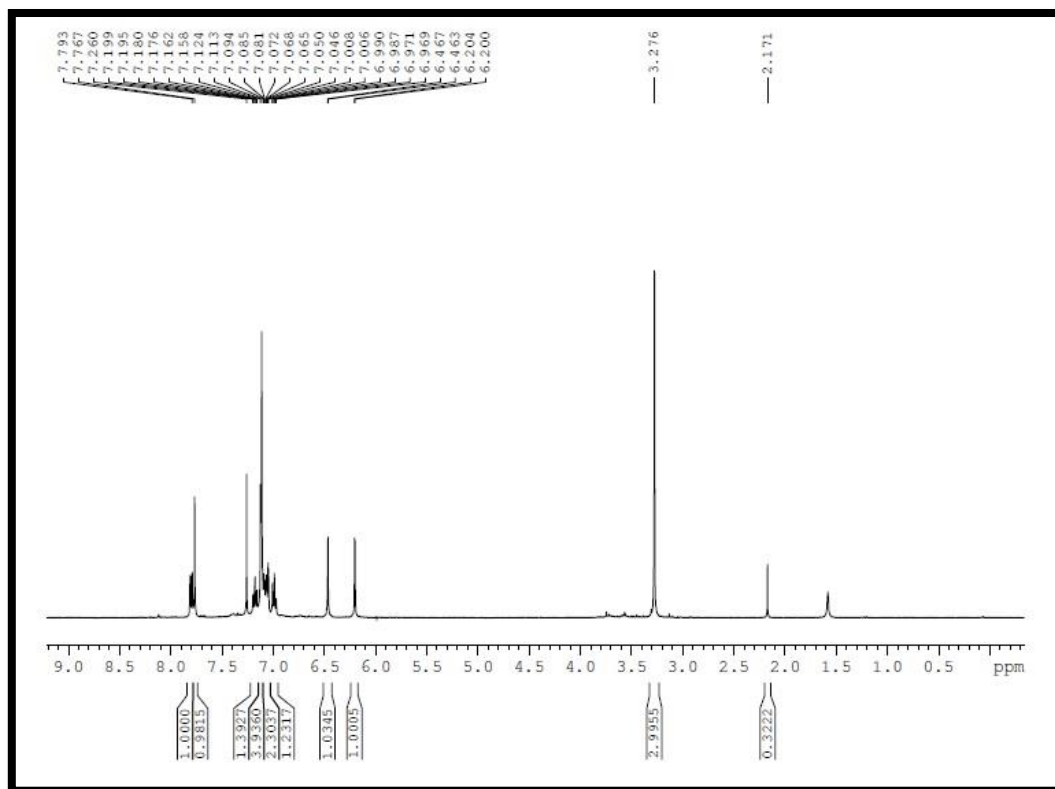
• ESI:

PM = 799.14

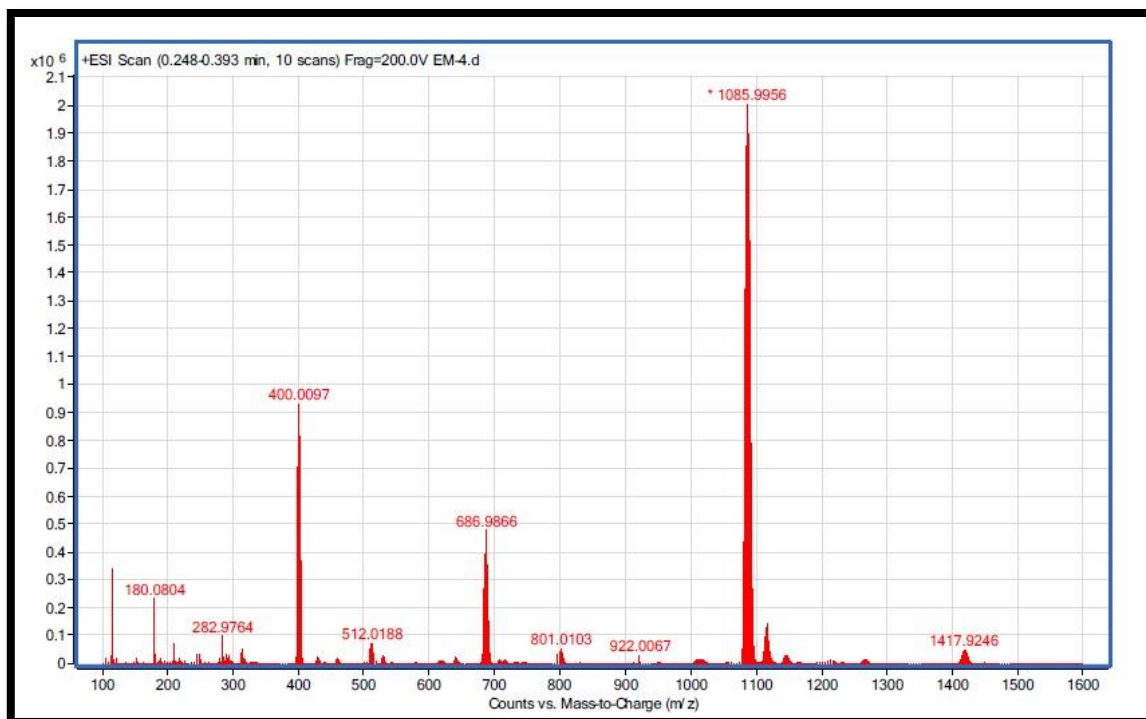
Fragmento	m/z
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1085.5
M+	799.14
M+ - tiona1(Tiomeimt)	685
M+ / 2	399.5

• IR (cm⁻¹):

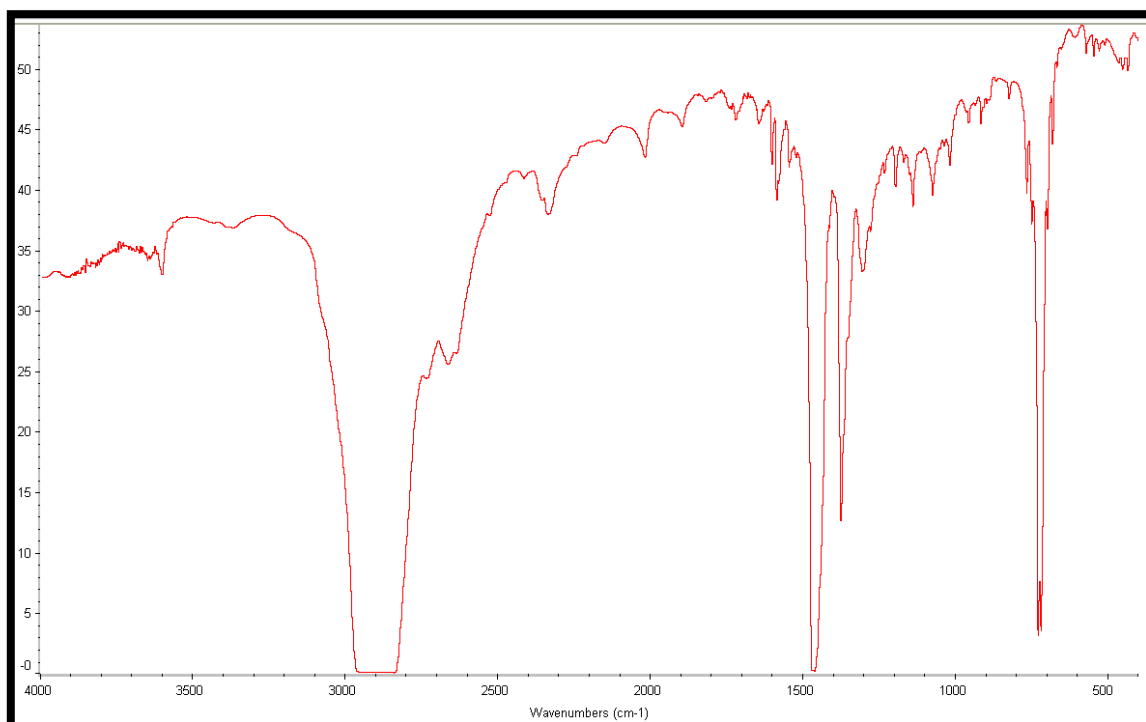
C [^] N	1605 1575 1537
------------------	----------------



Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{Tiomeimt})]$



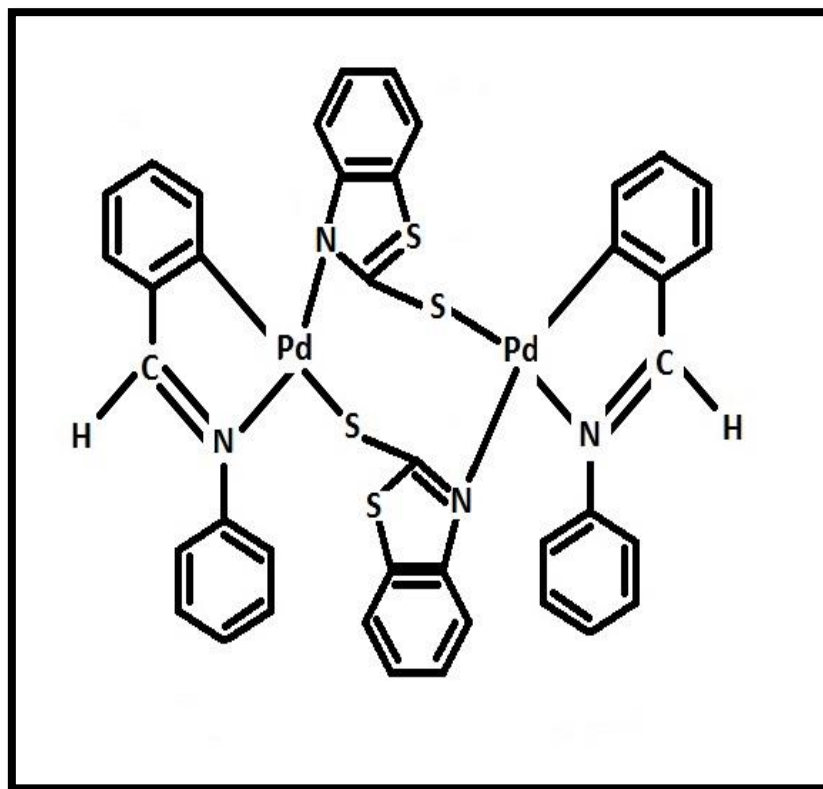
Espectro ESI de [Pd(C^N)(Tiomeimt)]



