



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS PALADACICLOS SOLUBLES EN AGUA

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: ÁGUEDA MARÍA HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

Director: JOSÉ LUIS SERRANO MARTÍNEZ

Codirector: JOSÉ PÉREZ PÉREZ

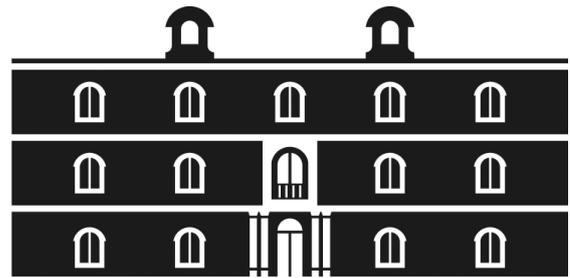


Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, Mayo de 2016



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

**Título: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
PALADACICLOS SOLUBLES EN AGUA**

Titulación: Grado en Ingeniería Química Industrial

Alumna: Águeda María Hernández Martínez

Director/a/s: José Luis Serrano Martínez
José PérezPérez

Cartagena, 27 de Mayo de 2016

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. José Luis Serrano por darme la oportunidad de trabajar con él; también por su paciencia, perseverancia y conocimientos transmitidos.

A todo el departamento de Química Inorgánica de la ETSII (UPCT): Dr. Luis García, Dr. Eduardo Pérez Pardo, Dr. José Pérez Pérez y a la oficial de laboratorio; por estar siempre dispuestos a ayudarme y por la increíble labor de investigación que hacen cada uno de ellos.

A todos los docentes que me han impartido clase a lo largo de estos años, por transmitirme sus vivencias y conocimientos académicos.

A los docentes: Dr. Santiago V. Luis y Eduardo García-Cepeda (UJI), y del Dr. R. Fernández-Lafuente, de la Universidad Jaume I de Castellón, por su colaboración en este proyecto.

Al personal del S.A.I.T y el S.A.I por el soporte técnico cedido, también a los técnicos de la Universidad de Murcia.

A mis compañeros de carrera, por la ayuda recibida durante estos años.

Y por último agradecer, a mi familia por ser un pilar importante en mi vida y a mis amigos que no han dejado que tire la toalla.

A TODOS ELLOS MI ESFUERZO, DEDICACIÓN Y CONSTANCIA.

“En la noche que me envuelve negra como un pozo insondable, doy gracias al Dios que fuere, por mi alma inconquistable.

Ya no importa cual recto haya sido el camino, ni cuantos castigos lleve a la espalda, Soy el amo de mi destino. Soy el capitán de mi alma.”

William Ernest Henley(1849-1903).

- ✓ Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos CTQ2015-67927-R (MINECO/FEDER) y 19278/PI/14 (Fundación SENECA CARM).

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	6
1. COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO	11
1.1. TIPOS DE PALADACICLOS	13
1.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y REACTIVIDAD	16
1.3. APLICACIONES DE LOS C,N-PALADACICLOS EN:	19
1.4. BASES DE SCHIFF	33
1.5. OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO	37
DISCUSIÓN Y RESULTADOS	39
2.1 . SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS INICIALES	40
2.1.1 OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF	42
2.1.1 CARACTERIZACIÓN DE N-BENCILIDEN-(P-SULFONATO ANILINA); N-(4-METOXIBENCILIDEN)-(P-SULFONATO ANILINA); N-(4-CLOROBENCILIDEN)-(P-SULFONATO ANILINA)	58
2.2 . SINTESIS DE COMPLEJOS PRECURSORES DE PALADIO	64
2.2.1 OPTIMIZACION DE LA SÍNTESIS DE NUEVOS PALADACICLOS CON PUENTES DE ACETATO	65
2.2.2 CARACTERIZACIÓN DE $[Pd(\mu-AcO)(C^N-SO_3Na)]_2$; $[Pd(\mu-AcO)(CH_3O-C^N-SO_3Na)]_2$ Y $[Pd(\mu-AcO)(Cl-C^N-SO_3Na)]_2$	76
2.3 . PROCESOS QUIMIO-ENZIMÁTICOS SOSTENIBLES DE INTERES INDUSTRIAL EN LIQUIDOS IONICOS TIPO ESPONJA	86
2.3.1 Inmovilización en SILLPs	87
2.3.2 Catálisis.	88
PARTE EXPERIMENTAL	92
3.1 . TÉCNICAS ANALÍTICAS	93
3.1.1 Espectroscopia Infrarroja	93
3.1.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	93
3.1.3 Espectrometría de masas	93
3.2 . PREPARACIÓN DE BASES DE SCHIFF	94
3.2.1 Síntesis de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina)	94
3.2.2 Síntesis de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina)	99
3.2.3 Síntesis de N-(4-Clorobenciliden) -(p-sulfonato anilina)	104
3.3 . PREPARACIÓN Y ESPECTROS DE NUEVOS PALADACICLOS CON PUENTES DE ACETATO (II)	109
3.3.1 Preparación de $[Pd(\mu-AcO)(C^N-SO_3Na)]_2$	109
3.3.2 Preparación $[Pd(\mu-AcO)(CH_3O-C^N-SO_3Na)]_2$	116
3.3.3 Preparación $[Pd(\mu-AcO)(Cl-C^N-OCH_3)]_2$	123
CONCLUSIONES	131

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente Trabajo Fin de Grado es la síntesis y caracterización de nuevos compuestos del tipo bases de Schiff conteniendo grupos sulfonato, que puedan actuar como ligandos ortometalados en la preparación de nuevos paladacilos solubles en agua.

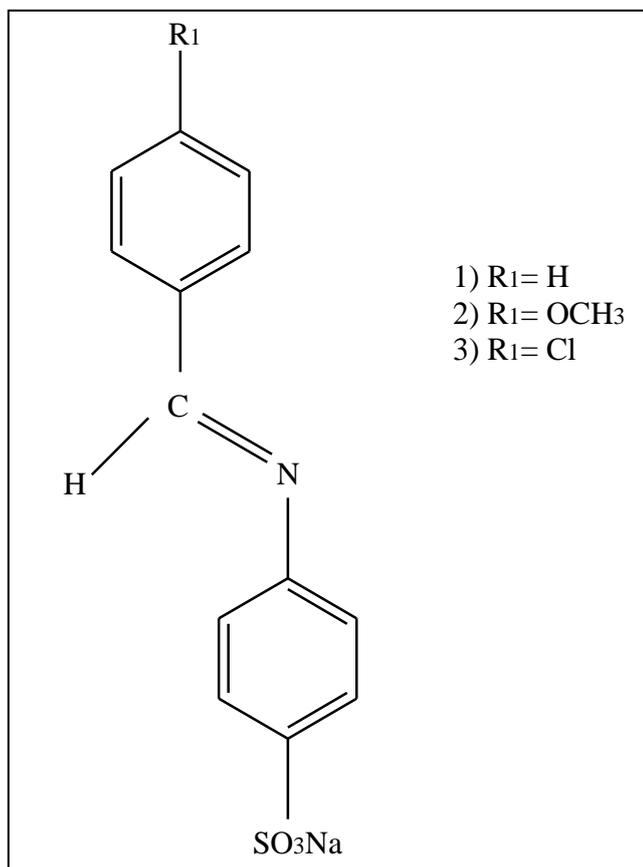


Figura 1.1

En concreto pretendemos obtener los correspondientes complejos de paladacilos con puentes de acetato, que son precursores bien conocidos y ampliamente utilizados en química organometálica.

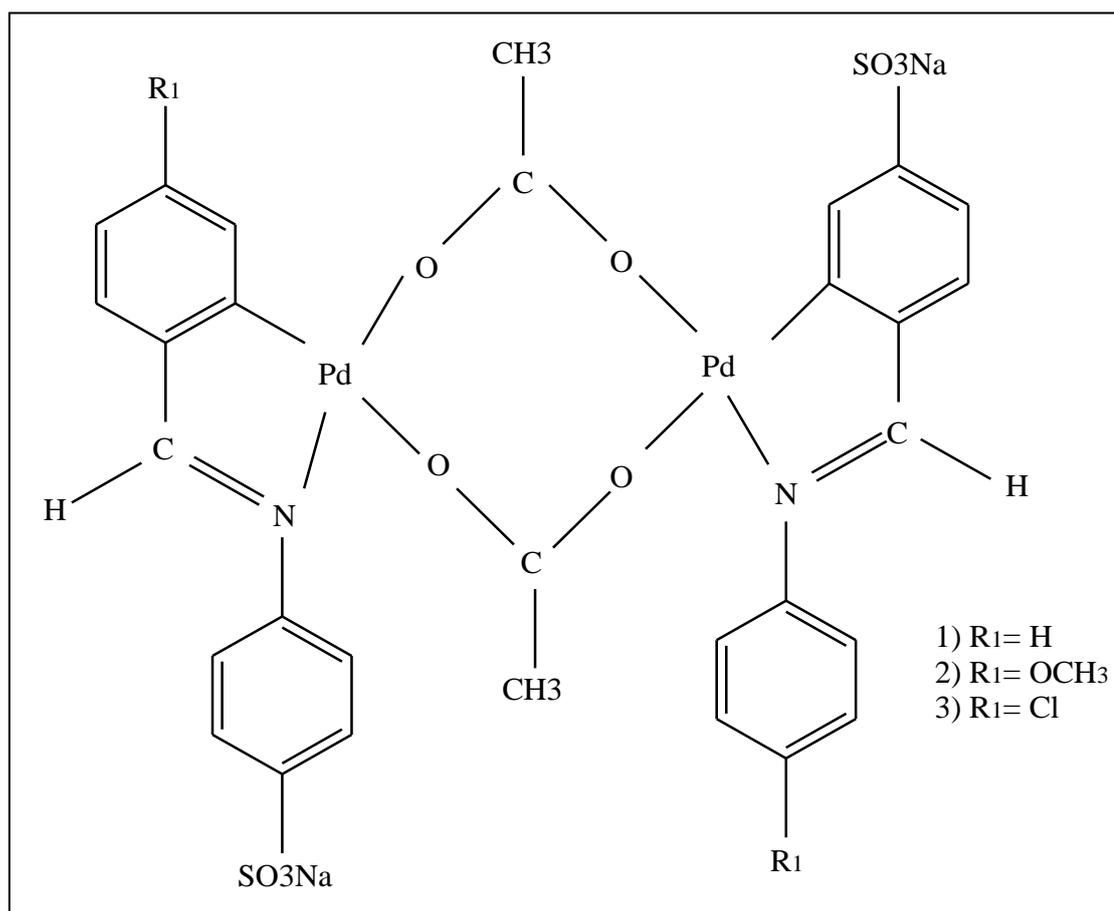


Figura 1.2

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 de 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 (estructura de bote, también llamada “libro abierto”).

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

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

³R. E. Romero Alonso (2007).

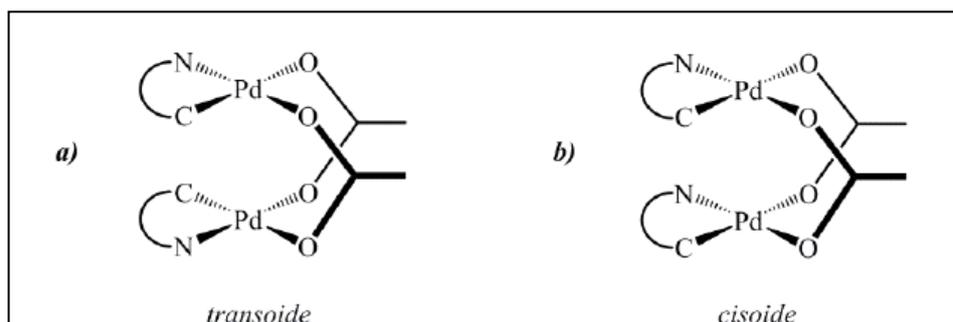


FIGURA 1.3

Como ligandos hemos utilizado bases de Schiff sintetizadas por condensación de una sal sódica con Benzaldehído, con p-anisalaldehído y con 4-clorobenzaldehído quedando por tanto la posición *orto*- libre para formar compuestos ortometalados.

Las bases de Schiff son compuestos orgánicos muy utilizados, se utilizan como pigmentos y colorantes, catalizadores, productos intermedios de síntesis inorgánica, y estabilizadores de polímeros. Las bases de Schiff también se han utilizado por exhibir una gama de actividades biológicas, incluida la antifúngica, antibacteriana, antipalúdicas, propiedades antiproliferativas, anti-inflamatorias, antivirales y antipiréticas. El grupo imina presente en estos compuestos ha demostrado ser crucial para sus actividades biológicas⁴.

Las bases de Schiff y sus complejos tienen gran importancia en química y cada año se escriben numerosas publicaciones sobre la preparación de estos compuestos y sus aplicaciones en reacciones químicas⁵. Estos ligandos se encuentran entre los más utilizados en química de coordinación⁶.

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

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

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

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

⁵ M. Shamsipur, A. R. Ghiasvand, H. Sharghi, H. Naeimi, *Anal Chim Acta*, 408 (2000) 271.

⁶ N. Nimitsirwat, C. Vernon, *J Am Chem Soc*, 32 (2004) 126.

1. COMPLEJOS ORTOMETALADOS DE PALADIO

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 metales⁷. 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 ciclometalados de paladio.

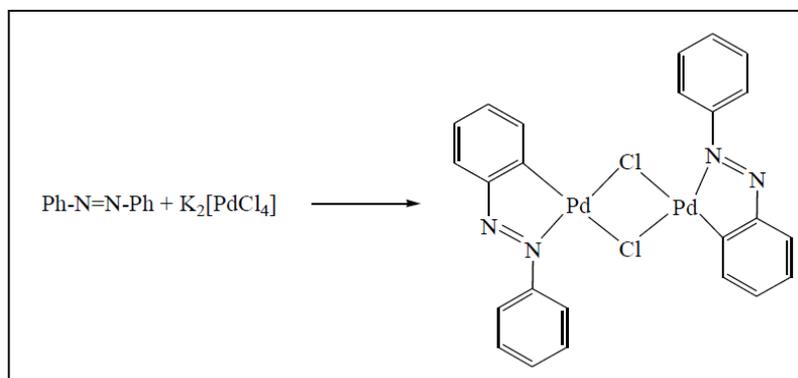
Las reacciones de ciclometalación son reacciones bien conocidas que representan un camino clásico para la activación de enlaces C-H en moléculas orgánicas heterosustituidas⁸. Los primeros compuestos ciclometalados fueron descritos a mediados de 1960⁹ y desde entonces, estas reacciones han sido extensamente 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 ciclopaladados como fármacos antitumorales es una de las aplicaciones más interesantes de estos derivados.

⁷ (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).

⁸ (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).

⁹ (a) J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1544.
(b) A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 327

La primera descripción de estos compuestos se debe a Cope y Siekman¹⁰ que, en 1965, utilizando azobenceno y tetracloropaldato (II) de potasio como precursor, prepararon un compuesto dinuclear con puentes de cloro, según el Esquema 1.4 de reacción:



Esquema 1.4

Desde entonces se han publicado numerosas revisiones dedicadas a su síntesis y a la reactividad del enlace Pd-C¹¹ (a-o, z). Otras se han centrado en la aplicación de los paladaciclos en síntesis orgánica: catálisis y, más recientemente, a nuevos tipos de paladaciclos como los denominados “pincer”.

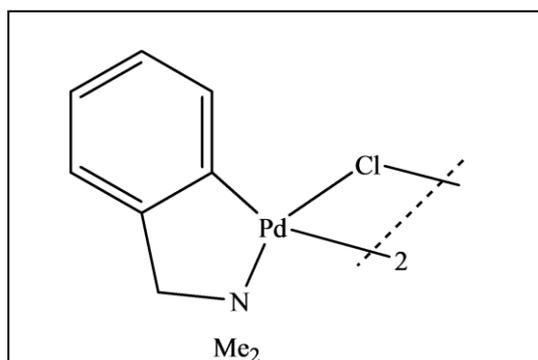
¹⁰A.C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3272.