Espectro de IR de [Pd(C^N)(Tiomeimt)]

4.5 Preparación de $[Pd(C^N)^+ Tiobztzt]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.034 gramos de Tiobztzt.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- Características generales:

Color	Naranja
Rendimiento	75 %

- **R.M.N. en cloroformo:**

¹ H δ(SiMe ₄)			
8.51	d	2H	tiona 1Ha /J= 8.4 Hz
8.01	dd	2H	1H3/J1=8 Hz/J2=0.4 Hz
7.56	s	2H	HC=N, C [^] N
7.33	m	2H	tiona 1Hc
7.25	m	4H	tiona 1Hd + 1H4 C [^] N
7.10	m	2H	tiona 1Hb
7.02	m	2H	1H5 + 1H6, C [^] N
6.87	m	10H	5 arom, C [^] N

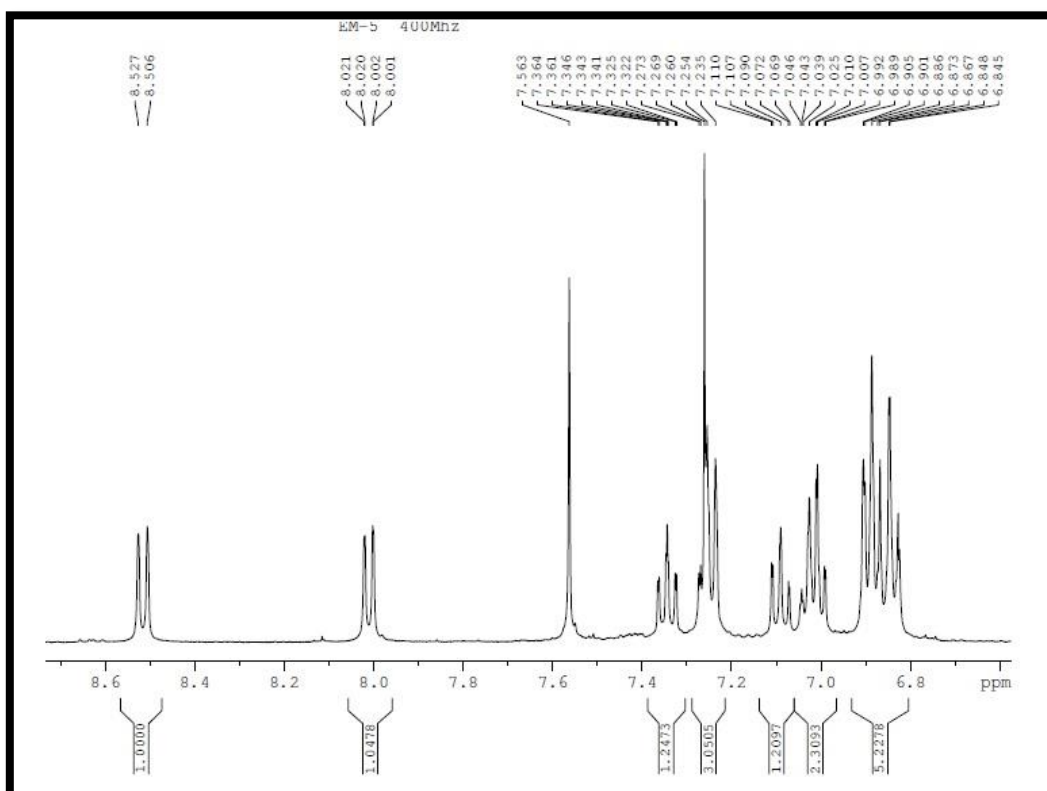
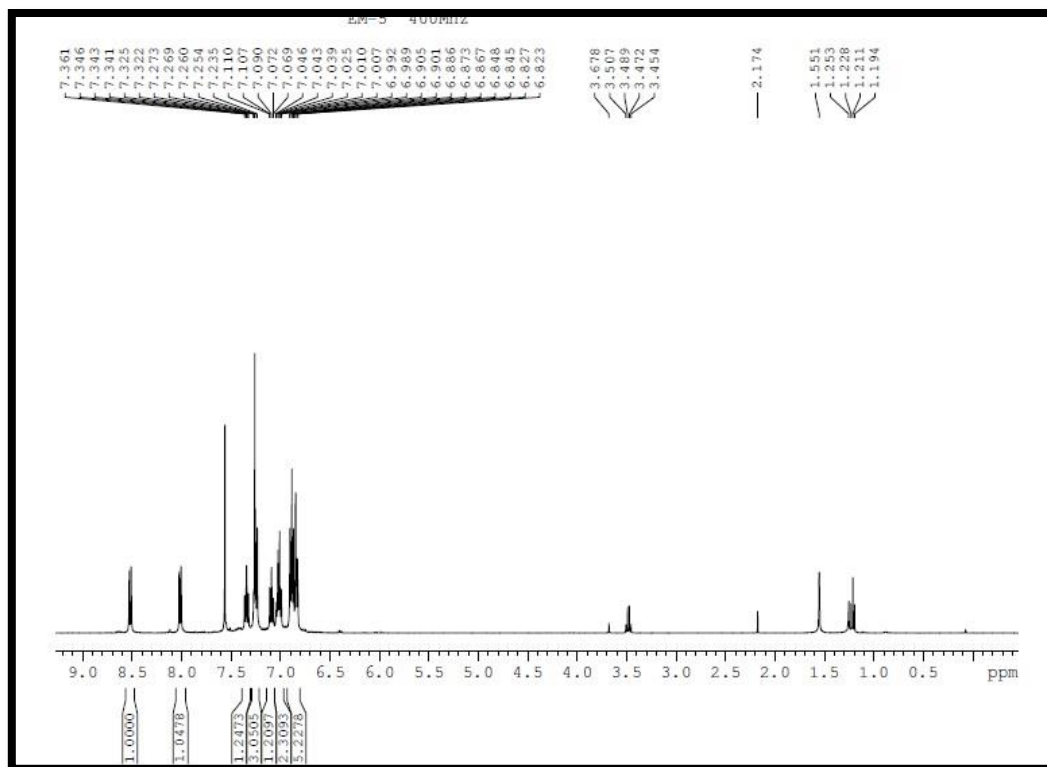
- **ESI:**

PM = 905.3

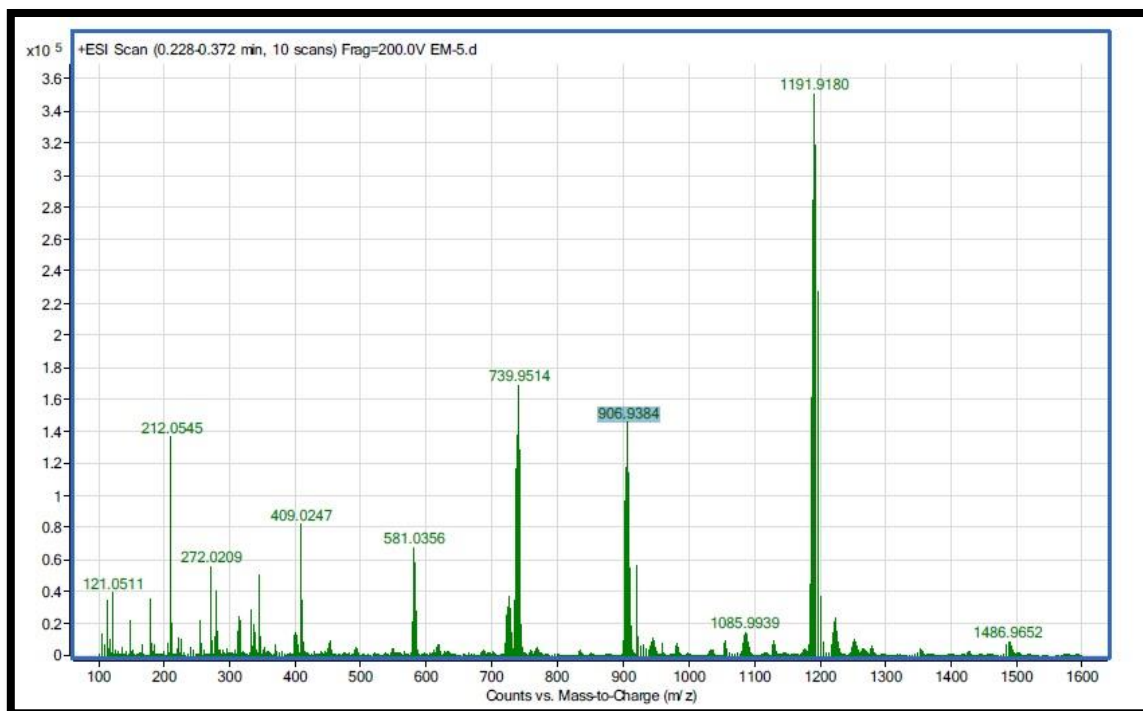
Fragmento	m/z
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1191.7
M+	905.3
M+ - tiona2(Tiobztzt)	738.05

- **IR (cm⁻¹):**

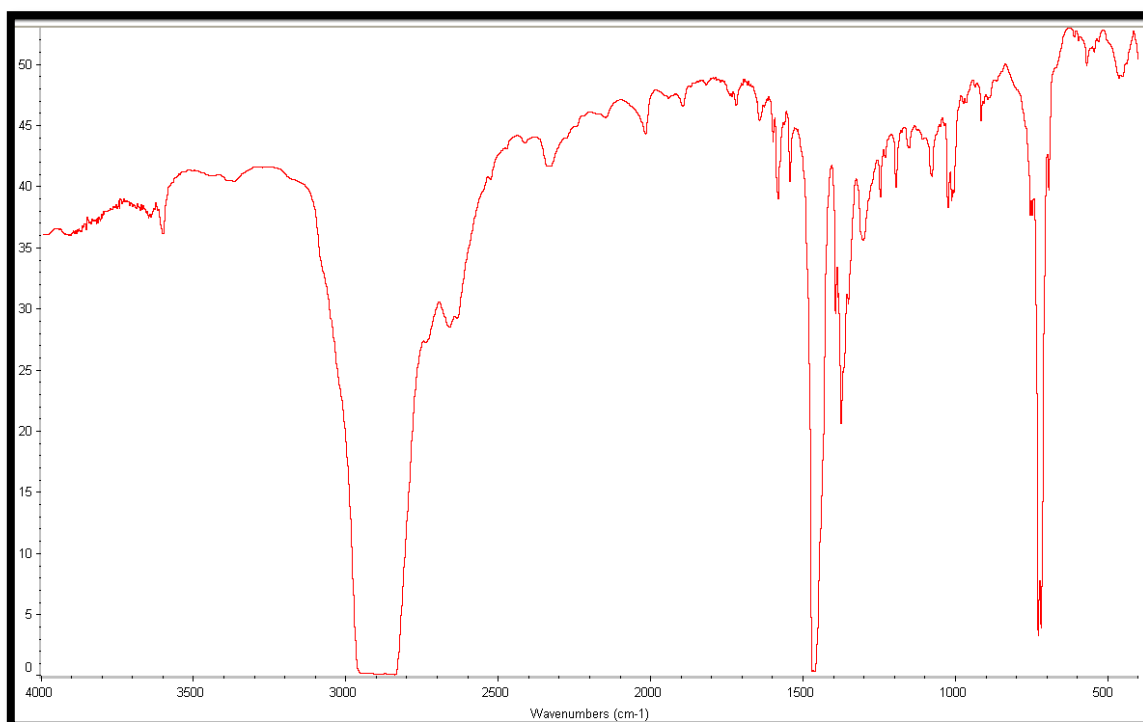
C [^] N	1600	1545
NH	3603.4	



Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}})(\text{Tiobtztz})]$



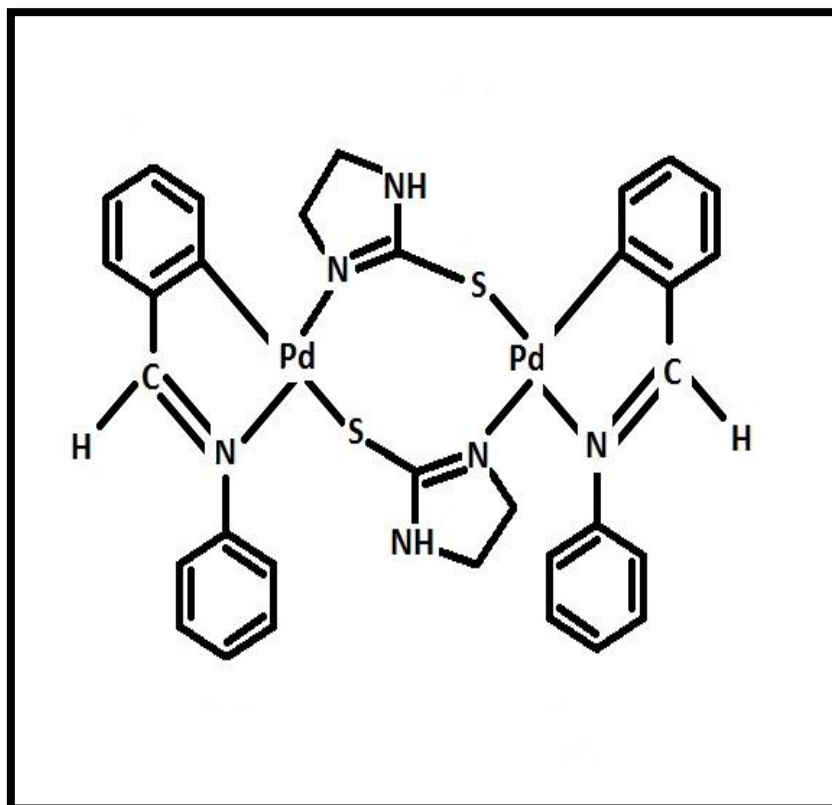
Espectro ESI de [Pd(C^N)(Tiobztzt)]



Espectro de IR de [Pd(C^N)(Tiobztzt)]

4.6 Preparación de [Pd(C^N)+Tioetu]

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.021 gramos de Tioetu.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Naranja
Rendimiento	77 %

• R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(SiMe ₄)			
7.91	d	2H	1H3, C [^] N / J=7.6 Hz
7.52	s	2H	HC=N, C [^] N
7.34	d	10H	5arom C [^] N/J=4 Hz
7.12	m	2H	1H4, C [^] N
6.93	m	2H	1H5+1H6, C [^] N
4.45	s	2H	1H tiona etu
3.70	m	2H	1H tiona (alifat)
3.45	m	2H	1H tiona (alifat)
3.25	m	2H	1H tiona (alifat)
2.92	m	2H	1H tiona (alifat)

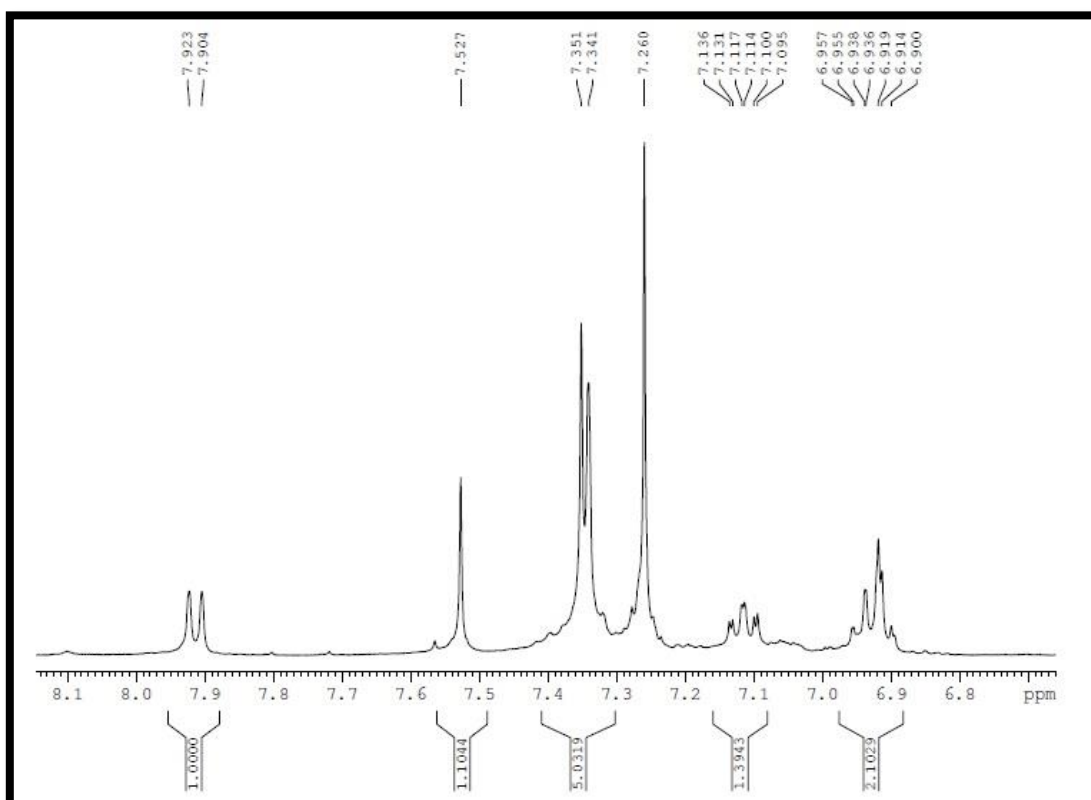
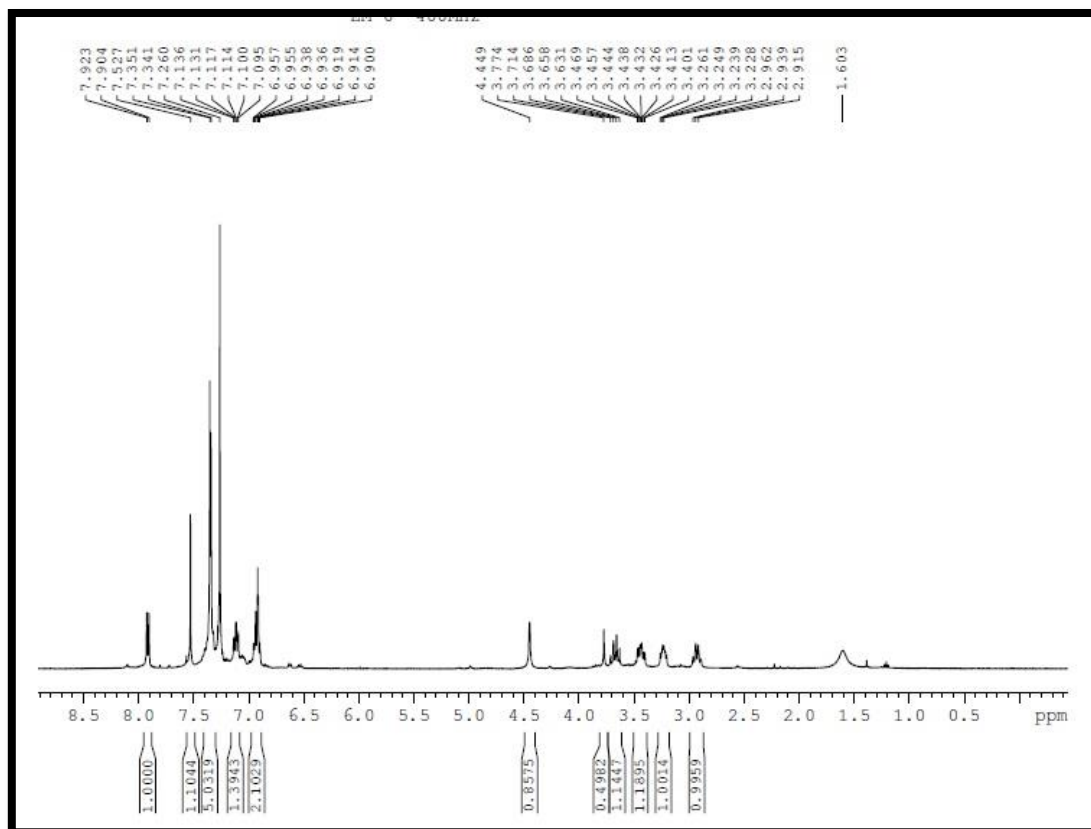
• ESI:

PM = 775.14

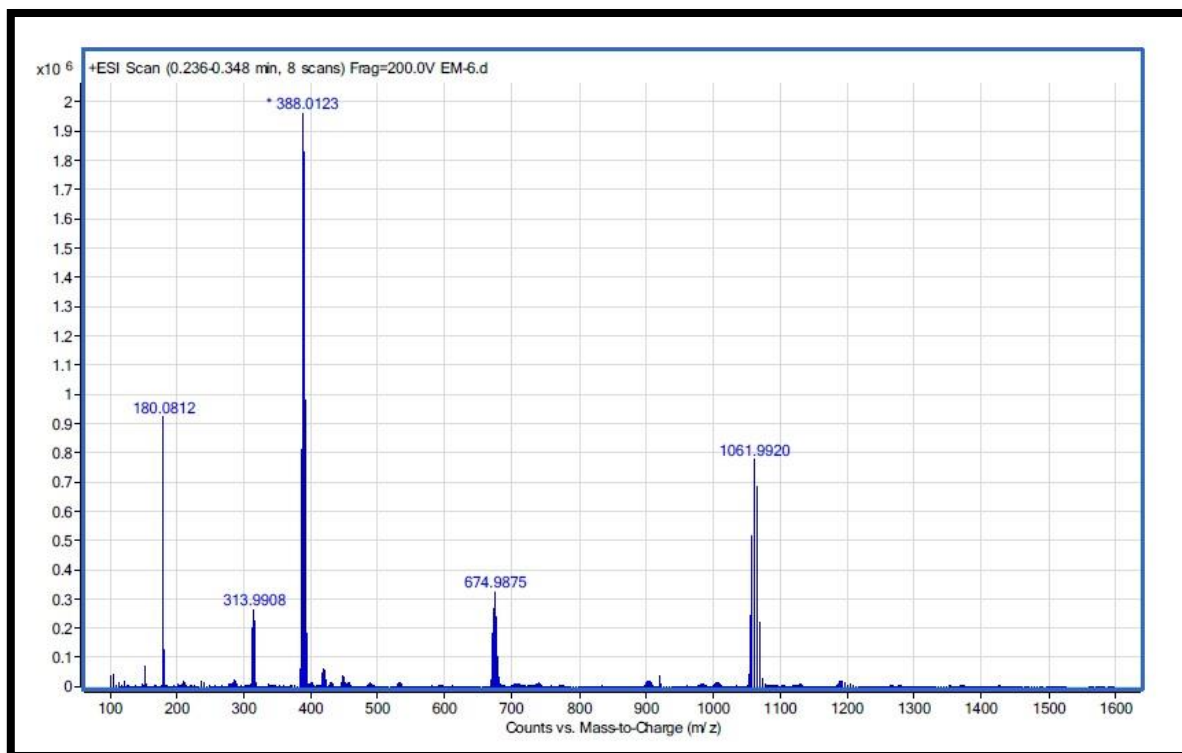
Fragmento	m/z
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1061.5
M+ - tiona3(Tioetu)	673
M+ / 2	387.57

• IR (cm⁻¹):

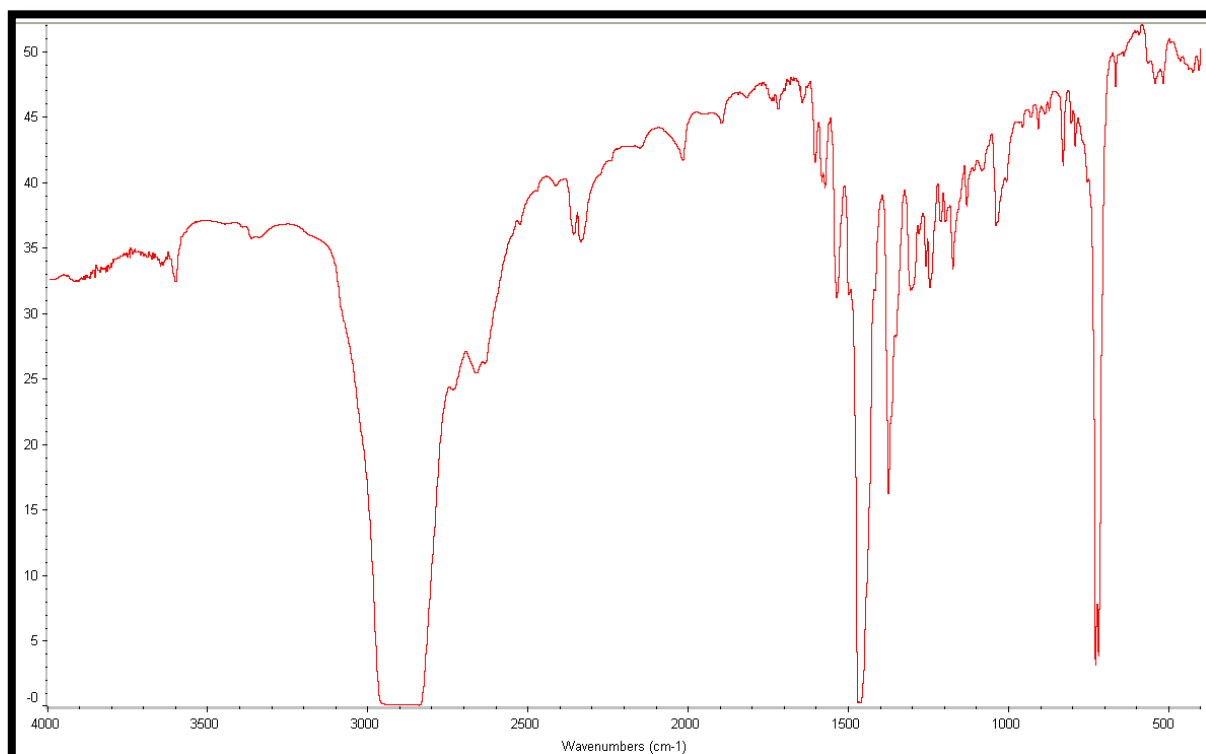
C [^] N	1605	1575	1540
NH	3604		



Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{Tioetu})]$



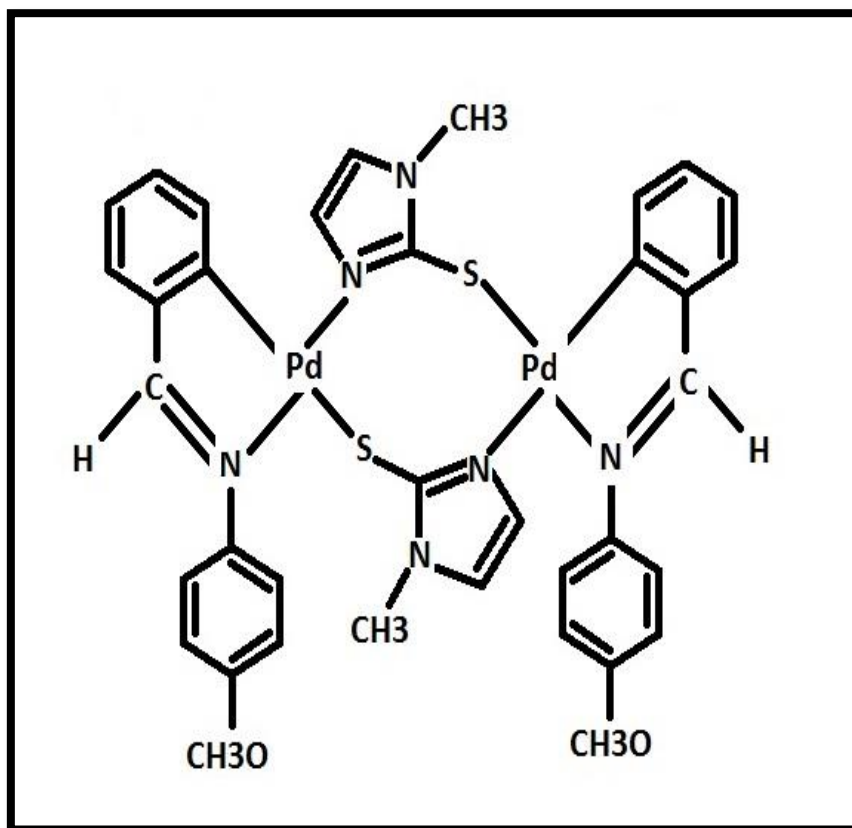
Espectro ESI de [Pd(C^N)(Tioetu)]



Espectro de IR de [Pd(C^N)(Tioetu)]

4.7 Preparación de $[Pd(C^N-OCH_3)+Tiomeimt]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.021 gramos de Tiomeimt.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- **Características generales:**

Color	Marrón anaranjado
Rendimiento	82 %

• R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(SiMe ₄)			
7.77	d	2H	1H3, C [^] N / J=7.6 Hz
7.69	s	2H	HC=N, C [^] N
7.14	m	2H	1H5, C [^] N
7.03	m	6H	2arom C [^] N + 1H6(C [^] N)
6.97	m	2H	1H4, C [^] N
6.63	d	4H	2arom C [^] N / J=9.2 Hz
6.5	d	2H	1H, tiona / J =1.6 Hz
6.23	d	2H	1H, tiona / J=1.6 Hz
3.74	s	6H	CH3O, C [^] N
3.30	s	6H	CH3, tiona