¹¹(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

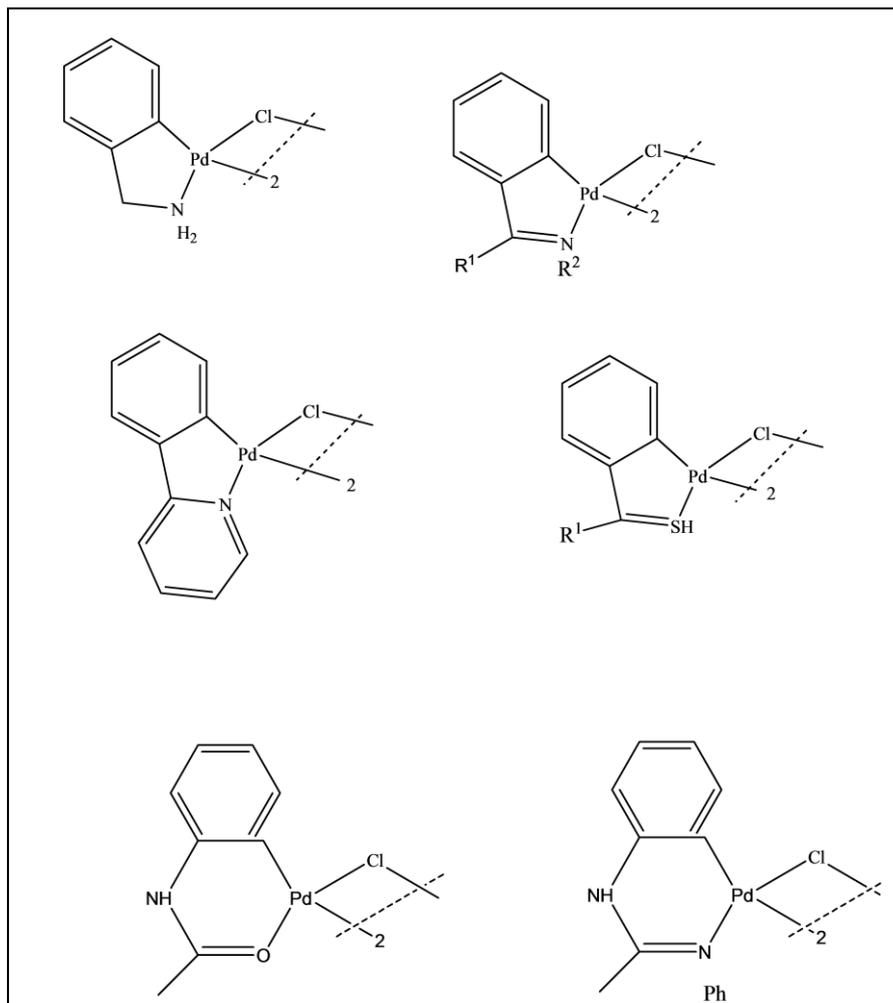
En un principio los paladaciclos pueden dividirse en aniónicos dadores de cuatro electrones (CY) y dadores de seis electrones (YCY).

Los primeros se pueden encontrar como dímeros con puentes de halógeno o acetato y en conformación *cisoides* o *transoides*, y también son frecuentes otras formas como las que se presentan en el **Esquema 1.5**.



Esquema 1.5

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 los diferentes grupos que se han recogido en el **Esquema 1.6**:



Esquema 1.6.

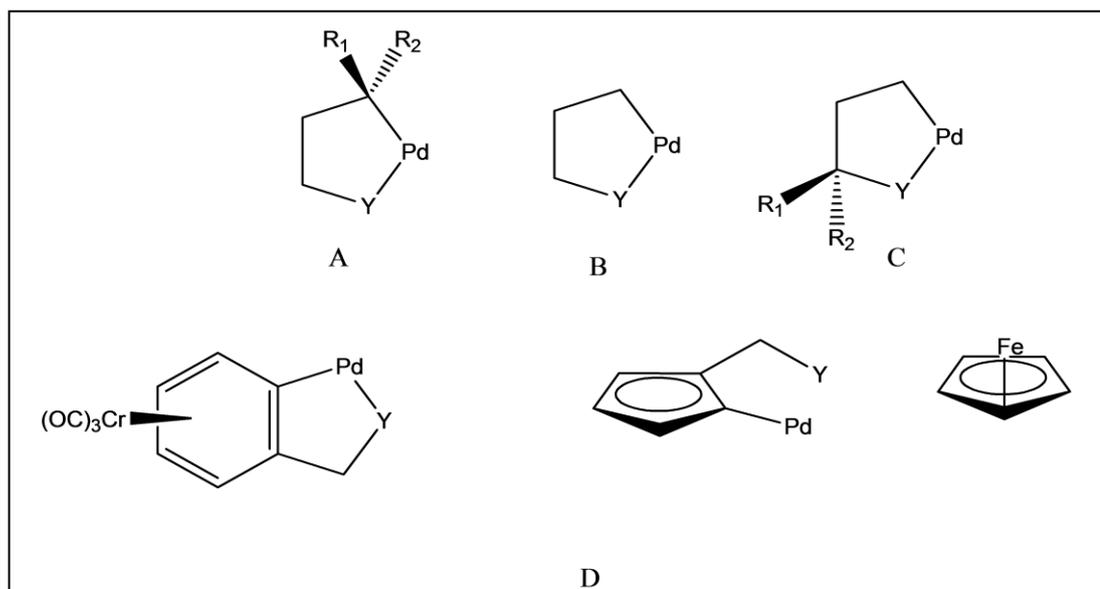
Aunque el anillo ortometalado puede variar entre 3 y 11 miembros, los más habituales son los de cinco o seis miembros, típicamente derivados de aminas terciarias e iminas. En cuanto a los paladacilos YCY, son habitualmente simétricos con dos anillos de cinco miembros equivalentes, aunque se han caracterizado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

En el presente proyecto nos hemos centrado en paladacilos de tipo aniónico dadores de 4 electrones con anillos ortometalados tipo iminadecinco miembros.

La ciclopaladación es considerada generalmente una reacción en dos pasos, consiste en un ligando unido al centro metálico por un heteroátomo que se encuentra cercano a un enlace C-H y el posterior cerramiento del anillo por la formación del enlace M-C. La formación del enlace σ por la sustitución electrófila ha sido descrita en estudios de derivados del azobenceno con paladio (II).

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 plano-cuadrados de paladio (II).

De forma general, en el **Esquema 1.7** se representan los diferentes tipos de quiralidad que pueden exhibir los paladaciclos.



Esquema 1.7.

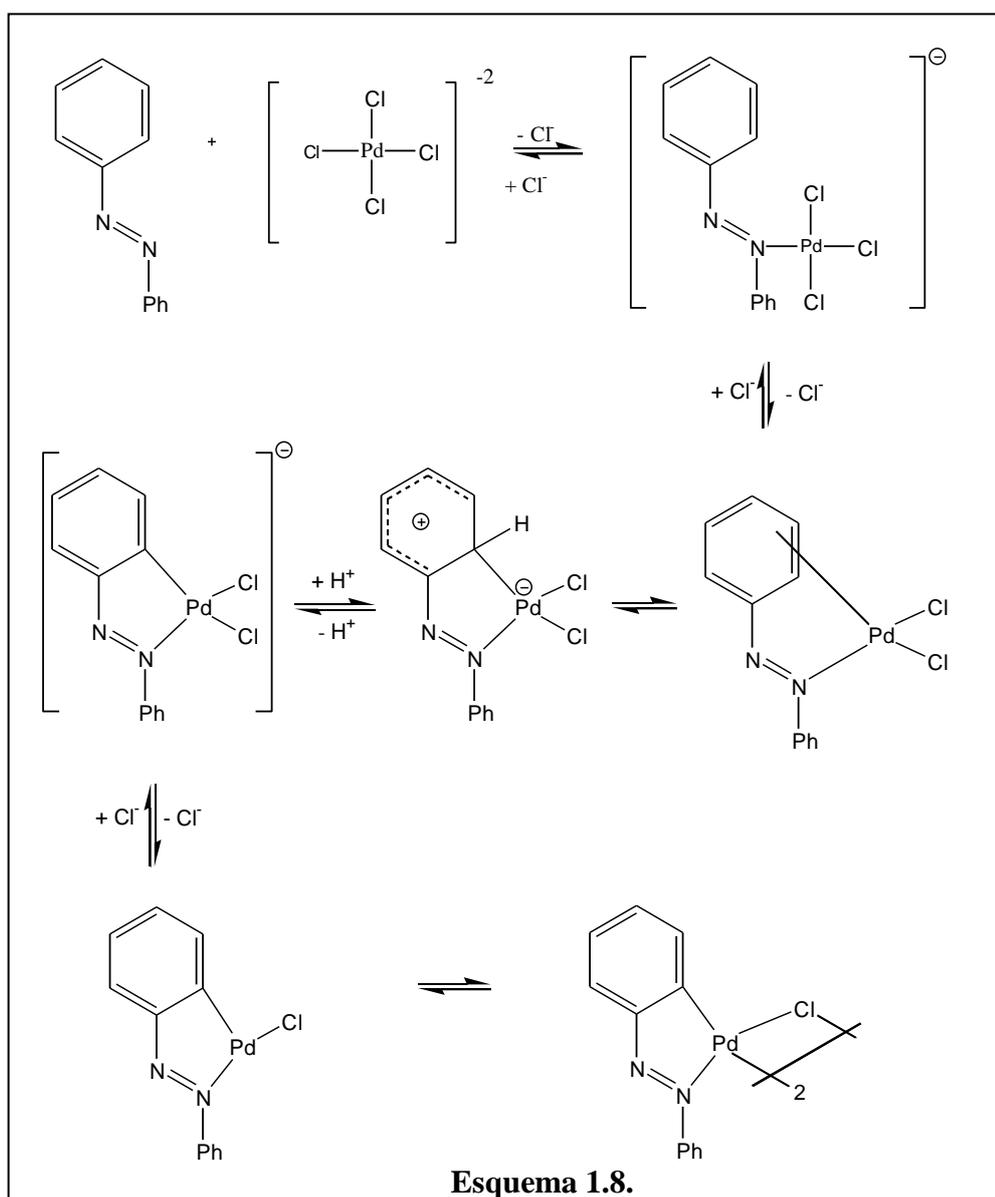
Es bastante inusual encontrar un carbono estereogénico directamente enlazado vía σ al metal (**A**). En **B** el centro estereogénico que se enlaza de forma directa al paladio es un átomo dador asimétricamente sustituido, como una amina, fosfina o tioéter. El tipo de complejo conformacionalmente más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

En general, los paladaciclos quirales se pueden usar para determinar el exceso enantiomérico de varias especies en disolución, resolución de ligandos biariloenantiopuros tipo P-P, P-N, P-S y, como se ha comentado, en síntesis asimétrica, bien como catalizadores o como plantatos estequiométricos. En estos casos el ligando quiral permanece unido al Pd(II) ofreciendo un buen nivel de discriminación, mientras que ésta no se observa en otros casos en los

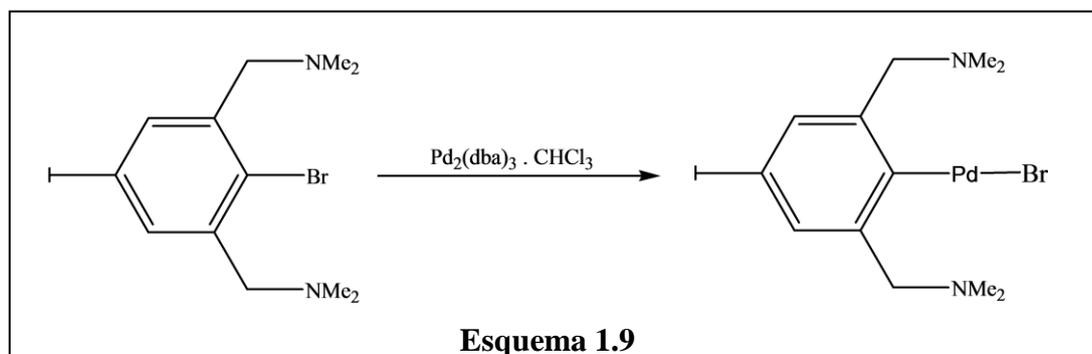
que haya procesos redox Pd(II)/Pd(0) implicados y el ligando es liberado, como en la reacción de Heck.

1.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y REACTIVIDAD

Actualmente existen varias rutas sintéticas para la preparación de estos compuestos: activación térmica de un enlace C-H, adición oxidativa, transmetalación o adición nucleófila sobre un enlace insaturado. El primer método es el más simple y directo, utilizando como precursores sales de tetracloropaladato con una base o bien acetato de paladio en ácido acético o benceno. En el presente proyecto hemos utilizado este método con acetato de paladio en ácido acético como precursor. Se asume un mecanismo de sustitución aromática electrofílica que se muestra en el **Esquema 1.8**:

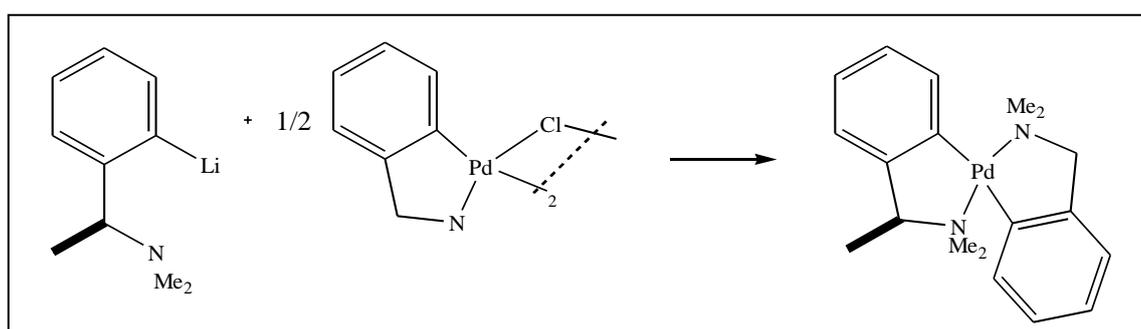


Por su parte, la adición oxidativa de haluros de arilo es un método útil para generar paladacilos que no se pueden obtener por activación directa. En este caso los compuestos de partida habituales son $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ que dan lugar a diferentes paladacilos según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



Esta ruta sintética es importante en la generación de paladacilos que contienen funcionalidades reactivas y que por tanto pueden experimentar más reacciones sobre el ligando metalado, como la síntesis de sistemas heterobimetálicos o dendrímeros¹².

La reacción de transmetalación se usa frecuentemente en la generación de paladacilos, siendo los reactivos de organolitio y organomercurio los más habituales. Por ejemplo, los compuestos de bis-ciclopaladato se preparan fácilmente por transmetalación vía ligandos organolitados que contienen átomos de nitrógeno u oxígeno, tal y como se muestra en el **Esquema 1.10**:

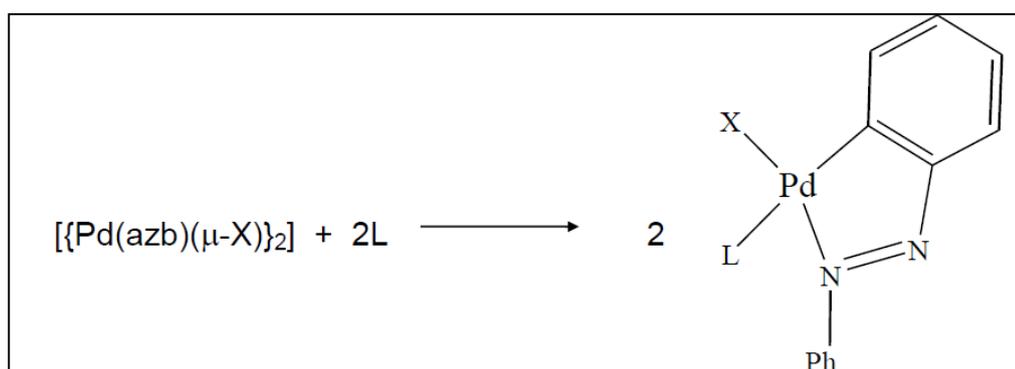


Todos los complejos ortometalados (C-N) de paladio(II) con puentes de halógeno tienen en común su elevada estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición que pueden ir desde los 280 °C del complejo con 2-fenilazofenilo hasta los 327 °C del complejo con 2-

¹² G. Rodriguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *J Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5127.

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 mononucleares¹³ según el **Esquema 1.11**:



Esquema 1.11.

Por lo que respecta a los demás di-halocomplejos mencionados, el proceso de síntesis se lleva a cabo partiendo de $Li_2[PdCl_4]$ cuando el ligando ortometalado es la benzoquinolina o sus derivados¹⁴ o bien $Na_2[PdCl_4]$. Como en el caso anterior, los compuestos dinucleares con puentes de halógeno se pueden utilizar como precursores de nuevos complejos mononucleares con ligandos fosfina¹⁵, NH_3 y monóxido de carbono¹⁶ o complejos dinucleares con puentes de acetato o tiocianato.

¹³ T. B. Crociani, R. Boschi, *J. Chem. Soc.* (1975) 531.

¹⁴ G. E. Hartell; R. V. Lawrence; M.J. Smas, *Chem Comm.*, (1970) 912.

¹⁵ M.A. Gutierrez, G.R. Newkome y J. Selbin, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 341.

¹⁶ M.M. Mdleleni, J.S. Bridgewater, R.J. Watts, P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2334.

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

1.3.APLICACIONES DE LOS C,N-PALADACICLOS EN:

✓ SÍNTESIS ORGÁNICA

Los paladacillos de arilalquilaminas reaccionan con una amplia cantidad de moléculas insaturadas tales como CO¹⁷, alenos¹⁸, alquenos¹⁹, alquinos²⁰ o isocianidas²¹ para dar el correspondiente complejo organometálico o el de la posterior descomposición, a través de un acoplamiento C – N. En este último caso cobran gran interés los compuestos N- heterociclos, que son generalmente difíciles de obtener por métodos orgánicos convencionales (**Esquema 1.12**)²².

¹⁷ Carbayo, A.; Cuevas, J. V.; García Herbosa, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 658, 15. Thompson, J. M.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2667. O'Sullivan, R. D.; Parkins, A. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1165. Dupont, J.; Pfeffer, M.; Daran, J. C.; Jeannin, Y.

- *Organometallics* **1987**, 6, 899. Böhm, A.; Polborn, K.; Sünkel, K.; Beck, W. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, 53, 448. Albert, J.; D'Andrea, L.; Granell, J.; Zafrilla, J.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4895. Tollari, S.; Demartin, F.; Cenini, S.; Palmisano, G.; Raimondi, P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 93.

- Dupont, J.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.

¹⁸ Chengebroyen, J.; Pfeffer, M.; Sirlin, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7263. Diederer, J. J. H.; Frühauf, H.-W.; Hiemstra, H.; Vrieze, K.; Pfeffer, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4111. Sirlin, C.; Chengebroyen, J.; Konrath, R.; Ebeling, G.; Raad, I.; Dupont, J.; Paschaki, M.; Kotzyba-Hibert, F.; Harf-Monteil, C.; Pfeffer, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1724. Lu, G.; Malinakova, H.

C. J. Org. Chem. **2004**, 69, 8266. Hershberger, J. C.; Zhang, L.; Lu, G.; Malinakova, H. *C. J. Org. Chem.* **2006**, 71, 231.

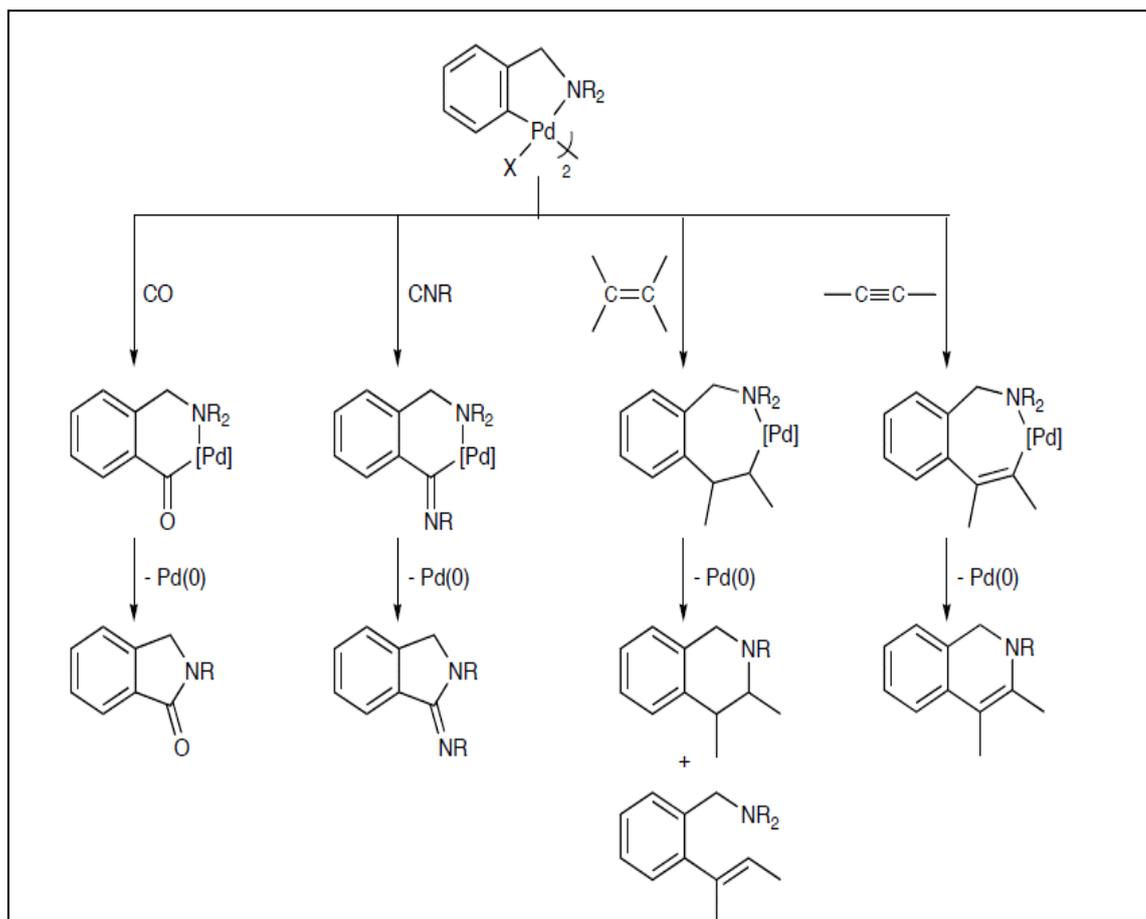
¹⁹ Holton, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4, 355. Chao, C. H.; Hart, D. W.; Bau, R.; Heck, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 301. Ryabov, A. D.; Yatsimirsky, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2757. Barr, N.; Dyke, S. F.; Quessy, S. N. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 391. Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1511.

Balavoine, G.; Clinet, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, C84. Zuccaccia, C.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Macchioni, A.; Binotti, B.; Carfagna, C. *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 1524.

²⁰ Bahsoun, A.; Dehand, J.; Pfeffer, M.; Zinsius, M.; Bouaoud, S.-E.; Le Borgne, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 547. Wu, G. Z.; Rheingold, A. L.; Heck, R. F. *Organometallics* **1986**, 5, 1922. Maassarani, F.; Pfeffer, M.; Le Borgne, G. *Organometallics* **1987**, 6, 2029. Maassarani, F.; Pfeffer, M.; Le Borgne, G. *Organometallics* **1987**, 6, 2043. Tao, W.; Silverberg, L. J.; Rheingold, A. L.; Heck, R. F. *Organometallics* **1989**, 8, 2550. Ryabov, A. D.; van Eldik, R.; Le Borgne, G.; Pfeffer, M. *Organometallics* **1993**, 12, 1386. Kelly, A. E.; Macgregor, S. A.; Willis, A. C.; Nelson, J. H.; Wenger, E. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 79. Chen, S.; Pullarkat, S. A.; Li, Y.; Leung, P.-H. *Organometallics* **2011**, 30, 1530.

²¹ Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 41, 229. Zografidis, A.; Polborn, K.; Beck, W.; Markies, B. A.; van Koten, G. Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, 49, 1494. Vicente, J.; Saura-Llamas, I.; Grünwald, C.; Alcaraz, C.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Organometallics* **2002**, 21, 3587.

²² Pfeffer, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, 109, 567. Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2285. Orito, K.; Miyazawa, M.; Nakamura, T.; Horibata, A.; Ushito, H.; Nagasaki, H.; Yuguchi, M.; Yamashita, S.; Yamazaki, H.; Tokuda, M. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5951. Urriolabeitia, E. P.; Laga, E.; Cativiela, C. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1569.



Esquema 1.12. Síntesis de N-heterociclos por inserciones de moléculas insaturadas en el enlace Pd-C.

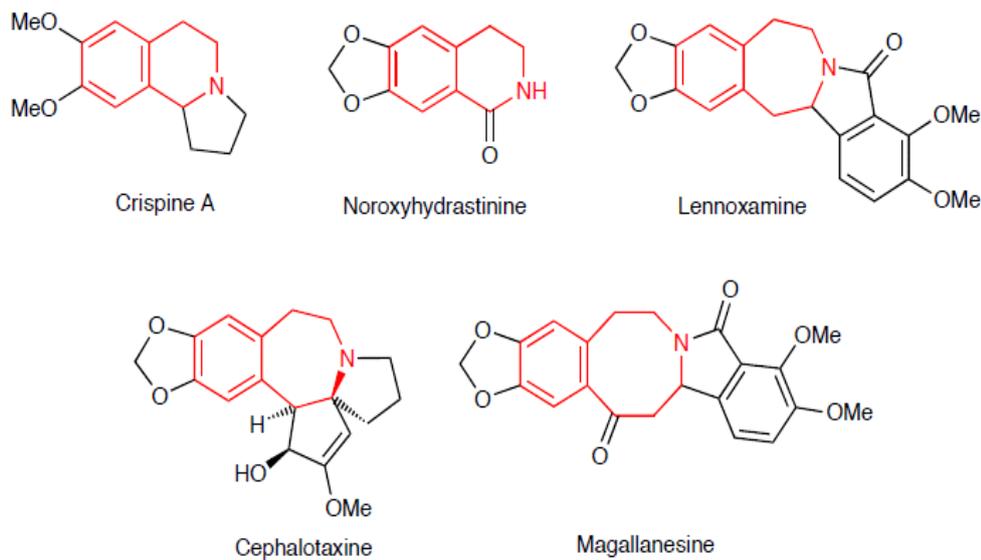
Cuando las feniletilaminas se utilizan como materiales de partida, la inserción de CO, RNC, alenos y alquenos en el enlace Pd-C proporcionan acilos, iminoacil-, η^3 -alilo y complejos alquinos, que se descompondrán para dar azaciclos particularmente interesantes que representan unidades estructurales presentes en muchos alcaloides naturales (**Esquema 1.13**)²³ y drogas (**Esquema 1.14**)²⁴.

²³ Doskotch, R. W.; Schiff Jr., P. L.; Beal, J. L. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 469. Valencia, E.; Fajardo, V.; Freyer, A. J.; Shamma, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 993. Isono, N.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 115. Fuerstner, A.; Guth, O.; Rumbo, A.; Seidel, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108. Cämmerer, S. S.; Viciu, M. S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Synlett* **2003**, *12*, 1871.

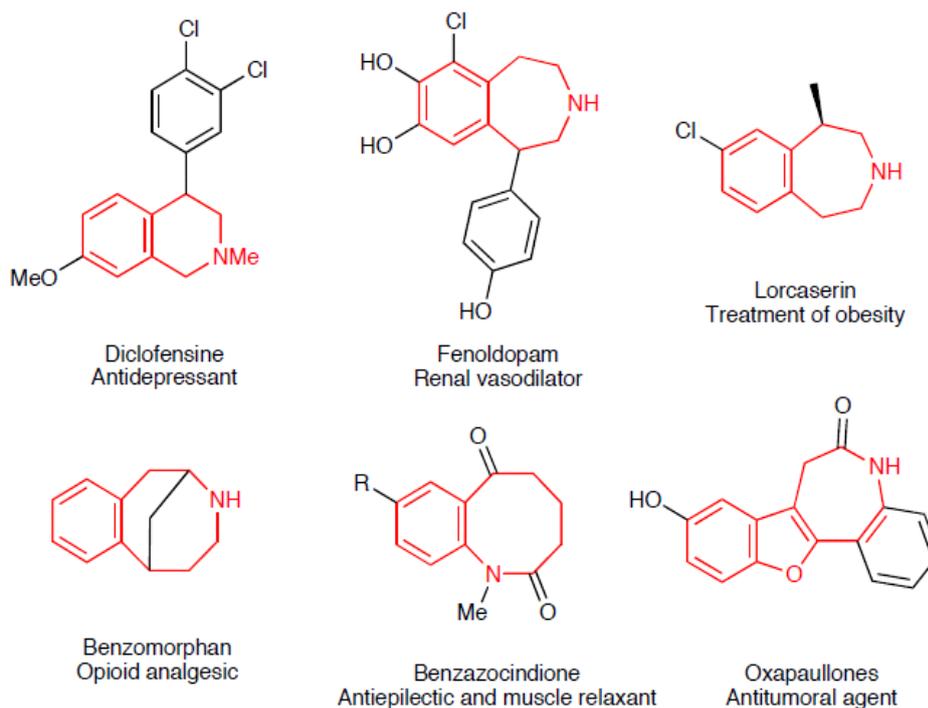
- Sahakitpichan, P.; Ruchirawat, S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4169. Bentley, K. W. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 444. King, F. D. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2053. Baeza, A.; Mendiola, J.; Burgos, C.; Alvarez-builla, J.; Vaquero, J. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *29*, 5607.

²⁴ Watthey, J. W. H. Benzazocinone and benzazocinone derivatives, and their pharmaceutical use. US 4470988, 1984. Weinstock, J.; Ladd, D. L.; Wilson, J. W.; Brush, C. K.; Yim, N. C. F.; Gallagher Jr., G.; McCarthy, M. E.; Silvestri, J.; Sarau, H. M.; Flaim, K. E.; Ackerman, D. M.; Setler, P. E.; Tobia, A. J.; Hahn, R. A. *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 2315. Iddon, B.; Yat, P. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1091. Molino, B. F.; Berkowitz, B.; Cohen, M. Novel 4-phenyl substituted tetrahydroisoquinolines and therapeutic use thereof. WO 2006057955, 2006. Molino, B. F.; Berkowitz, B.; Cohen, M. Aryl- and heteroaryl-substituted tetrahydroisoquinolines and use thereof to block reuptake of norepinephrine, dopamine and serotonin. WO 2006058016, 2006. Smith, B. M.; Smith, J. M.; Tsai, J. H.; Schultz, J. A.; Gilson, C. A.; Estrada, S. A.; Chen, R. R.; Douglas M. Park, D. M.; Prieto, E. B.; Gallardo, C. S.; Sengupta, D.; Dosa, P. I.; Covell, J. A.; Ren, A.; Webb, R. R.; Beeley, N. R. A.; Martin, M.

Morgan, M.; Espitia, S.; Saldana, H. R.; Bjenning, C.; Whelan, K. T.; Grottick, A. J.; Menzaghi, F.; Thomsen, W. J. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 305. Stukenbrock, H.; Mussmann, R.; Geese, M.; Ferandin, Y.; Lozach, O.; Lemcke, T.; Kegel, S.; Lomow, A.; Burk, U.; Dohrmann, C.; Meijer, L.; Austen, M.; Kunick, C. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 2196. Maryanoff, B. E.; McComsey, D.; Gardocki, J. F.; Shank, R. P.; Costanzo, M. J.; Nortey, S. O.; Schneider, C. R.; Setler, P. E. *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 1433.



Esquema 1.13 Algunos alcaloides naturales que contienen N- heterociclos derivados de fenetilaminas



Esquema 1.14 Algunos medicamentos que contienen N- heterociclos derivados de aminas aril metilo.

✓ 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 cisplatino²⁵ revolucionó la terapia contra el cáncer y muchos compuestos análogos al cisplatino han sido evaluados biológicamente desde entonces. Sin embargo, pocos de ellos poseen ventajas farmacológicas respecto al compuesto original. Sólo tres compuestos basados en platino (cisplatino, carboplatino y oxaliplatino) han sido reconocidos mundialmente.

Los derivados del paladio han sido estudiados como alternativa a los compuestos basados en platino, ya que los complejos de platino (II) y paladio (II) tienen una estructura y termodinámica análoga. Sin embargo, la hidrólisis de los compuestos de paladio (II) es mucho más rápida (10^5 veces más rápido) por lo que es más complicada su investigación con propósitos farmacológicos. Aun así, los complejos ciclopaladados son menos tóxicos, por lo que son compuestos prometedores para aplicaciones antitumorales²⁶.

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.

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.