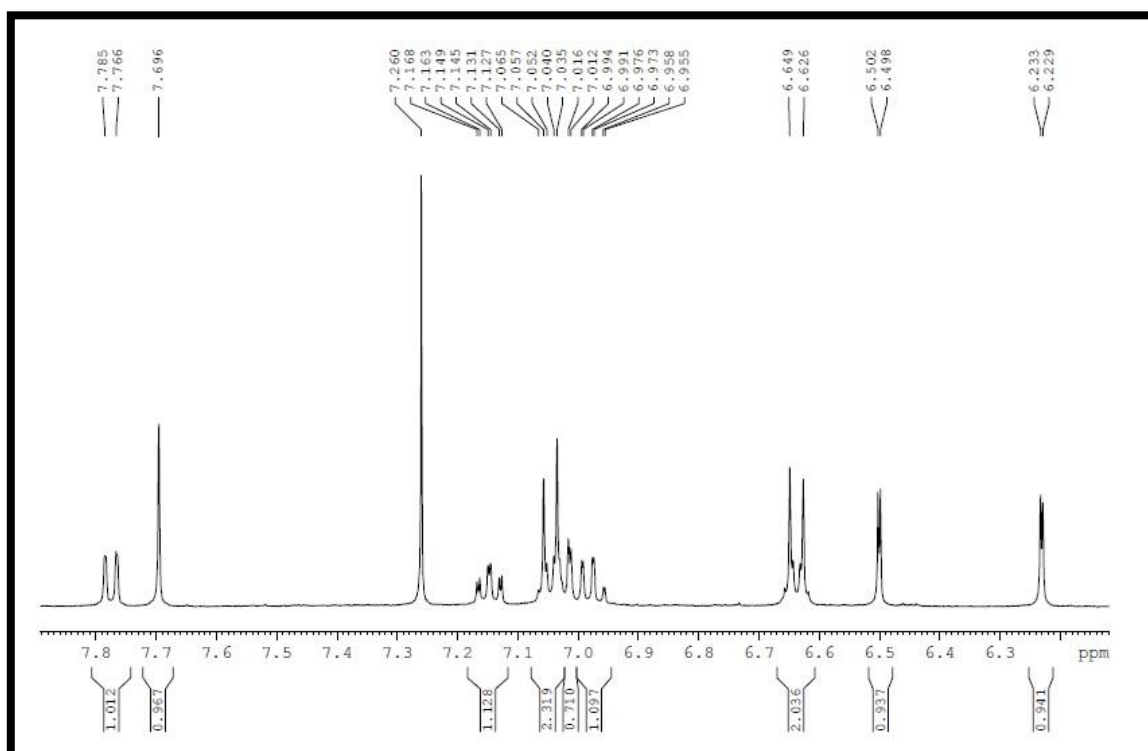
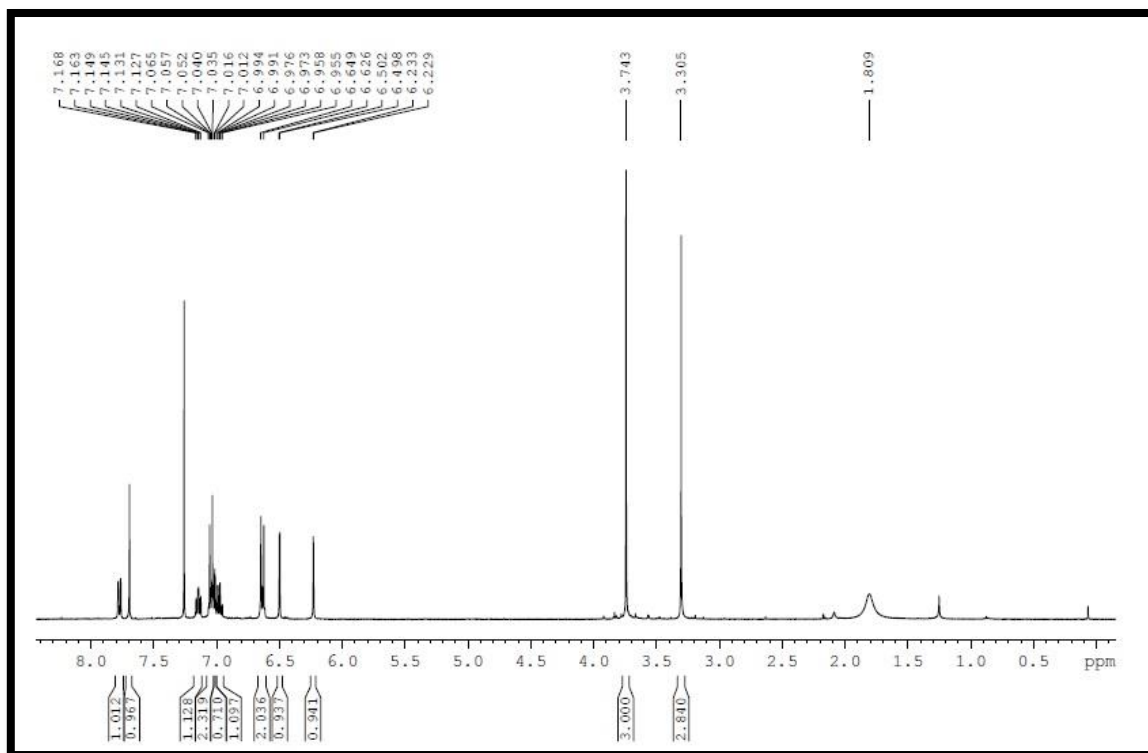
• ESI:

PM = 861.14

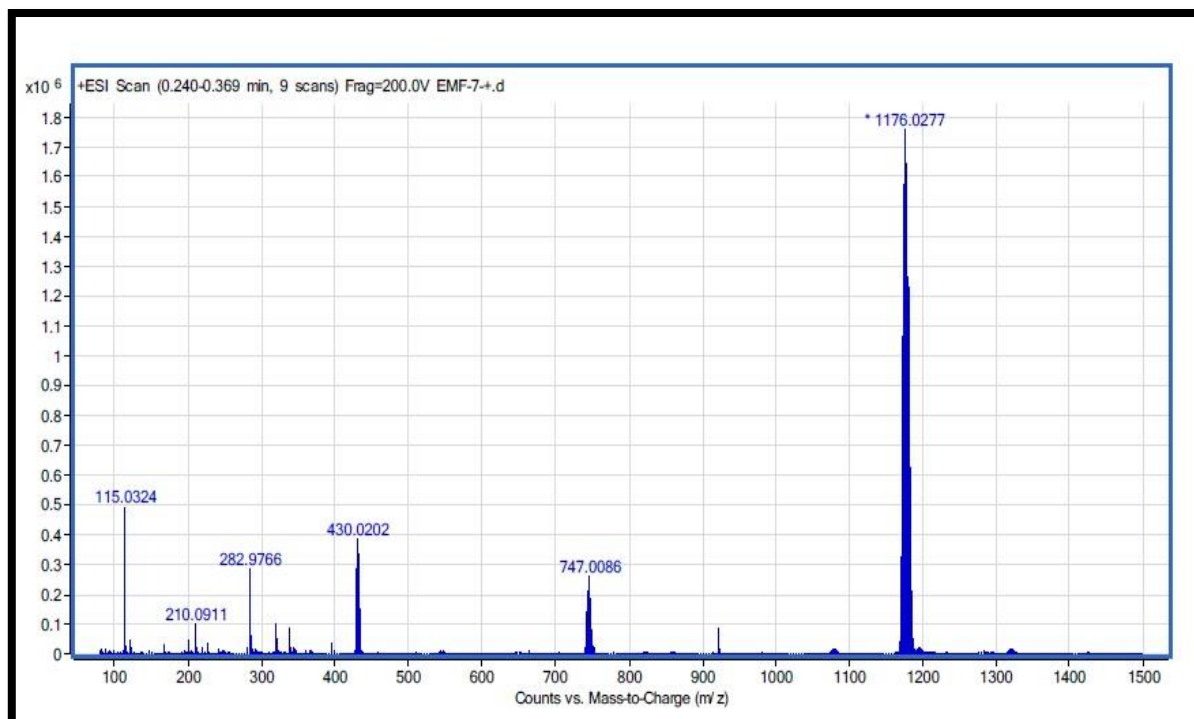
Fragmento	m/z
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1178.5
M+ - tiona1(Tiomeimt)	746.9
M+ / 2	430.57

• IR (cm⁻¹):

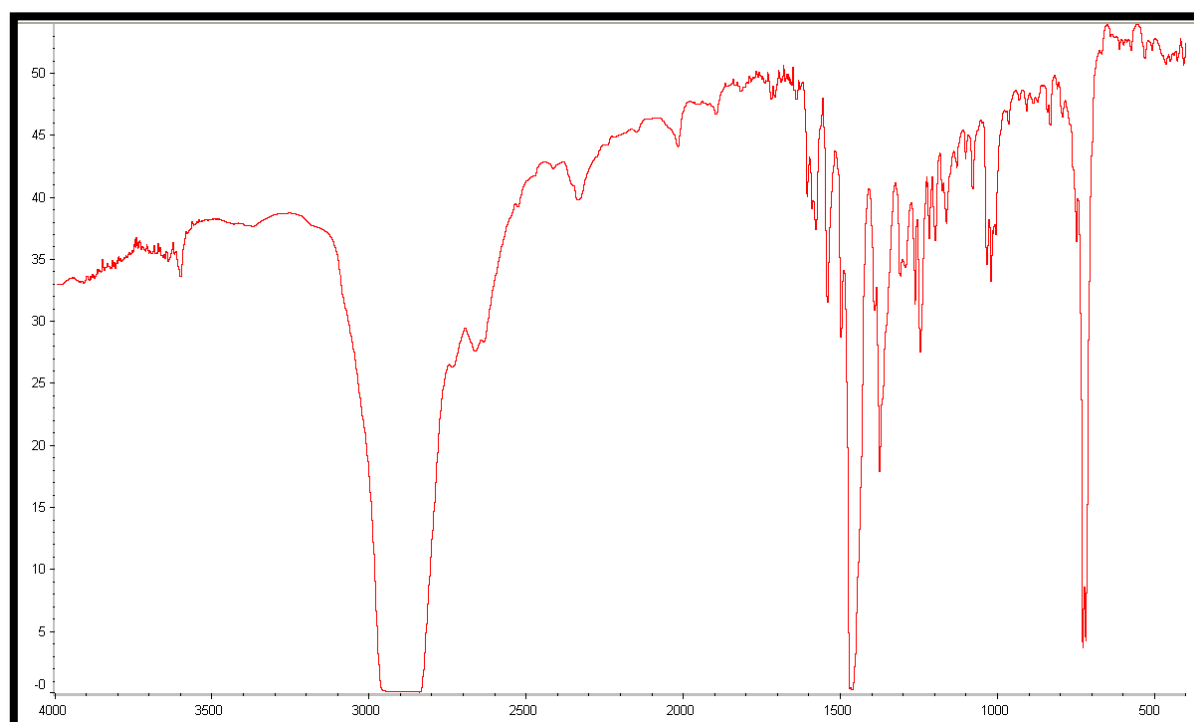
C [^] N	1605	1575	1537
Sustitución -para	1040	831	