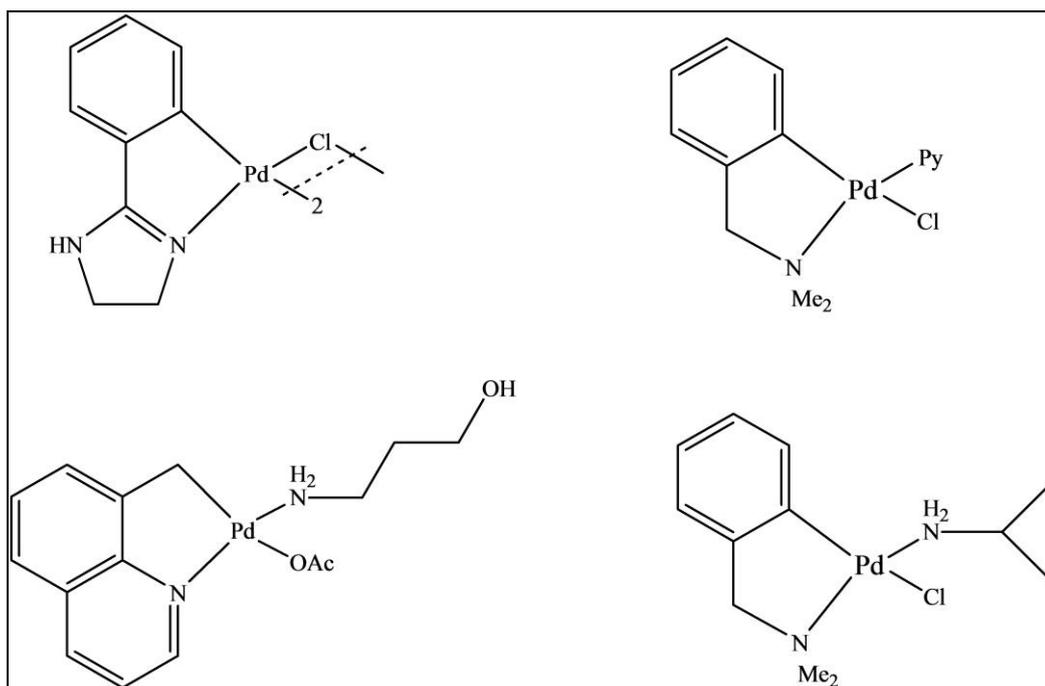
La estructura y las interacciones “regio específicas”, resultado de los tipos de ligando y especificidad, también juegan un papel importante en el mecanismo de acción de estos compuestos. Conviene destacar que estos compuestos se comportan como profármacos (son

²⁵ M. Nicolini, N. Martinus, Publisching: Boston, (1988).

²⁶ N. Cutillas, S. Y. Gorakh, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodriguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2784–2797

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.

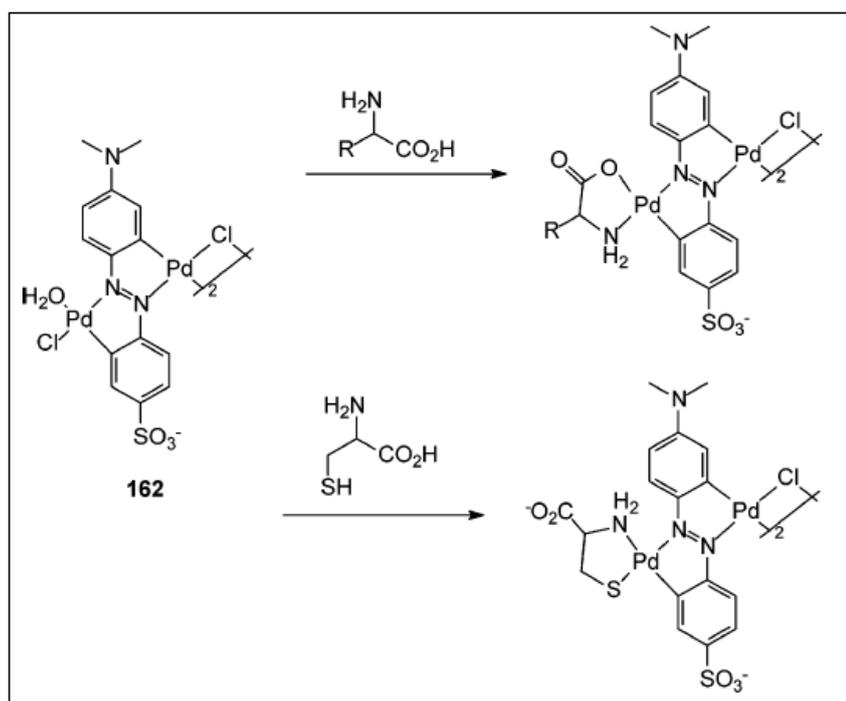
En el esquema se muestran algunos complejos de actividad probada, en los que destaca la mejora en la solubilidad una vez coordinados los ligandos amina, en comparación con los precursores de puentes de cloro.



Esquema 1.15

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

Otros azo-paladaciclos con grupos sulfonato se pueden emplear como sensores cromogénicos de aminoácidos en disolución acuosa. De ese modo se han seguido algunos restos específicos de metionina (relacionado con el Alzheimer) o la deficiencia de cisteína implicada en daños en el hígado o lesiones en la piel. La introducción de grupos sulfonato en el esqueleto ortometalado es una estrategia común que seguimos también en este proyecto para conseguir que los nuevos compuestos sean solubles en agua.



Esquema 1.16

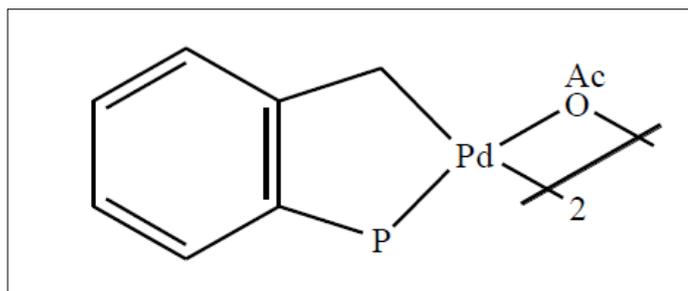
✓ PRECURSORES DE CATALIZADORES

Las primeras aplicaciones en catálisis de algunos paladacilos son relativamente recientes. Así, a mediados de los 80 se utilizó un trifenilfosfito ortometalado en hidrogenación de dobles enlaces²⁷ y poco después complejos de azobenceno y paladio en la reducción selectiva de diferentes funciones²⁸. No obstante, fue la síntesis y aplicación como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del paladacilo de Herrman-Beller²⁹ (**Esquema 1.17**) lo que renovó el interés en estos compuestos como catalizadores, interés mantenido y aumentado hasta hoy.

²⁷ L.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 743, (1986), 108.

²⁸ P. K. Santra, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.* 279, (1987) 39. A. Bose, C.R. Saha, *J. Mol. Catal.* 271, (1989) 49.

²⁹ M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1848, (1995) 34.



Esquema 1.17

En los últimos cinco años ha habido cientos de referencias sobre nuevos paladacilos 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, en la gran mayoría de los casos los paladacilos sirven como reserva de las especies catalíticamente activas de Pd(0).

Por lo que respecta a la reacción de Heck, casi cualquier paladacilo 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 ($> 100^{\circ}\text{C}$) incluso trazas de paladio en los matraces pueden catalizar la reacción³⁰, lo que refuerza la tesis mencionada sobre el papel de los paladacilos como reserva de Pd(0) y apunta a la existencia de un ciclo catalítico clásico Pd(0)/Pd(II)³¹.

Por estos y otros datos, las diferencias entre catalizadores se han racionalizado en términos de preactivación³², 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 cloroarenos³³ 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.

³⁰ A.S. Gruber, D. Pozebon, A.L. Monteiro, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* 7345 (2001) 42.

³¹ 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.

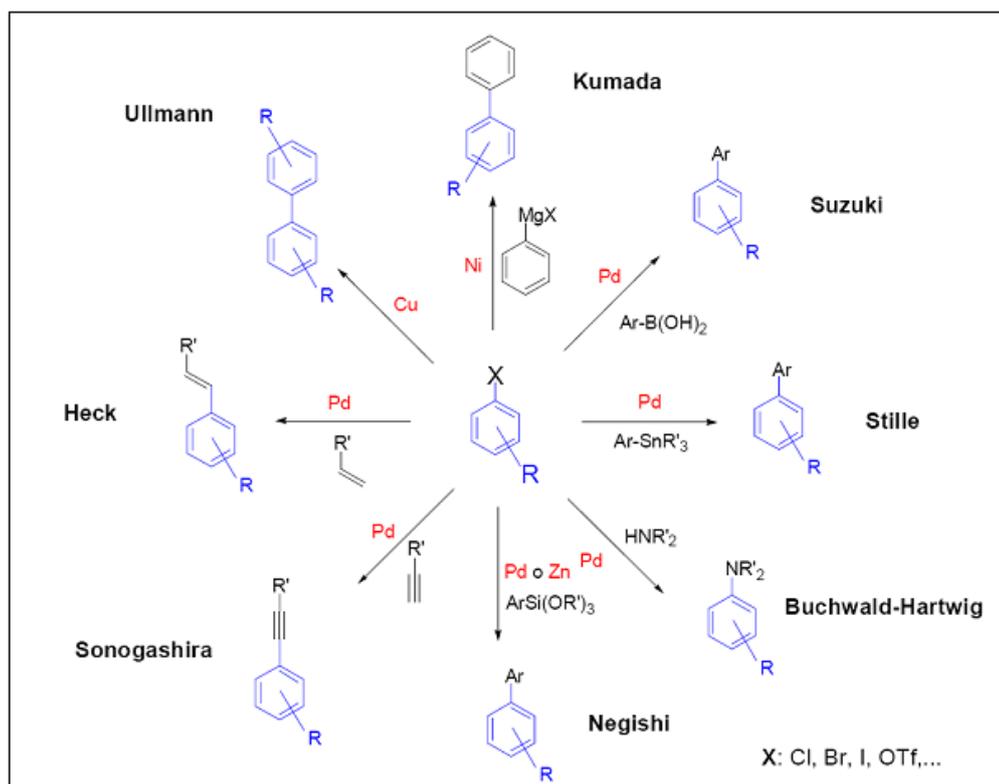
³² I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* (2000) 100, 3009 b) Beletskaya, I.P.; Kashin, A.N.; Karlstedt, N.B.; Mitin, A.V.; Kazankov, G.M. *J. Organomet. Chem.* 622 (2001) 89.

³³ For a review of the reactivity of chloroarenes, see: A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 4176.

Los paladaciclos son también buenos precursores de catalizadores para el acoplamiento de ácidos arilborónicos y haluros de arilo bajo condiciones de reacción suaves (reacción de Suzuki). De nuevo casi todos los paladaciclos 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 ejemplos³⁴ principalmente con fosfapaladaciclos o con paladaciclos modificados con carbonos, y el acoplamiento de dos sustratos con elevado impedimento estérico³⁵. Es interesante mencionar que distintos paladaciclos 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 1.18**:

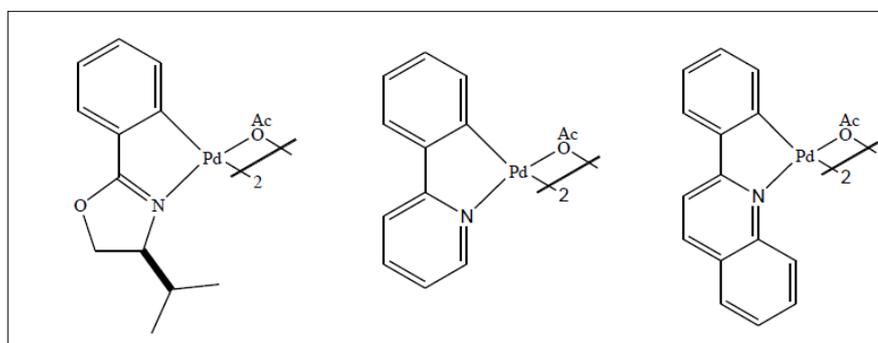
³⁴ a) D.A. Alonso, C. Najera, M.C. Pacheco, *J. Org. Chem* 67 (2002) 5588. b) R.B. Bedford, C.S.J. Cazin, *Chem. Commun.* (2001) 1540 c) T. Mino, Y. Shirai, M. Sakamoto, T. Fujita, *Synlett.* (2003) 882 d) D. Zim, A.S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont, A.L. Monteiro, *Org. Lett.* 2 (2000) 2881. e) S. Gibson, 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.

³⁵ G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, *F. J. Glorius, Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15195.



Esquema 1.18

Por otra parte, es destacable la participación de algunos paladacilos en reacciones de oxidación que emplean oxígeno a presión atmosférica. Estos sistemas no son tan tóxicos como los oxidantes clásicos y presentan un mayor respeto medioambiental. Así, algunos paladacilos derivados de 2- fenilpiridina, quinolina y oxazoles (**Esquema 1.16**) se han mostrado como catalizadores eficientes para oxidación de alcoholes primarios y secundarios a los correspondientes aldehídos y cetonas sin la adición de reoxidantes³⁶.



Esquema 1.19.

³⁶ 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.

Como se ha comentado antes, en las últimas dos décadas la reacción de Suzuki de haluros de arilo con ácidos arilborónicos ha evolucionado hasta convertirse en una de los métodos más importantes para formar biarilos. Ante una creciente conciencia ambiental, el agua es una alternativa atractiva a los disolventes orgánicos tradicionales porque es barata, no inflamable, no tóxica y ambientalmente sostenible.

Otra de las motivaciones importantes para el uso de agua como medio de reacción en la catálisis es que simplifica la separación de los catalizadores metálicos de la corriente de producto orgánico. Mediante el uso de un catalizador hidrófilo en un sistema disolvente bifásico acuoso/orgánico, es posible restringir la presencia del catalizador en la fase acuosa. El producto hidrófobo puede ser entonces separado por simple decantación. Este enfoque fue demostrado por primera vez de manera efectiva en el proceso de Rhône- Poulenc para la hidroformilación de propeno usando un sistema catalizador Rh/TTPTS (tri (3-sulfonatofenil) fosfina trisódica)³⁷. Este enfoque novedoso para la catálisis heterogénea recibió una atención limitada al principio, pero en las últimas dos décadas ha habido un gran esfuerzo dedicado a la síntesis y la aplicación catalítica de ligandos y catalizadores solubles en agua³⁸.

Desde el trabajo seminal de Casalnuovo sobre el sistema monosulfonatotriifenilfosfina TPPMS/Pd(OAc)₂ como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado en disolventes acuosos³⁹, las reacciones Suzuki en fase acuosa han recibido especial atención⁴⁰. Entre ellas cabe destacar aquellas que utilizan C,N-paladaciclos como precursores de catalizadores en reacciones de acoplamiento. El primer complejo paladaciclo de tipo imina hidrosoluble fue descrito por Ryabov,⁴¹ y se utilizó como catalizador en la hidrólisis de ésteres⁴².

El uso de los complejos de paladaciclo hidrófilos como un sistema catalizador reciclable y altamente activo para la reacción de Suzuki en disolventes acuosos se ha mostrado los últimos años como un prometedor campo de investigación. Hasta la fecha han habido varios ejemplos de paladaciclos hidrófilos tipo "pincer" actuando como precatalizadores para reacciones acuosas de

³⁷Kuntz, E.G. (1987) *CHEMTECH*, **17**,570–57.

³⁸Shaughnessy, K.H. (2009) *Chem. Rev.*, **109**, 643–710.

³⁹A.L. Casalnuovo, J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4324–4330.

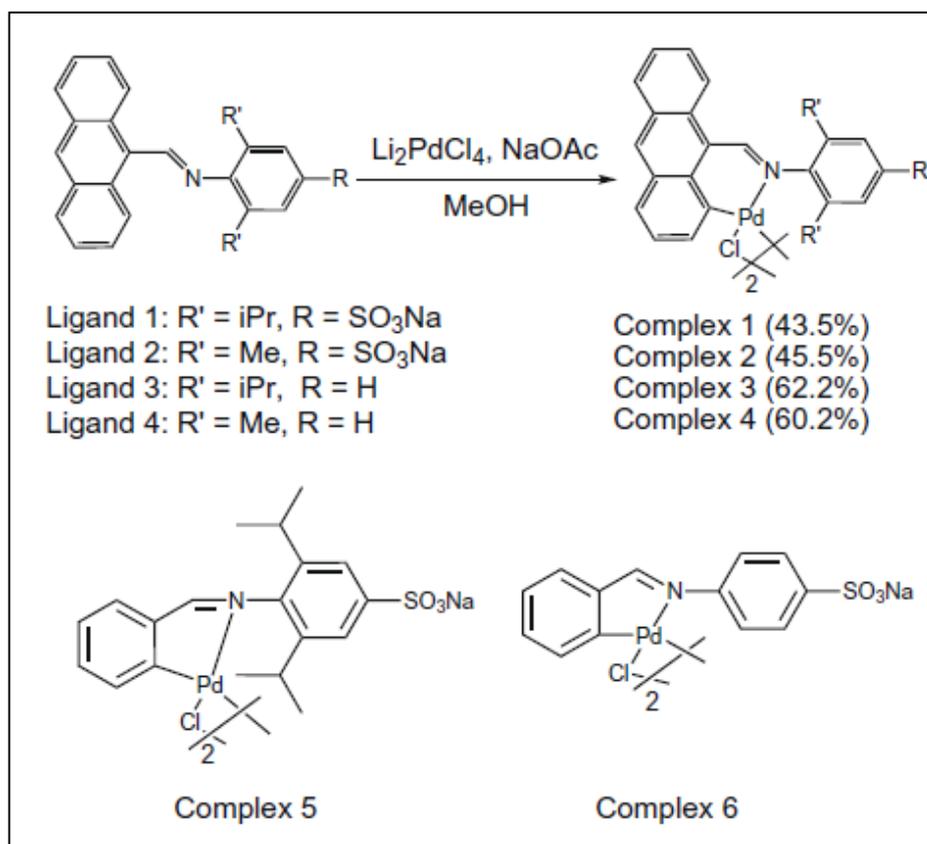
⁴⁰K.H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* (2006) 1827–1835; R. Franzén, Y. Xu, *Can. J. Chem.* **83** (2005) 266–272; W.-Y. Wu, S.-N. Chen, F.-Y. Tsai, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 9267–9270; K.W. Anderson, S.L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44** (2005) 6173–6177; S.S. Pawar, L.S. Uppalla, M.S. Shingare, S.N. Thore, *Tetrahedron Lett.* **49** (2008) 5858–5862; E.J.G. Suárez, A. Ruiz, S. Castillón, W. Oberhauser, C. Bianchini, C. Claver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2007) 2859–2861.

⁴¹E.Y. Bezsoudnova, A.D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.* **622** (2001) 38–42.

⁴²E.Y. Bezsoudnova, A.D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.* **622** (2001) 38–42.

Suzuki⁴³. Los complejos de Pd-oxima con un sustituyente hidroxilo en los anillos aromáticos descritos por Nájera⁴⁴ también son ejemplos de catalizadores altamente activos para acoplamiento de Suzuki de bromuros de arilo o cloruros de arilo activados. Los Pd-NCN y Pd-PCN pincer complejos descritos por Sanmartín⁴⁵ y colaboradores se emplearon con éxito como catalizadores para acoplamientos de Suzuki en agua, aunque no presentaban en ella una elevada solubilidad. Como uno de los tipos más populares de paladaciclos, un complejo de tipo imina similar a los que presentamos en este proyecto se ha mostrado eficiente en la catálisis de Suzuki usando TBAB (bromuro de tetrabutil amonio) como aditivo⁴⁶ (**Esquema 1.20**)⁴⁷.

Sin embargo no se describió el uso en catálisis de Suzuki en agua pura (sin soportes ni aditivos) hasta el reciente trabajo de Zhou y Sun⁴⁸.



Esquema 1.20.

⁴³ F. Churruca, R. SanMartin, B. Inés, E. Domínguez, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1836–1840.

⁴⁴ L. Botella, C. Nájera, *J. Organomet. Chem.* 663 (2002) 46–57; L. Botella, C. Nájera, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 179–181. *Chem.*, **73**, 2315–2322; Botella, L. and Nájera, C. (2004) *Tetrahedron Lett.*, **45**, 1833–1836; Botella, L. and Nájera, C. (2005) *J. Org. Chem.*, **70**, 4360–4369.

⁴⁵ Carril, M., SanMartin, R., and Domínguez, E. (2008) *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 639–647.; Inés, B., SanMartin, R., Moure, M.J., and Domínguez, E. (2009) *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 2124–2132.

⁴⁶ C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* 24 (2005) 1075–1081.

⁴⁷ R. Huang, K.H. Shaughnessy, *Organometallics* 25 (2006) 4105–4112.

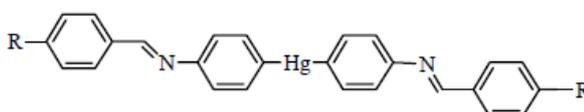
⁴⁸ Jin Zhou Xiaoyan Li, Hongjian Sun, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 297–303.

✓ 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.

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 Vorländer⁴⁹. Estos complejos son derivados bis(aril)mercúricos y destacan por ser de los pocos compuestos con comportamiento de cristal líquido que contienen enlaces σ (M-C).



Primeros metalomesógenos descritos en 1923 por Vorländer

La mayoría de los metalomesógenos descritos en la bibliografía no contienen enlaces σ (M-C)⁵⁰, 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 ciclopaladados⁵¹,

⁴⁹ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 105 (1923) 211

⁵⁰ 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.

⁵¹ 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.

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

algunos derivados del ferroceno⁵² y algunos complejos de platino y paladio que contienen olefinas⁵³ o grupos acetileno⁵⁴. La característica común de todos ellos es que contienen cadenas alifáticas largas⁵⁵.

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 paladaciclosmesogénicos han recibido mucha atención durante los últimos años debido a sus prometedoras propiedades⁵⁶. 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 aromáticas⁵⁷, fenilpiridina⁵⁸ o fenilpirimidina⁵⁹ y fueron introducidos por su elevada estabilidad térmica y la versatilidad de ortometalación a la hora de construir paladaciclos de diferentes geometrías.

⁵²J. 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.

⁵³ 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

⁵⁴ 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.

⁵⁵ Proyecto M. Mounir (2005)

⁵⁶ R. Gimenez, D.P. Lydon, J.L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.* 6 (2002) 527.

⁵⁷ M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 711.

⁵⁸ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 991.

⁵⁹ T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzt, C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 887.

✓ 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)⁶⁰. 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 OLEDs⁶¹. 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 un gran número de compuestos ciclometalados plano cuadrados d^8 de Pt(II), Pd(II) y Au(III) y complejos octaédricos d^6 de Ru(II), Os(II), Re(I) y especialmente de Ir(III) que han mostrado propiedades Fotoluminiscentes que los convierte en candidatos idóneos como dopantes para diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). Incluso recientemente se ha llegado a demostrar que estos complejos pueden exhibir propiedades luminiscentes con aplicación en microscopía de excitación de dos fotones permitiendo obtener imágenes de tejidos con uso de luz láser de baja energía ($\lambda \sim 700$ nm).

⁶⁰C.H. Chen, J. Shi, *J. Coord. Chem. Rev.* (1998) 171, 161. Richtner, M.M. *Chem Rev.* 104 (2004) 3003.

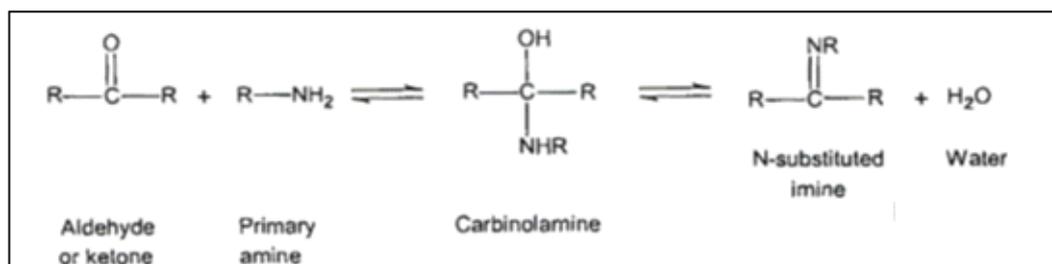
⁶¹(a) S. Lammansky, P. Diurovick, D. Murphy, F. Adbel-Razzaq, R. Kwang, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1704. (b) J. Li, P.I. Djurovich, B.D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *Polyhedron* 23 (2004) 419. (c) Wei. Lu, B.-X Mi, M.C.W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, , S. -T Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4958.

1.4.BASES DE SCHIFF

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

Las bases de Schiff fueron descubiertas por el químico alemán Hugo Schiff en 1864. El grupo característico de estos compuestos es el grupo azometino $RHC=N-R'$, donde R y R' corresponden a grupos alquilo, arilo, cicloalquilo o grupos heterocíclicos. Los distintos sustituyentes afectan a la estabilidad de estos compuestos; las bases de Schiff que contienen sustituyentes aromáticos son sustancialmente más estables y más fáciles de sintetizar que aquellas que contienen sustituyentes alquilo y de igual forma las bases de Schiff de aldehídos alifáticos son más inestables⁶² y polimerizables⁶³ que las que tienen aldehídos aromáticos.

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



Esquema 1.21

En el mecanismo de formación por adición nucleófila hay dos pasos a seguir para la exitosa formación de la base de Schiff. En un primer paso la amina reacciona con el aldehído o cetona dando un compuesto inestable llamado carbinolamina. Ésta pierde el agua por catálisis ácida o básica. Este paso de deshidratación es determinante en la reacción ya que si la concentración de ácido es demasiado alta la amina se protona y deja de ser nucleófila, por lo que el equilibrio tiende a la izquierda y no se forma la carbinolamina⁶⁴.

⁶² a) H. Tazoki, K. Miyano, *J. Chem. Soc.*, 9769(1959)

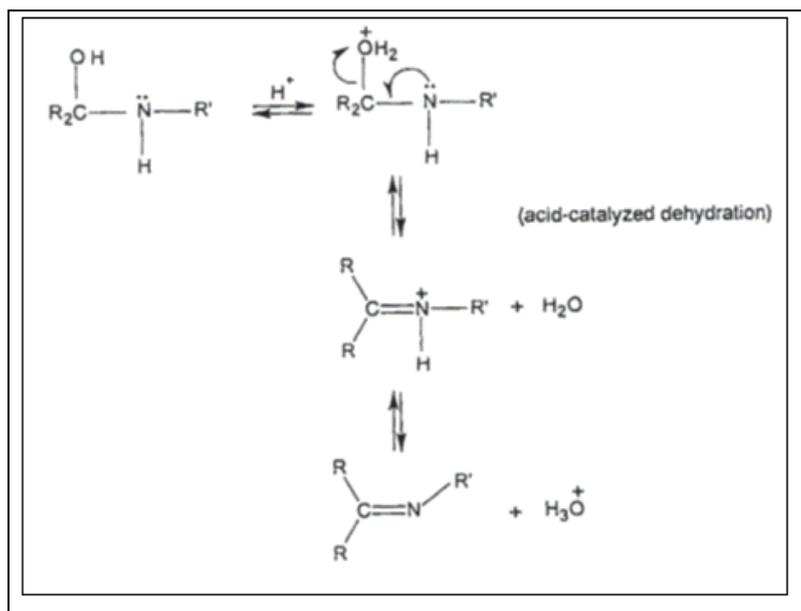
b) D.N. Robertson, *U.S.P.*, 2, 920,101(1960). c) C.M. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924)2463

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

⁶³a)K.N. Campbell, H. Sommers, B.K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 82

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

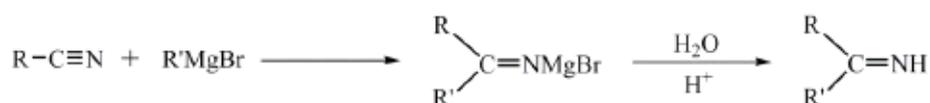
⁶⁴ N.Mishra, K.Poonia ,D.Kumar, *International Journal of Advancements in Research & Technology*, 2 (2013) 52



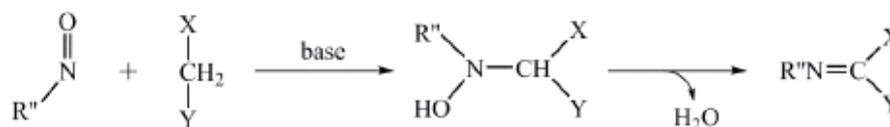
Esquema 1.22

También existen otras alternativas a la descrita por Hugo Schiff como la adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo, la condensación de nitrocompuestos aromáticos y un grupo de metileno activado, la oxidación de aminas, la reducción de alcoxiazidas o la reducción de oximas. No obstante el método clásico de formación de iminas es la condensación entre una amina primaria y un aldehído o cetona⁶⁵.

• Adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo



• Condensación de nitrosocompuestos aromáticos y un grupo metileno activado



X, Y = grupos electroatrayentes

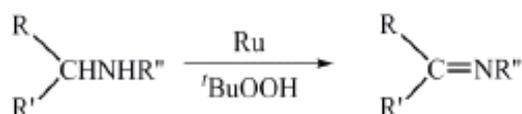
R'' = arilo

⁶⁵ a) S.I. Murahashi, T. Naota, and H. Taki, *J. Chem. Soc.*, 9 (1985) 613

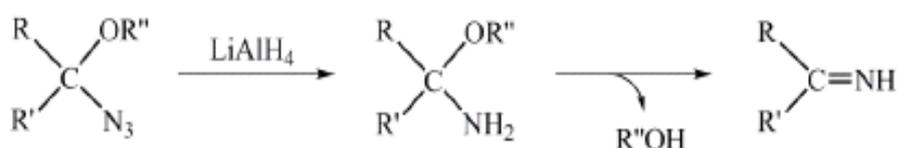
b) G. Chu and C. Li, *Org. Biomol. Chem.*, 8(20), (2010) 4716

c) Tesis Rosa E. Romero Alonso (2007)

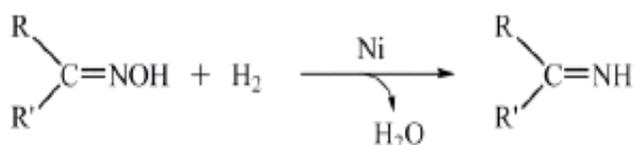
• Oxidación de aminas



• Reducción de alcóxiazidas



• Reducción de oximas

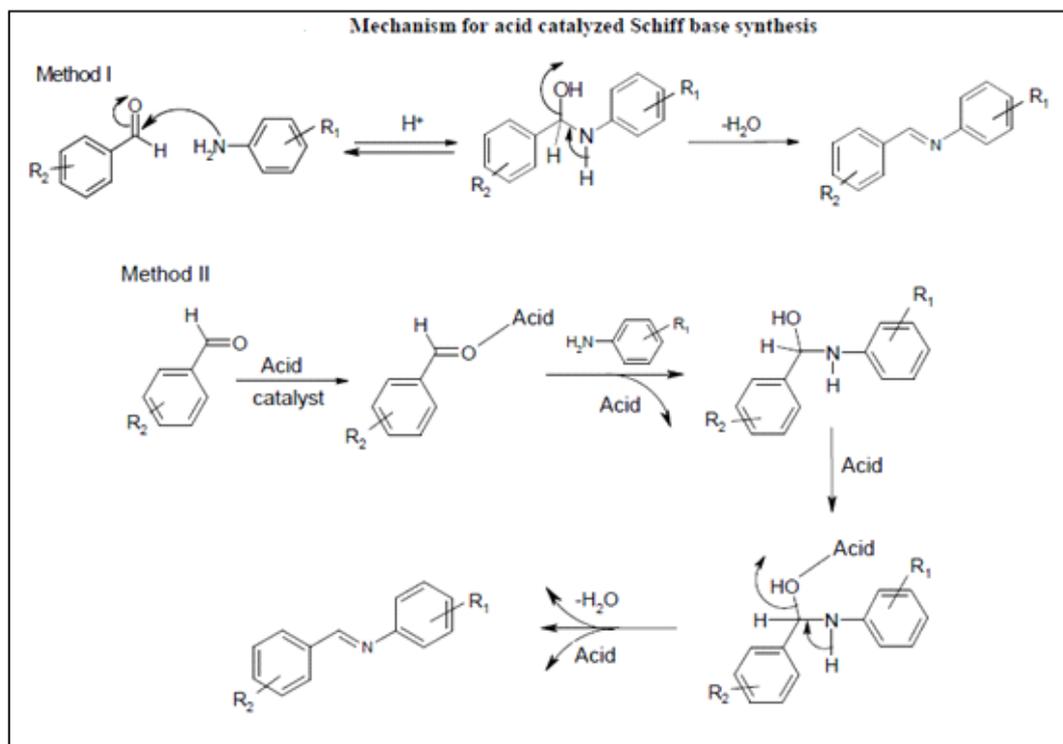


Esquema 1.23

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

Para superar las dificultades de la eliminación de agua, la alternativa II emplea un ácido de Lewis para acelerar el ataque nucleófilo de la imina⁶⁶.