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



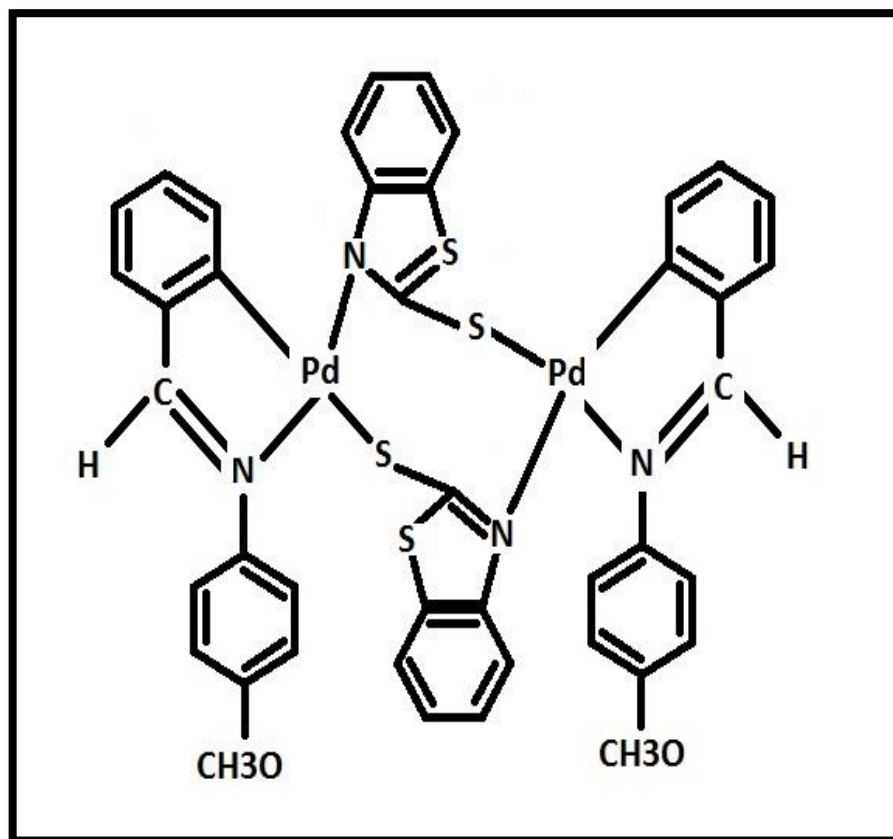
Espectro ESI de [Pd(C^N-OCH₃)(Tiomeimt)]



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

4.8. Preparación de $[Pd(C^N-OCH_3)+Tiobztzt]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.031 gramos de Tiobztzt.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

Características generales

Color	Marrón anaranjado
Rendimiento	75 %

• R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(SiMe ₄)			
8.51	d	2H	tiona 1Ha / J=10.4 Hz
7.96	d	2H	1H3, C [^] N / J=10 Hz
7.49	s	2H	HC=N, C [^] N
7.35	m	2H	tiona 1Hc
7.28	m	4H	tiona 1Hd + 1H4 (C [^] N)
7.10	m	2H	tiona 1Hb
7.06	m	2H	1H5, C [^] N
6.87	dd	2H	1H6, C [^] N / J1=10 / J2=1.6Hz
6.75	d	4H	2arom, C [^] N / J= 11.6Hz
6.39	dd	4H	2arom, C [^] N / J= 12Hz

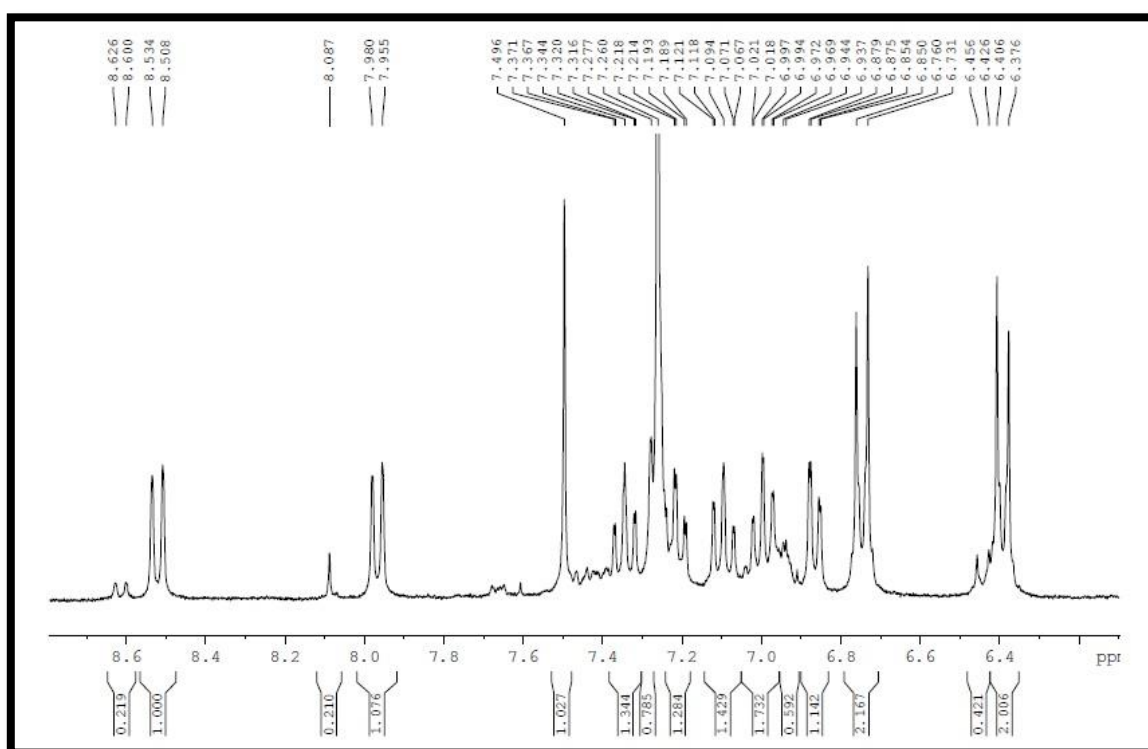
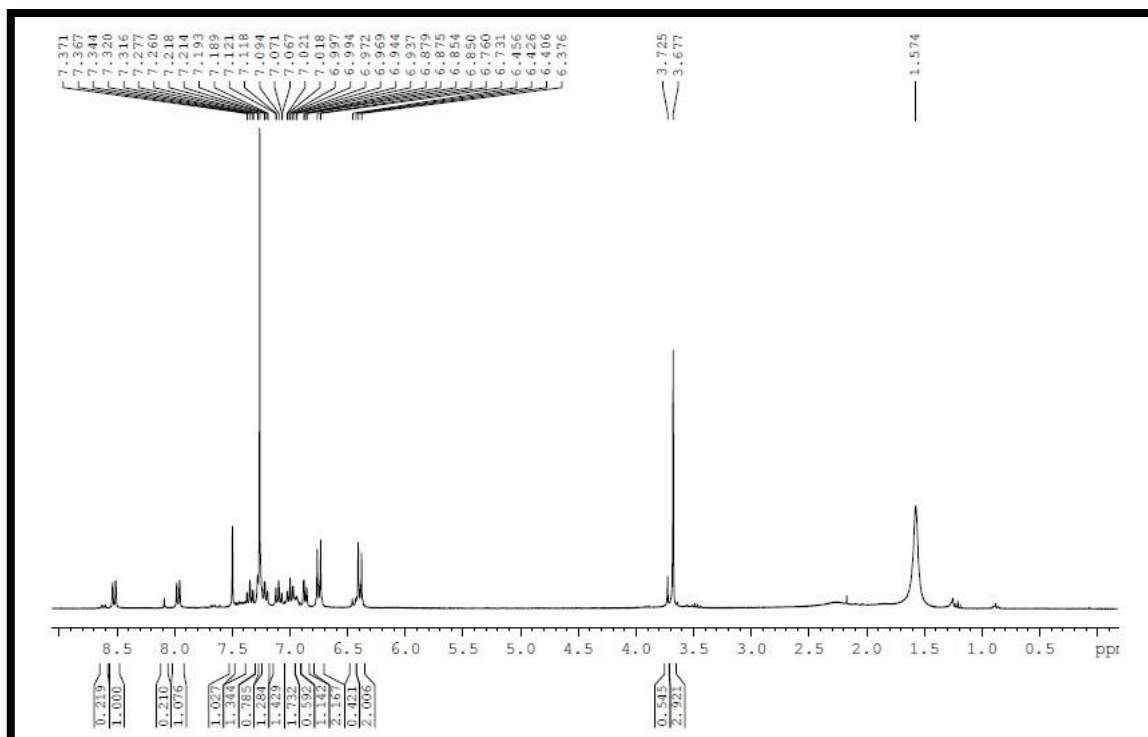
• ESI:

PM = 965.3

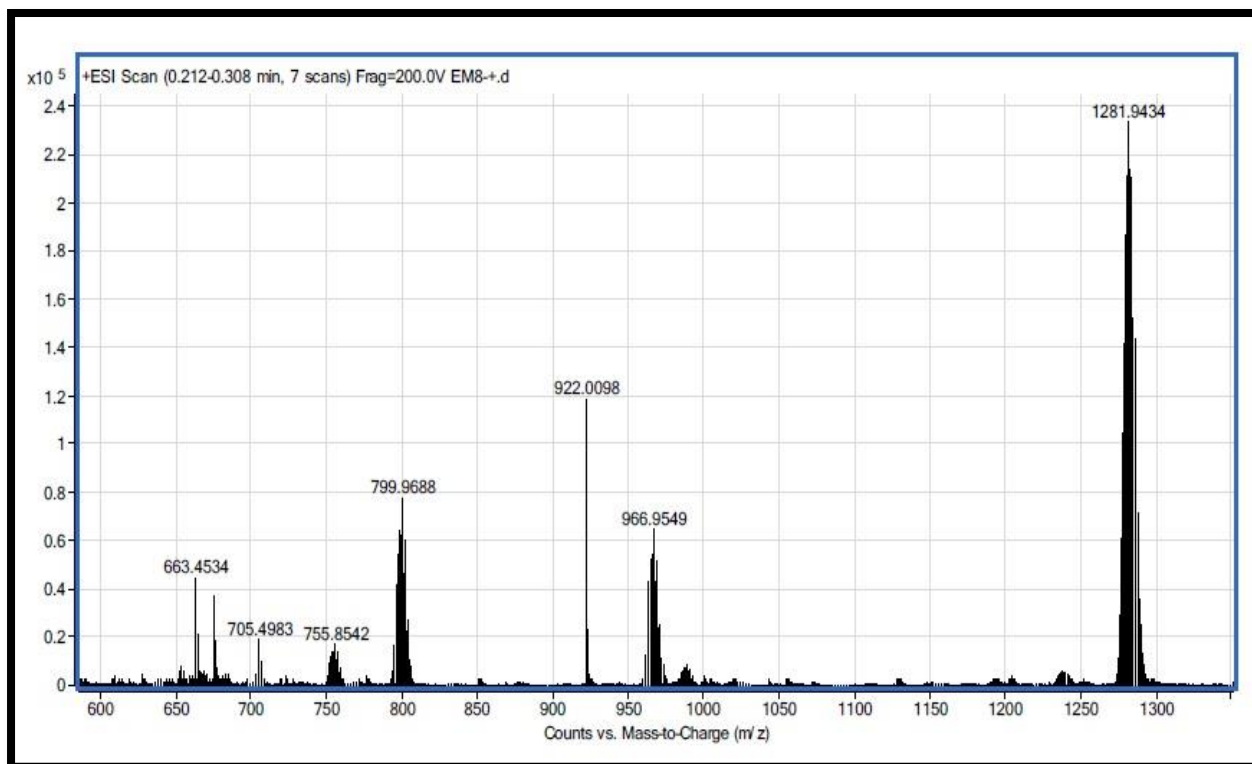
Fragmento	m/z
M+	965.3
M+ - tiona 2(Tiobztzt)	798.05
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1282.7