⁶⁶ S. Patil, S. D. Jadhav, U. P. Patil, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2012, 4 (2):1074-1078



Esquema 1.24

Las bases de Schiff derivadas de aminas y aldehídos aromáticos son muy importantes debido a sus aplicaciones en numerosos campos: biológico⁶⁷, inorgánico y en química analítica, componentes versátiles en adición nucleófila con reactivos organometálicos y en reacciones de ciclo adición.

La química del doble enlace C=N juega un papel vital en el progreso de la ciencia química⁶⁸.

La presencia de un par de electrones en un orbital híbrido sp² del átomo de nitrógeno en el grupo azometino le confiere una excelente habilidad quelatante a estos compuestos, sobre todo cuando son utilizados en combinación con uno o más átomos dadores cerca del citado grupo azometino. La combinación de este hecho con su sencilla preparación y ha convertido a estos compuestos en ligandos de notable interés en la química de coordinación. Sus complejos metálicos han sido objeto de estudio en numerosos artículos y revistas, la mayoría de ellos centrados en la actividad catalítica de los complejos de bases de Schiff en numerosas reacciones homogéneas y heterogéneas⁶⁹. Además forman complejos estables con la mayoría de metales de transición exhibiendo diferentes modos de coordinación y funcionalidades⁷⁰.

⁶⁷ A. Prakash, D. Adhikari, *International Journal of ChemTech Research*, 3,4 (2011) 1891-1896, Dr N. Kumar, P. Sharma, A. pareek, *International Journal of Applied Research & Studie*,2 (2013) 1

⁶⁸ D. Shrikrishna, V. Dinesh, A. Satish , P. Rajendra, *Int. J. Chem. Sci.*: 10(4), (2012) 1837-1843

⁶⁹ Tesis V Arun, Dr. M. Yusuff (2009)

⁷⁰ M. D. Santana, R. García, G. García, G. Sánchez , J. García ,J. Pérez , L. García , J. L. Serrano, *Inorg. Chim.Acta* ,378 (2011) 49-55

1.5.OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

De acuerdo con los antecedentes mencionados anteriormente, nos propusimos los siguientes objetivos:

- ✓ Uso de bases de datos que suministra el ISI web of Knowledge (Institute for Scientific Information) para obtener información acerca de las propiedades y/o preparación de los distintos ligandos y complejos a obtener en el laboratorio. Lo combinaremos con manejos de editoriales científicas, como Scencedirect o Wiley, que ofrecen artículos en revistas, capítulos de libros científicos y colecciones de recursos online.
- ✓ Aprender el manejo de otras bases de datos como el CSD (Cambridge Crystallographic Database) para saber o no la existencia de compuestos similares en bases cristalográficas.
- ✓ Aprender a manejar los equipos y las técnicas habituales en un laboratorio de síntesis como recristalización, filtración, concentración, evaporación y filtración a vacío.
- ✓ Preparación de nuevos ligandos bases de Schiff derivados de la condensación del ácido sulfanílico (sal sódica) con aldehidos.
- ✓ Preparación de nuevos compuestos organometálicos de paladio(II) con bases de Schiff tipo imina que contengan grupos sulfonato y que sean potencialmente solubles en agua.
- ✓ Utilización de técnicas analíticas para caracterizar cada compuesto: Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia de masas (disponibles en la U.P.C.T y en la U.M).
- ✓ Estudio estructural, por difracción de rayos X de monocristal, de algunos de los complejos preparados.
- ✓ Aplicación catalítica de los nuevos paladacilos en reacciones de Suzuki en agua.

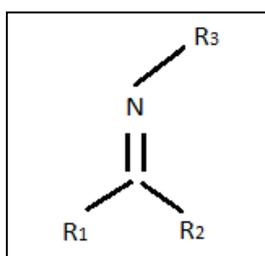
CAPÍTULO 2:

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

CAPÍTULO 2

2.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS INICIALES

Las bases de Schiff que hemos obtenido contienen un enlace doble carbono-nitrógeno, con el átomo de nitrógeno conectado a un grupo arilo, y responden a la fórmula clásica más 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.



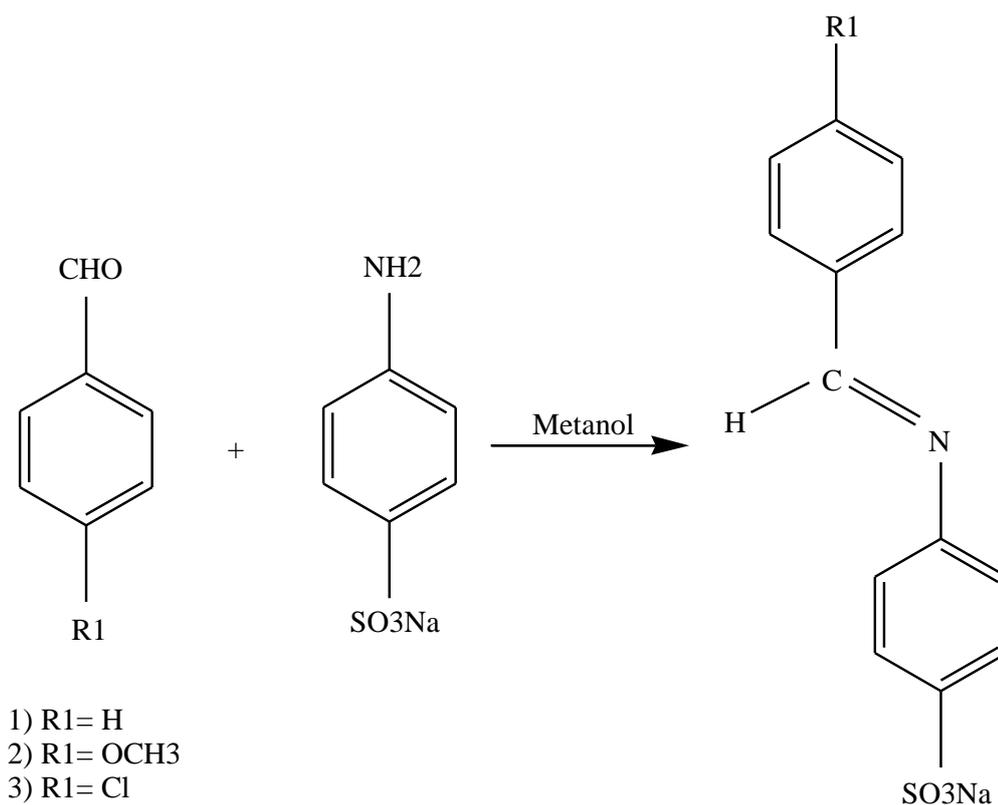
Esquema 2.1

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.

En nuestro caso los ligandos iniciales tendrán presencia de un grupo sulfonato favoreciendo la solubilidad en agua de los complejos organometálicos. Estos podrían utilizarse con éxito como catalizadores activos y reciclables para reacciones Suzuki en disolventes acuosos.⁷¹

Para empezar 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:

⁷¹ J.Zhou, X. Li, H.Sun, J.Organomet. Chem. 695 (2010) 297-393



Esquema 2.2

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

N-Benciliden-(p-sulfonato anilina): R₁=H; R₂= SO₃Na

N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina): R₁= OCH₃; R₂= SO₃Na

N-(4-Clorobenciliden)-(p-sulfonato anilina): R₁= Cl; R₂= SO₃Na

2.1.1 OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF

La preparación de este tipo de ligandos era totalmente nueva en el grupo de investigación, y hemos podido comprobar que la propiedad deseada de una buena solubilidad en agua afecta enormemente a las rutas sintéticas y la caracterización de los compuestos en comparación con la experiencia adquirida con bases de Schiff convencionales. Con el fin de optimizar la ruta de síntesis de nuestros ligandos iniciales, tuvimos que hacer frente a numerosas dificultades que afectaron a la propia síntesis y a la posterior caracterización de nuestros compuestos. A continuación, se citaran las distintas experiencias realizadas con este fin.

En primer lugar, mezclábamos el ácido sulfanílico con metanol y cuando le añadíamos la sosa se compeltaba la disolución. Tras 50 minutos agitando a una temperatura media de 70°C, la mezcla adquirió un color amarillo palo transparente (**foto 2.1**).Le añadíamos el aldehído y dejamos agitar la mezcla durante una hora. Se obtuvo una mezcla totalmente blanca y de aspecto pastoso (**foto 2.2**). Concentramos, filtramos y enjuagamos con metanol la disolución resultante. A continuación, el producto obtenido se sometió a un proceso de recristalización con metanol caliente. Vimos como el producto no se disolvía bien, así que fue lavado/recristalizado tras el cual lo metimos en un baño con hielo durante 1 hora. Por último, se filtro y se dejo secar, obteniendo unos sólidos estables de color blanco-grisáceo (**foto 2.3**).En el espectro de infrarrojo de estos compuestos (ejemplo en **Figura 2.1**)

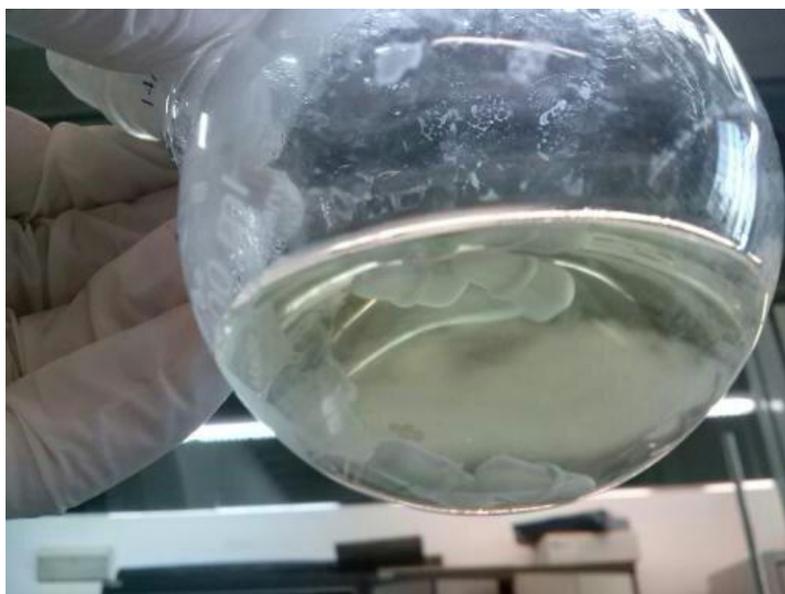


Foto 2.1. Mezcla ácido sulfanílico con metanol y NaOH.

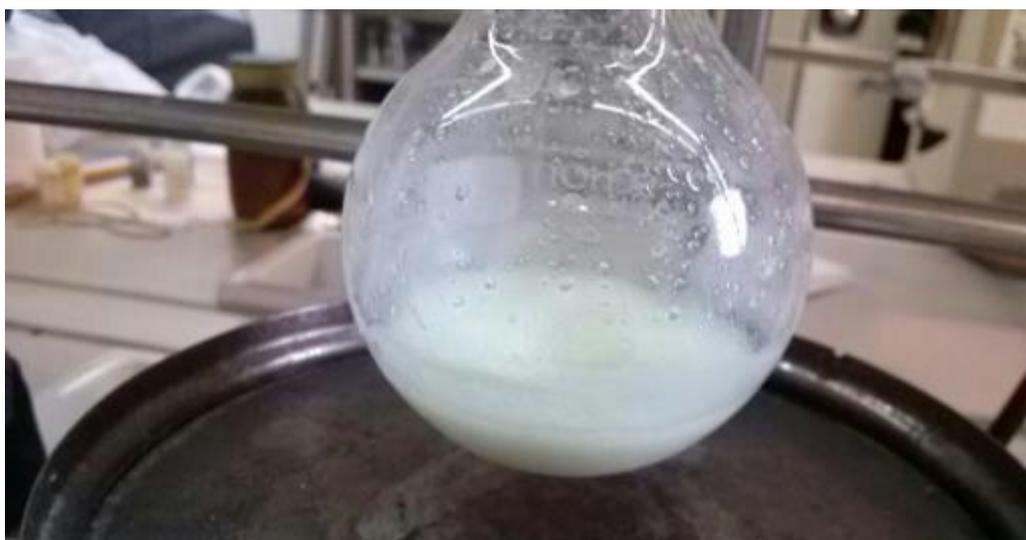


Foto 2.2. Mezcla tras añadirle el adhesivo.



Foto 2.3. Aspecto base de Schiff N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina).

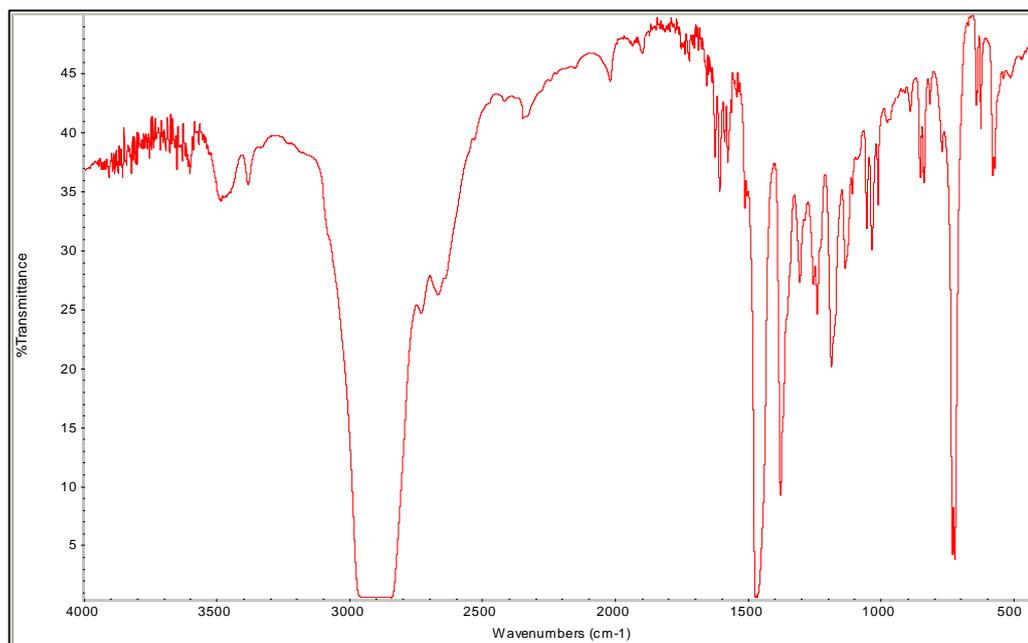


Figura 2.1. IR de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina).

Aparecen bandas intensas en 1610 y 1575 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 $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Además no observamos bandas de los grupos amino $\nu(\text{NH}_2)$ en 3300 cm^{-1} , (aunque sí por esa zona) ni del aldehído $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1700 cm^{-1} , lo que indicaría que no quedan compuestos de partida y se ha obtenido la base de Schiff. Otra característica a señalar son las bandas típicas de la sustitución aromática *en-para* en 1189 ; 1166 y 736 cm^{-1} .

Aunque según el IR del sólido obtenido la reacción podría haber transcurrido según lo esperado, obtuvimos el siguiente espectro de RMN:

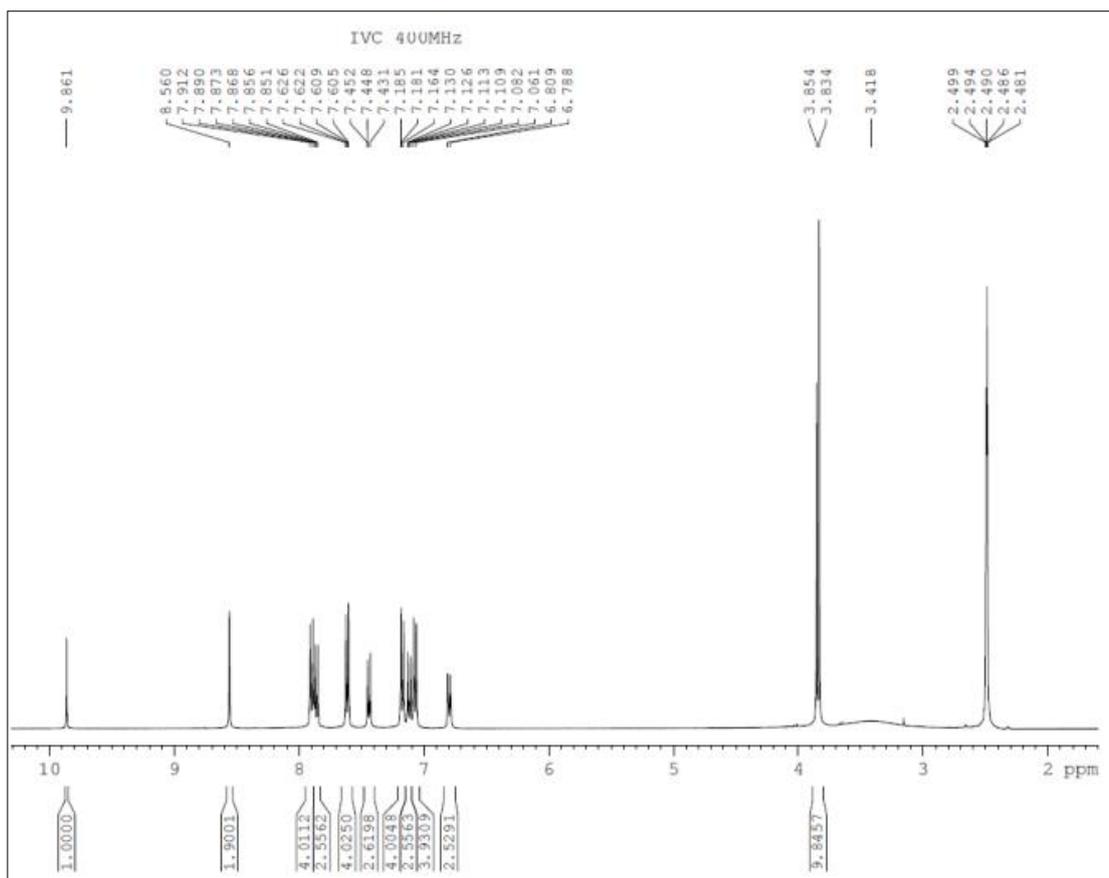


Figura 2.2. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina)en DMSO

En él observamos señales muy altas, atribuibles a aldehído libre -CHO (9,86) y grupo -OMe (3,85) además de duplicidad de señales en la zona aromática, que indicarían la presencia del compuesto imínico deseado (señal HC=N a 8,56 en el ejemplo) y otras señales atribuibles al aldehído y quizás al ácido sulfanílico libre, que se aprecian bien en la siguiente ampliación.

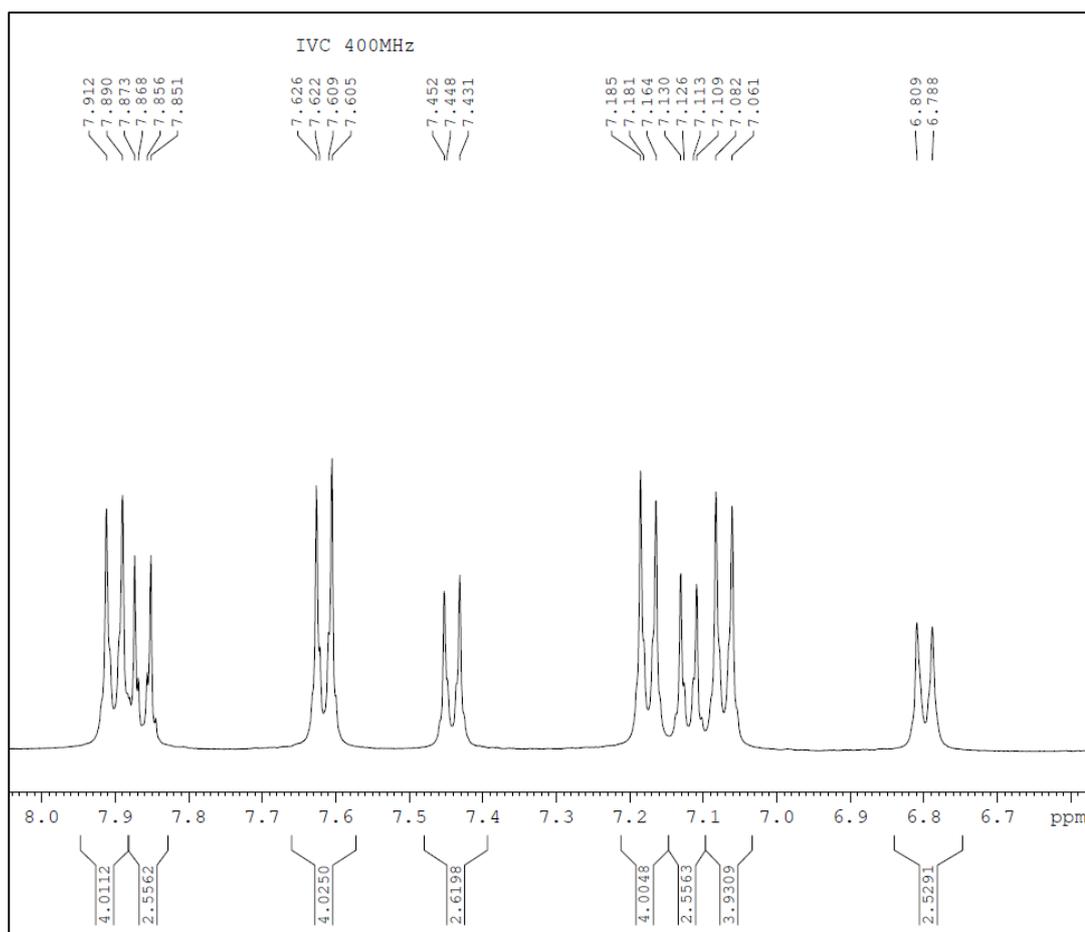


Figura 2.3. Ampliación Zona Aromática N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO.

Esto nos hizo pensar que la reacción no estaba siendo completa. Por tanto, dedujimos que si sobraba parte de aldehído podía deberse a varias razones: una que no estábamos utilizando suficiente ácido sulfanílico, porque éste estuviese contaminado o en mal estado; y otra que la propia sosa no estuviera cumpliendo su función de desprotonarlo.

Después de estas observaciones decidimos comparar el ácido sulfanílico que estábamos utilizando, de un bote muy antiguo, con uno recién comprado, y este fue el Infrarrojo que obtuvimos:

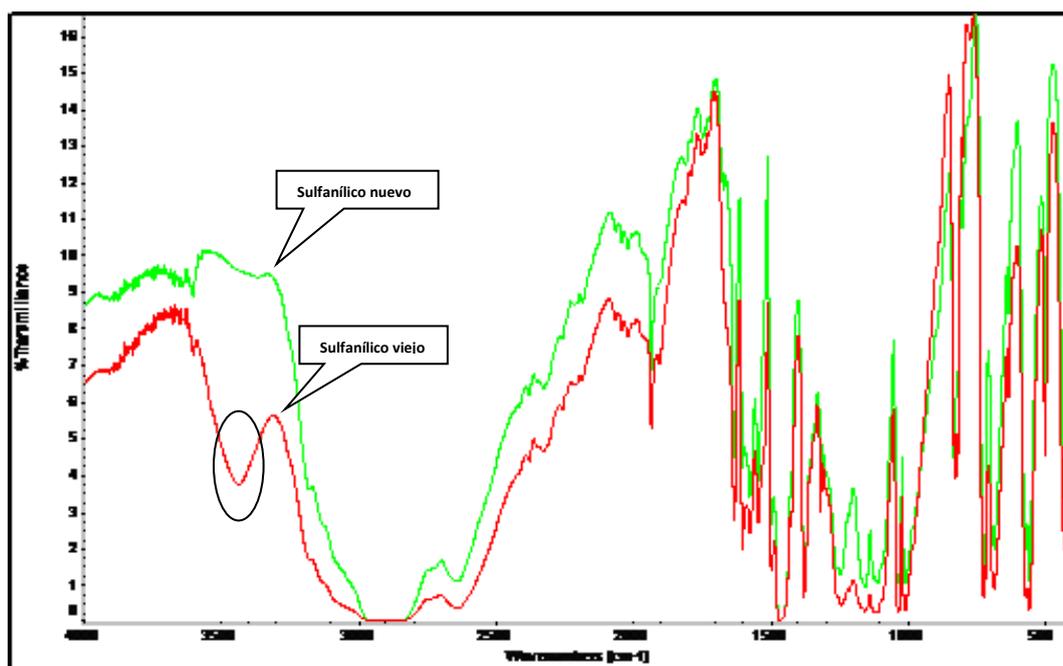


Figura 2.4.

Podemos ver como sí hay diferencias importantes, por tanto decidimos repetir las reacciones con este nuevo ácido, además de asegurar que la sosa no estaba carbonatada y se estaba utilizando en la cantidad requerida. Con estas nuevas condiciones obtuvimos el siguiente ejemplo de RMN, en el que no se aprecian grandes diferencias:

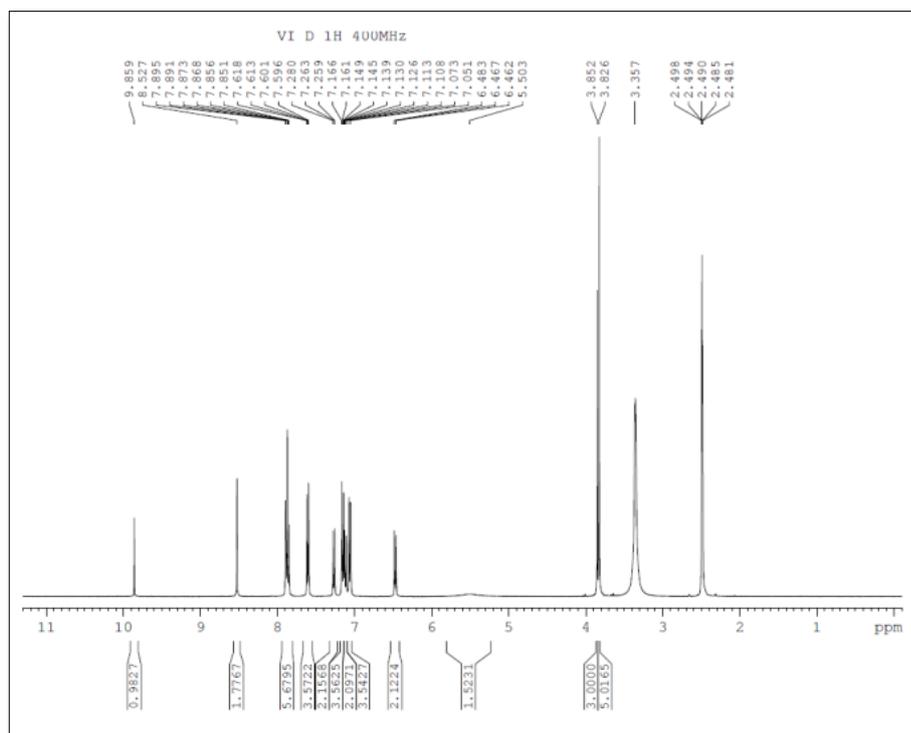


Figura 2.5. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO deuterado

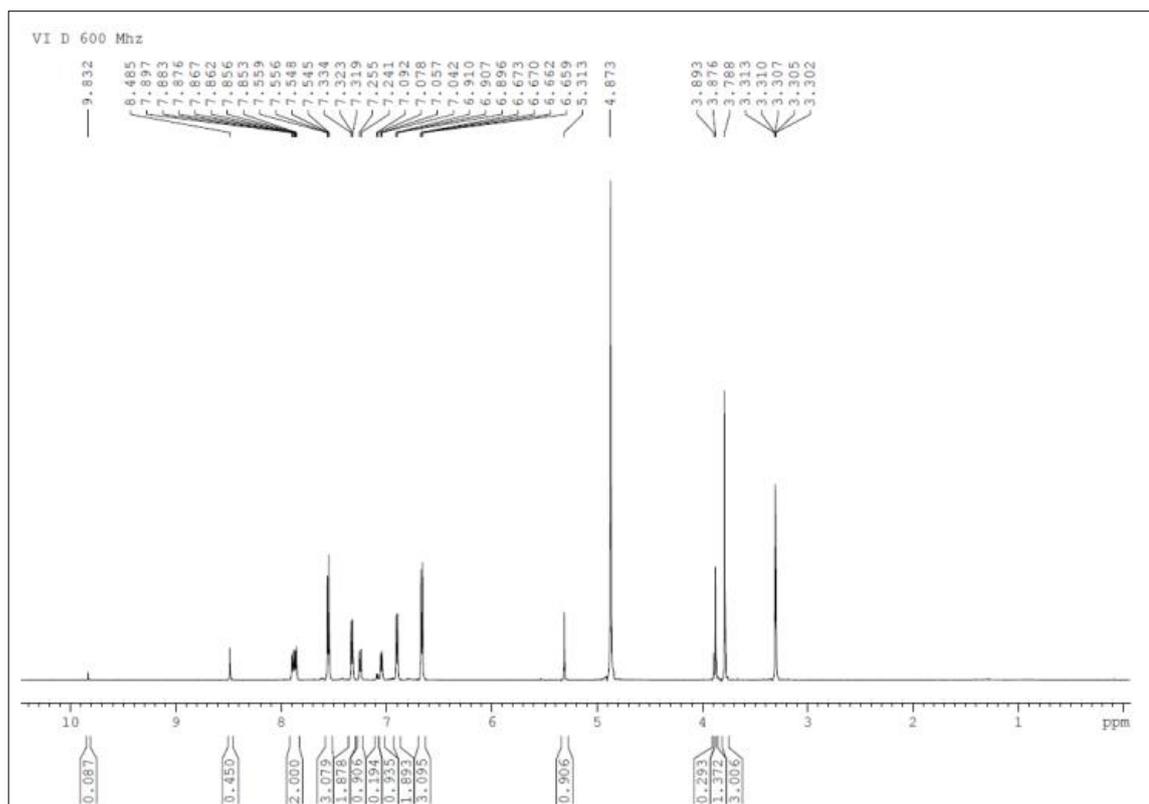


Figura 2.6. (4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina)en Metanol deuterado

En este espectro del mismo compuesto realizado en metanol deuterado vemos una importante variación en la relación de áreas de señales de aldehído/ base de Schiff, aunque se mantiene la presencia de una mezcla de productos en la que de nuevo habría señales de p-anisaldehído (integral 2 en aromáticos y 3 en alifáticos) y ácido sulfanílico libre (integral 3 en aromáticos). A partir de este momento comenzamos a contemplar otra explicación a éstos RMN, junto a la reacción incompleta: que el problema principal no estuviese en la síntesis del compuesto, sino en la interacción de este con los distintos disolventes deuterados utilizados, especialmente el DMSO, que disociase el compuesto preparado en sus constituyentes dando lugar a espectros RMN de aparente mezcla.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

A continuación se recogen los espectros de RMN del mismo compuesto en distintos disolventes, observándose notables variaciones:

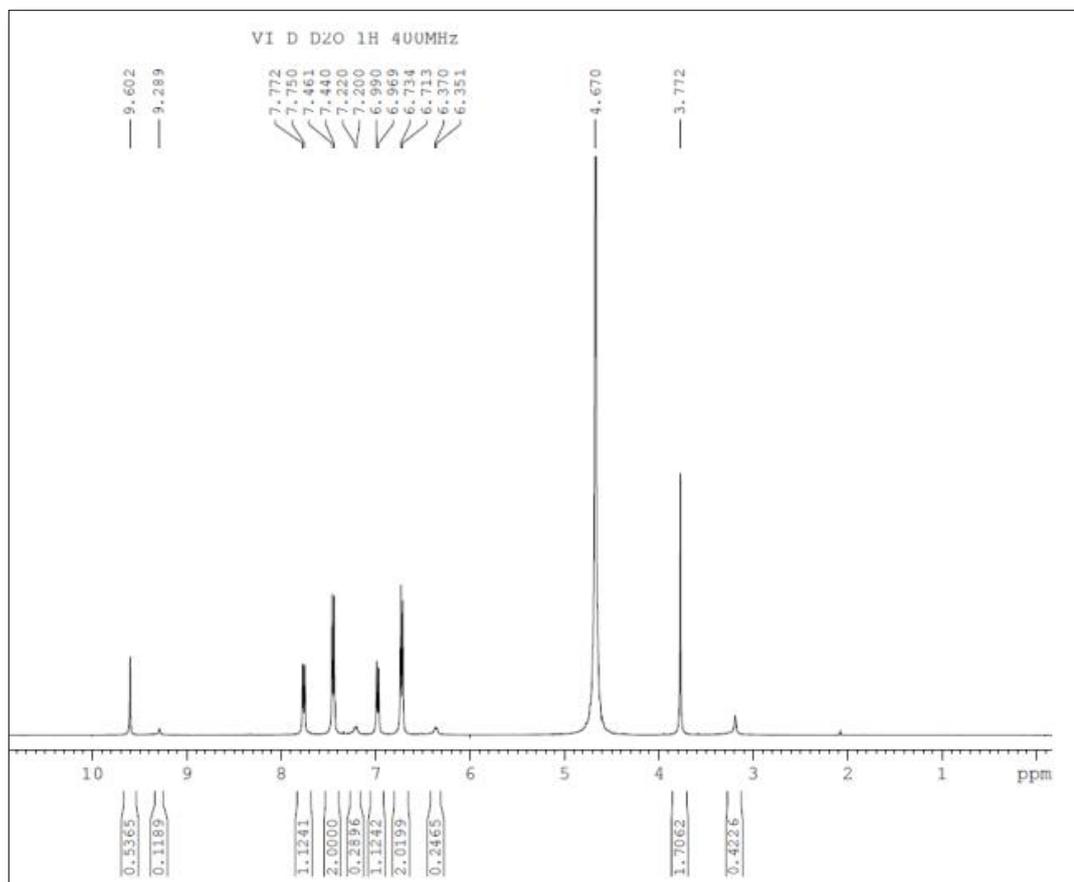


Figura 2.7. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en Agua deuterada.