• IR (cm⁻¹):

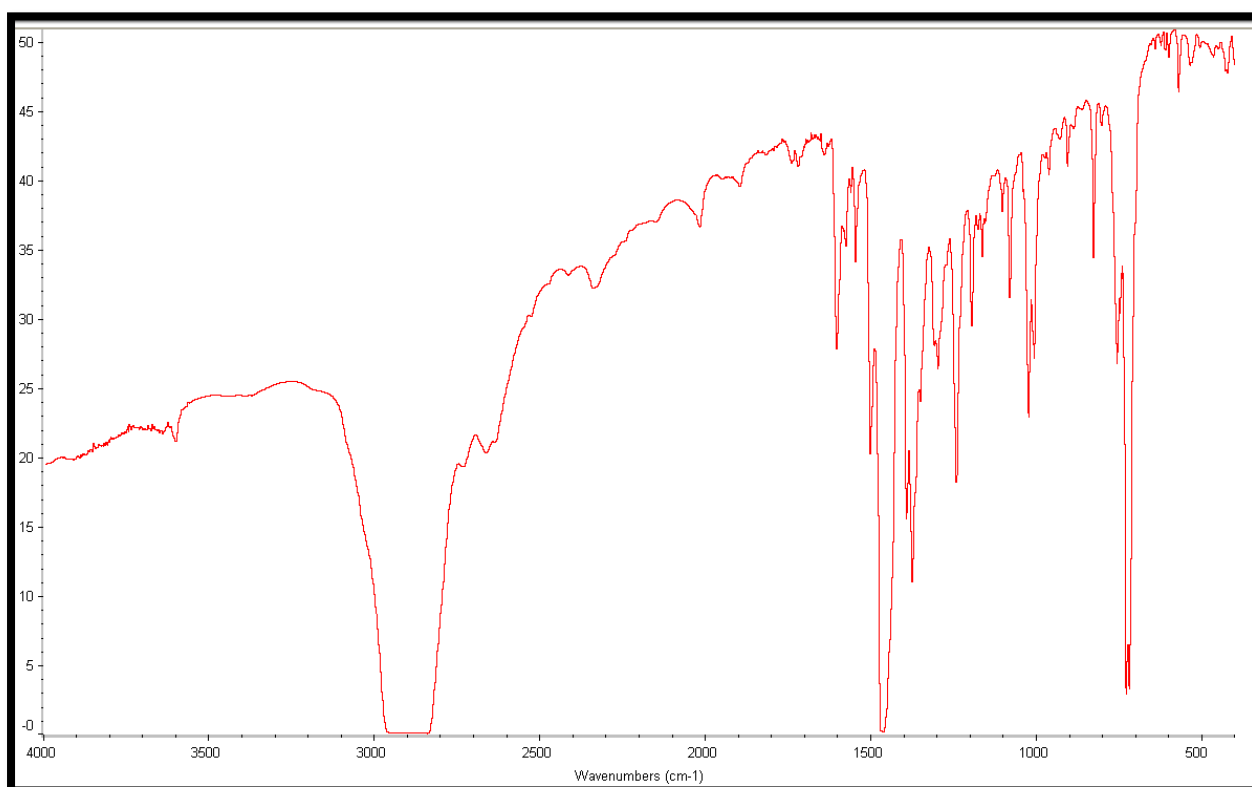
C [^] N	1604	1548
Sustitución -para	1024	828
NH	3603.3	



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



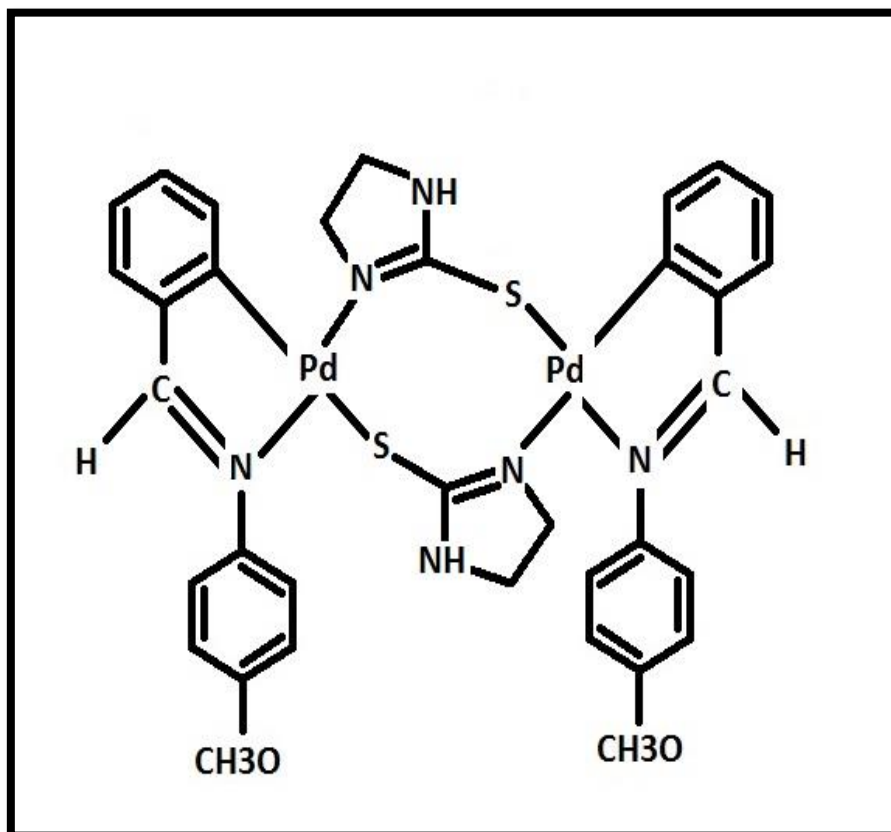
Espectro ESI de [Pd(C^N-OCH₃)(Tiobztzt)]



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

4.9. Preparación de $[Pd(C^N-OCH_3)+Tioetu]$

Este compuesto se prepara con el método explicado anteriormente, utilizando 0.07 gramos de acetato-complejo y 0.019 gramos de Tioetu.



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

Características generales

Color	Marrón anaranjado
Rendimiento	75 %

• R.M.N. en cloroformo:

¹ H δ(SiMe ₄)			
7.88	d	2H	1H ₃ ,C [^] N / J=7.6 Hz
7.45	s	2H	HC=N, C [^] N
7.12	m	14H	4arom+1H ₄ +1H ₅ +1H ₆
4.50	s	2H	1NH etu
3.83	s	6H	CH ₃ O, C [^] N
3.75	m	2H	1H tiona (alifat)
3.47	m	2H	1H tiona (alifat)
3.30	m	2H	1H tiona (alifat)
3.03	m	2H	1H tiona (alifat)

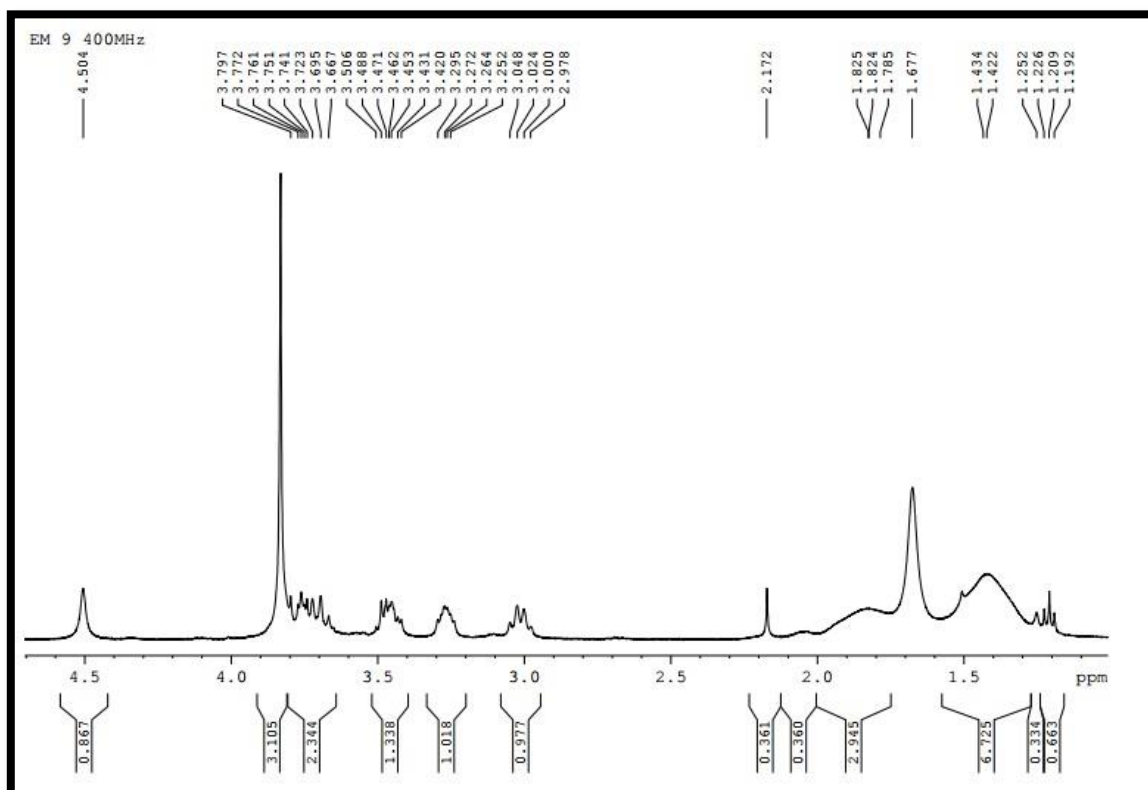
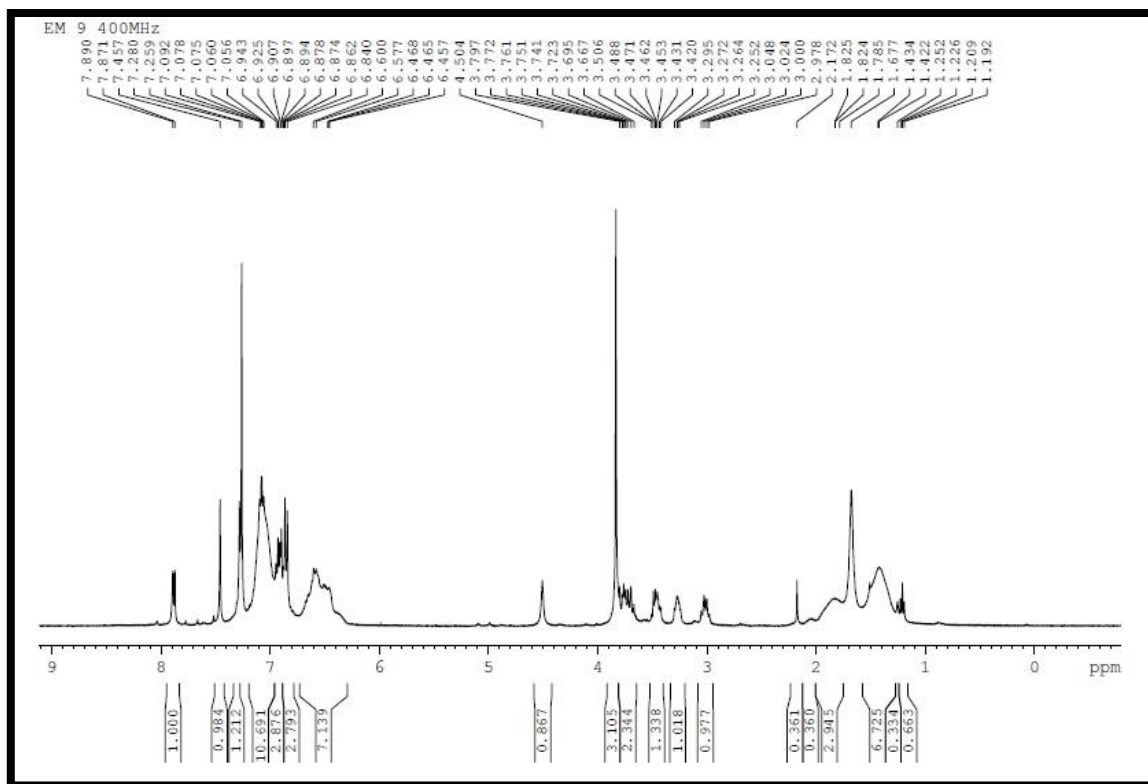
• ESI:

PM = 837.14

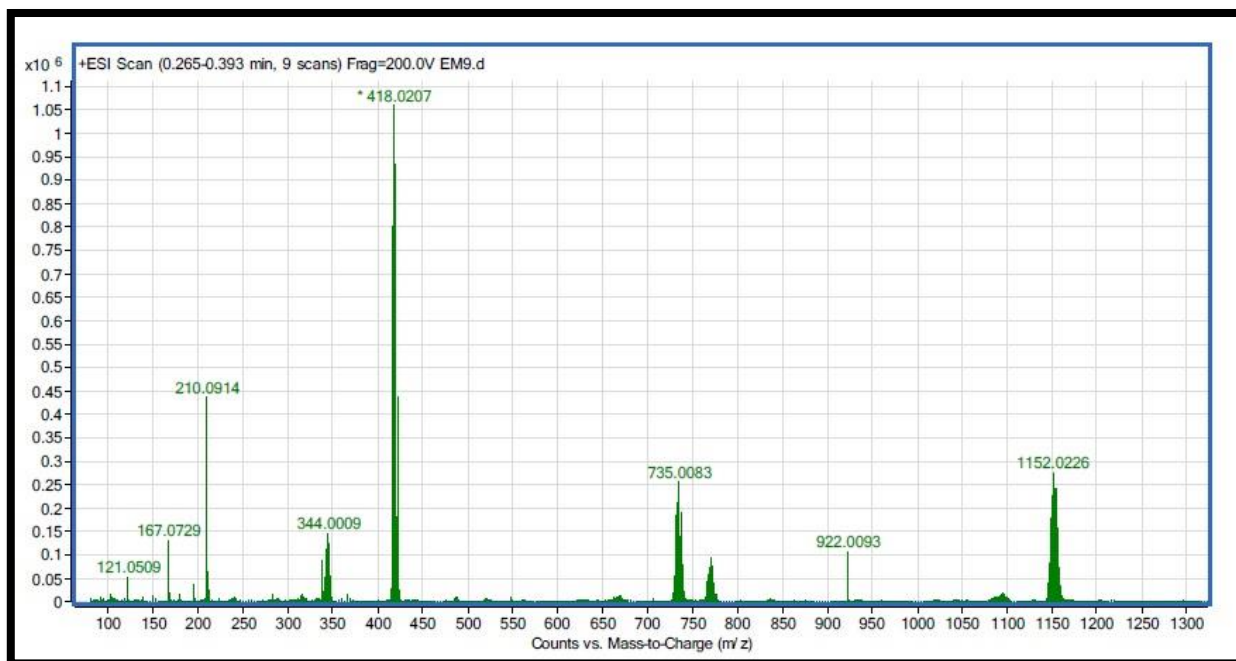
Fragmento	m/z
M+ / 2	418
M+ - tiona ₃ (Tioetu)	735
(M+) + [Pd(C [^] N)]	1152

• IR (cm⁻¹):

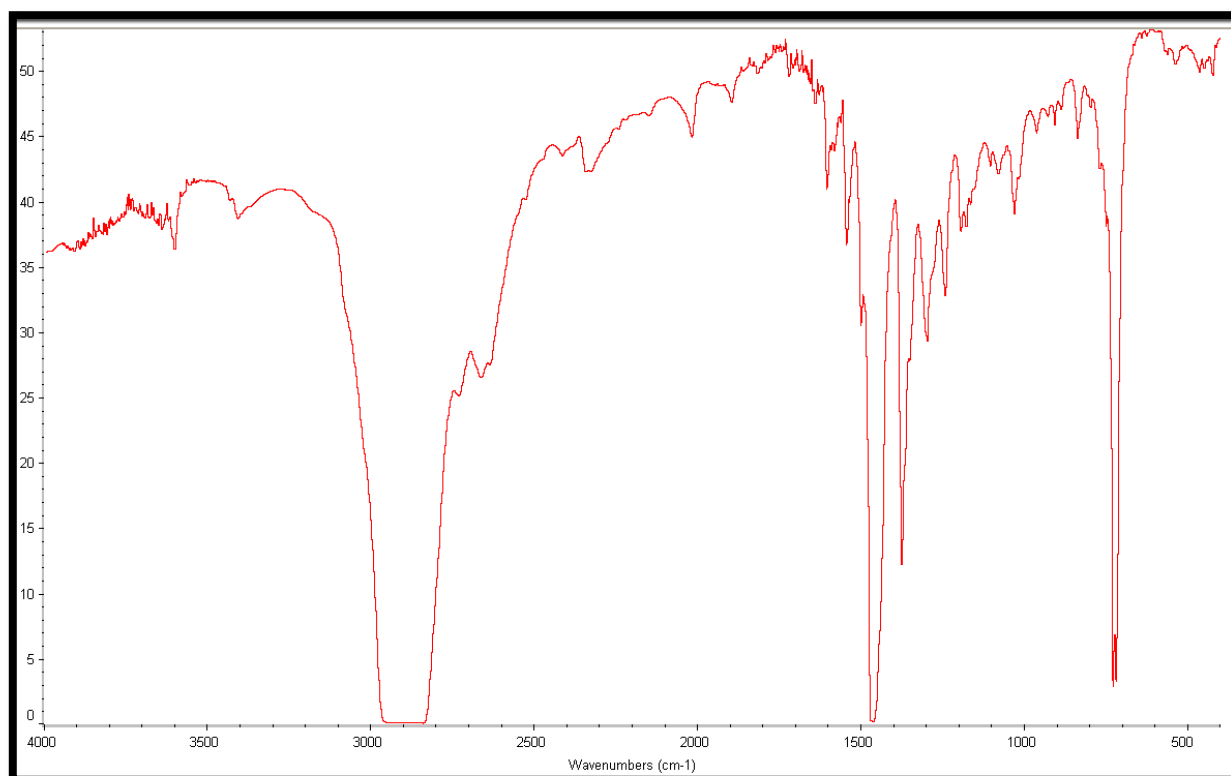
C [^] N	1605	1546	1500
Sustitución -para	1031	838	
NH	3603.2		



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



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



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

CAPÍTULO 4

--CONCLUSIONES--

1. CONCLUSIONES

La síntesis y estudio de los nuevos complejos de paladio (II) con tiones heterocíclicas como ligandos auxiliares permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Se han sintetizado los complejos ortometalados $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3) (\mu\text{-AcO})]_2$, $[\text{Pd}(\text{Bza})(\mu\text{-AcO})]_2$ y $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3) (\mu\text{-AcO})]_2$ por reacción de acetato de paladio y ligandos tipo imina. Los nuevos compuestos se han caracterizado por técnicas espectroscópicas en estado sólido y en disolución (IR, RMN y ESI) y se han utilizado como precursores en reacciones ácido-base.
2. La reacción de los precursores dinucleares de paladio (II) frente a ligandos ácidos seleccionados derivados de distintas tiones comerciales, conduce a la formación de los correspondientes complejos neutros de paladio (II) dinucleares con el radical ortometalado de fórmula general: $[\text{Pd}(\text{R}_1-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{R}_2)(2\text{H-NCS})]$. Donde $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ corresponde a la base de Schiff que actúa como esqueleto ortometalado y 2H-NCS corresponde a las tiones heterocíclicas comerciales que actúan como ligando auxiliar. 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. Todos los nuevos complejos se han caracterizado por técnicas espectroscópicas (Infrarrojo, ESI y Resonancia Magnética Nuclear).
3. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H fueron determinantes para concluir si las reacciones habían tenido lugar en cada caso, y afortunadamente, se pudieron identificar con claridad cada uno de sus elementos y concluir que todas habían terminado de reaccionar completamente.
4. Los espectros de masas (ESI) de los complejos dinucleares, son concordantes con las formulaciones propuestas y los modelos isotópicos formulados. Al analizarlos, encontramos en cada uno de ellos, la masa de nuestros compuestos finales.

5. Se ha determinado por difracción de rayos X (monocristal), la estructura de los complejos $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tiobztzt}]$, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{OCH}_3)+\text{Tioetu}]$ y $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})+\text{Tiomeimt}]$ confirmándose su naturaleza dinuclear y un entorno del metal prácticamente plano.