Y posteriormente utilizamos el **cloroformo** como disolvente deuterado, en el que claramente se observa que solamente se disuelve el p-anisaldehído:

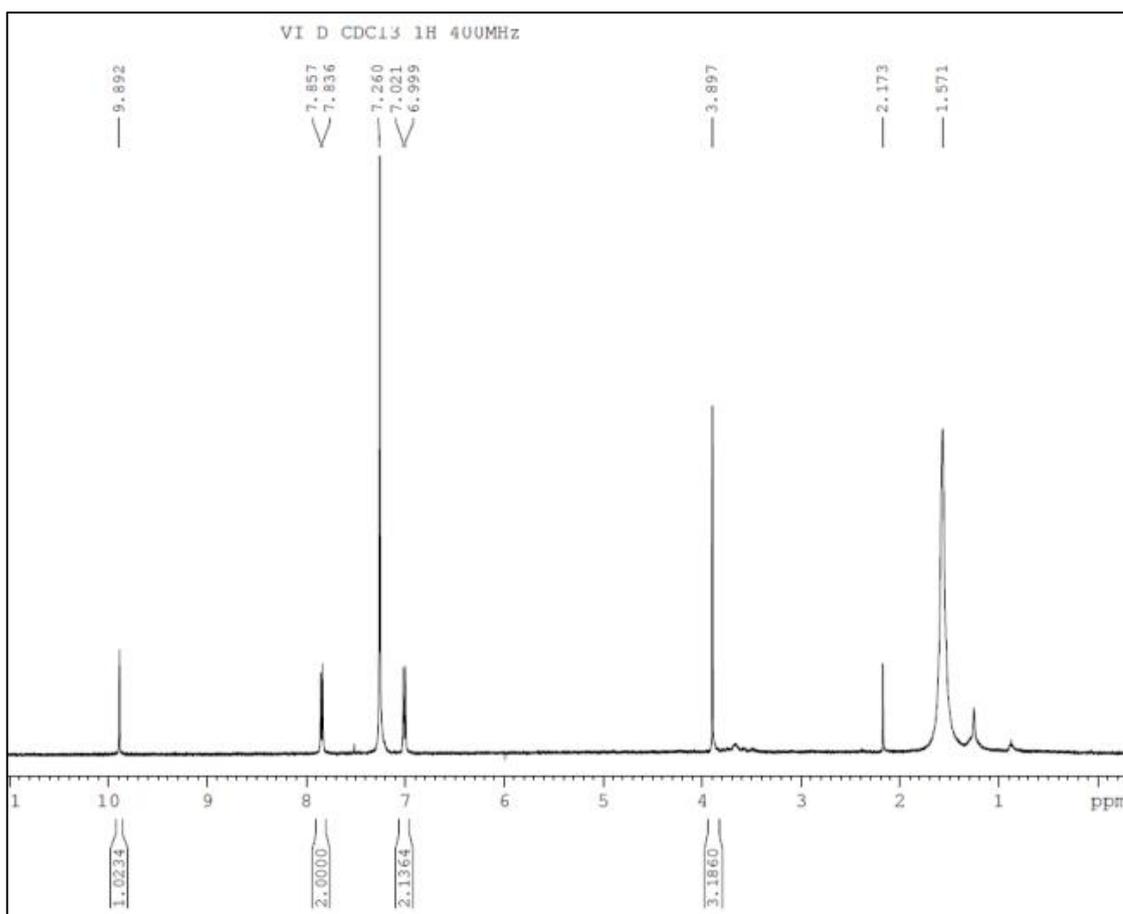


Figura 2.8. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en Cloroformo deuterado.

A continuación se combinan los espectros en DMSO y CDCl_3 del mismo compuesto, comprobándose que en este último sólo se disuelve el p-anisaldehído responsable de la señal a 9.89 ppm.

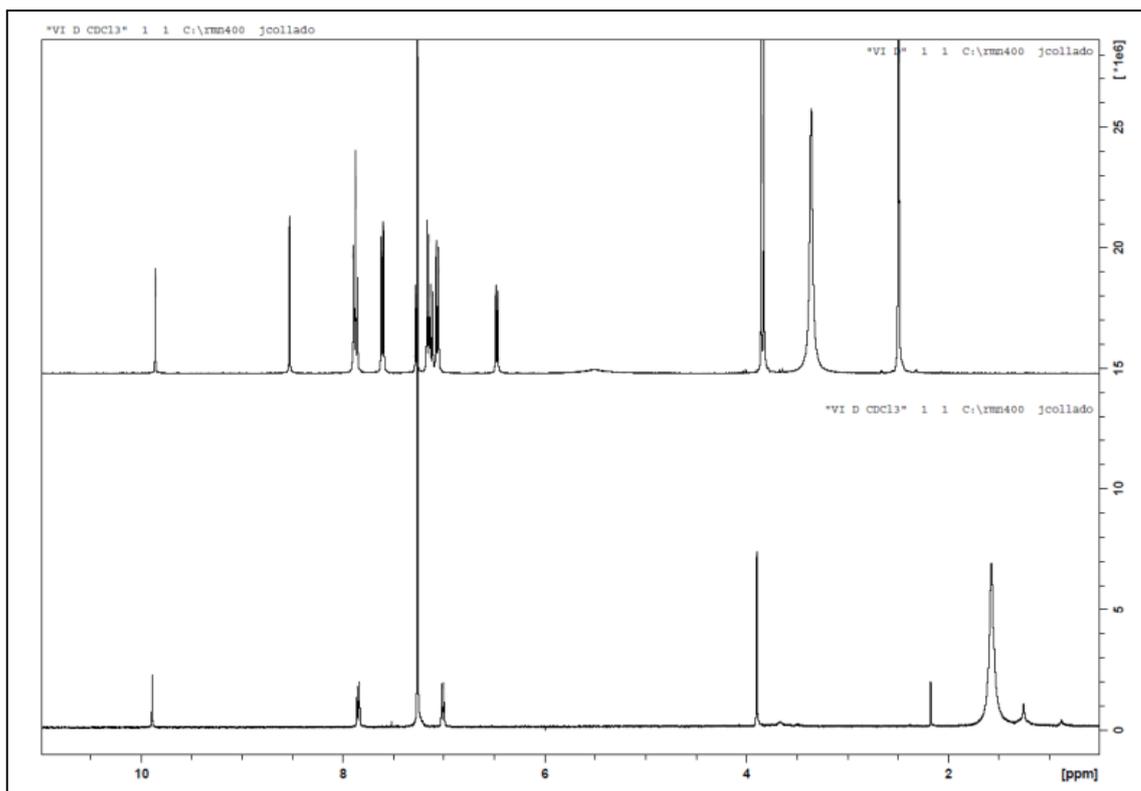


Figura 2.9. Zona Aromática N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO y CDCl₃

Aun así, y puesto que otra de las posibles causas de una aparente reacción incompleta podía ser el uso de menos sosa de la estequiométrica (por carbonatación o humedad), en otros ensayos utilizamos como alternativa KOH en exceso que no es tan higroscópico y no se carbonata con facilidad como el caso del NaOH. Al igual que la sosa la función del KOH es desprotonar el ácido sulfanílico para conseguir que reaccione con el aldehído. Se hicieron dos ensayos con este cambio de base, una preparando N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) (**Figura 2.10**) y otra N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) (**Figura 2.11**):

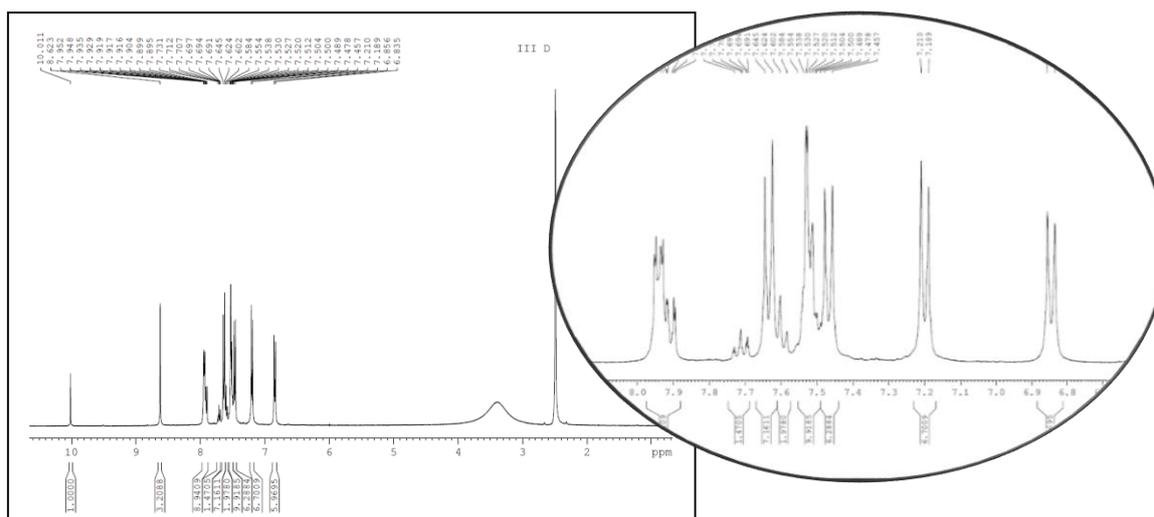


Figura 2.10. N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) en DMSO

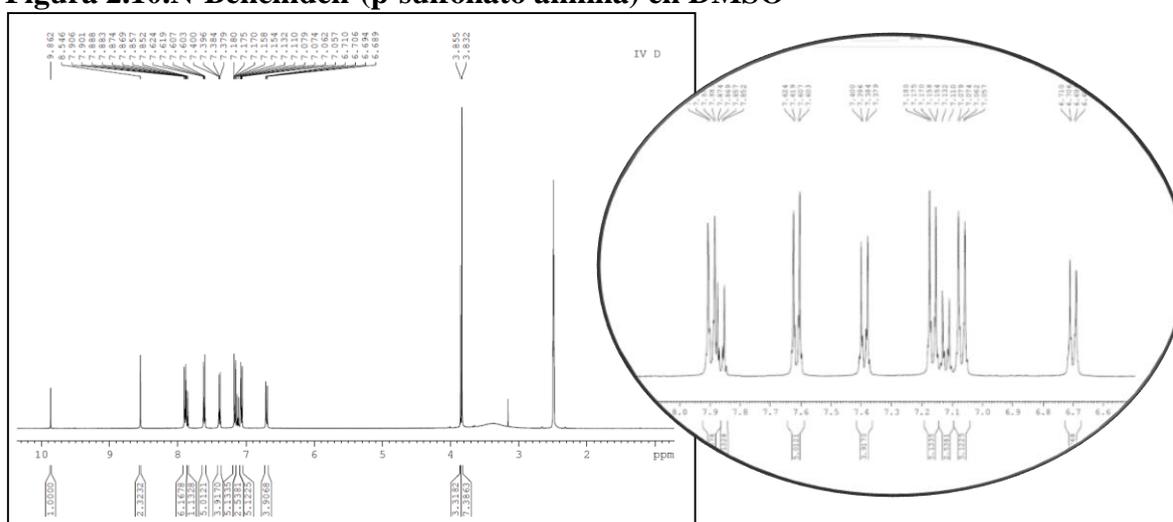


Figura 2.11. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO

De nuevo observamos que hay duplicidad de señales que aparecen en ambos espectros que siguen correspondiendo a los reactivos y productos, por tanto, vimos que utilizar el KOH no era la solución para una síntesis más limpia.

Llegados a este punto, y ante la aparente imposibilidad de obtener una reacción libre de los productos de partida, nos planteamos distintas posibilidades para purificar y aislar las bases de Schiff deseadas. Por ello, y tras varias pruebas de solubilidad realizadas (incluidos los RMN que se han mostrado arriba, donde se aprecia por ejemplo que en CDCl₃ sólo es soluble el p-anisaldehído), decidimos lavar el producto con el fin de obtener un producto lo más puro posible. En primer lugar lavamos con **etanol** con el fin de eliminar el ácido sulfanílico libre (aunque sólo e ligeramente soluble) y después lavamos con **cloroforno** caliente para eliminar el posible aldehído libre.

En este caso obtuvimos una sensible mejoría tras lavar según el método descrito y realizar el espectro de RMN en DMSO, aunque manteníamos la hipótesis de que el propio disolvente deuterado estuviese propiciando la disociación de la base de Schiff en sus constituyentes:

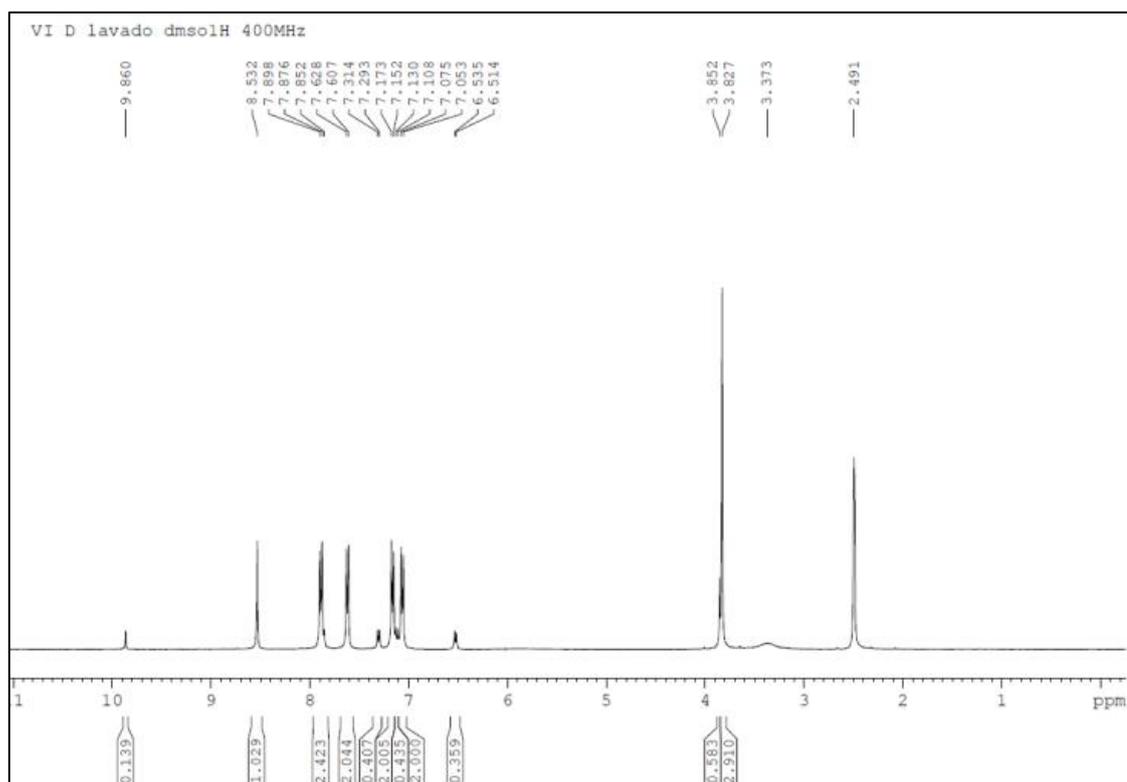


Figura 2.12. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO

También tuvimos en cuenta, después de ver que el disolvente utilizado podía disociar nuestro ligando, que el tiempo invertido en realizar el espectro de RMN podía ser una variable a considerar. En la siguiente figura se muestra la evolución en el tiempo de un espectro. En él se aprecia la variación en la integral de señales características como las cercanas a 10 y 4 ppm.

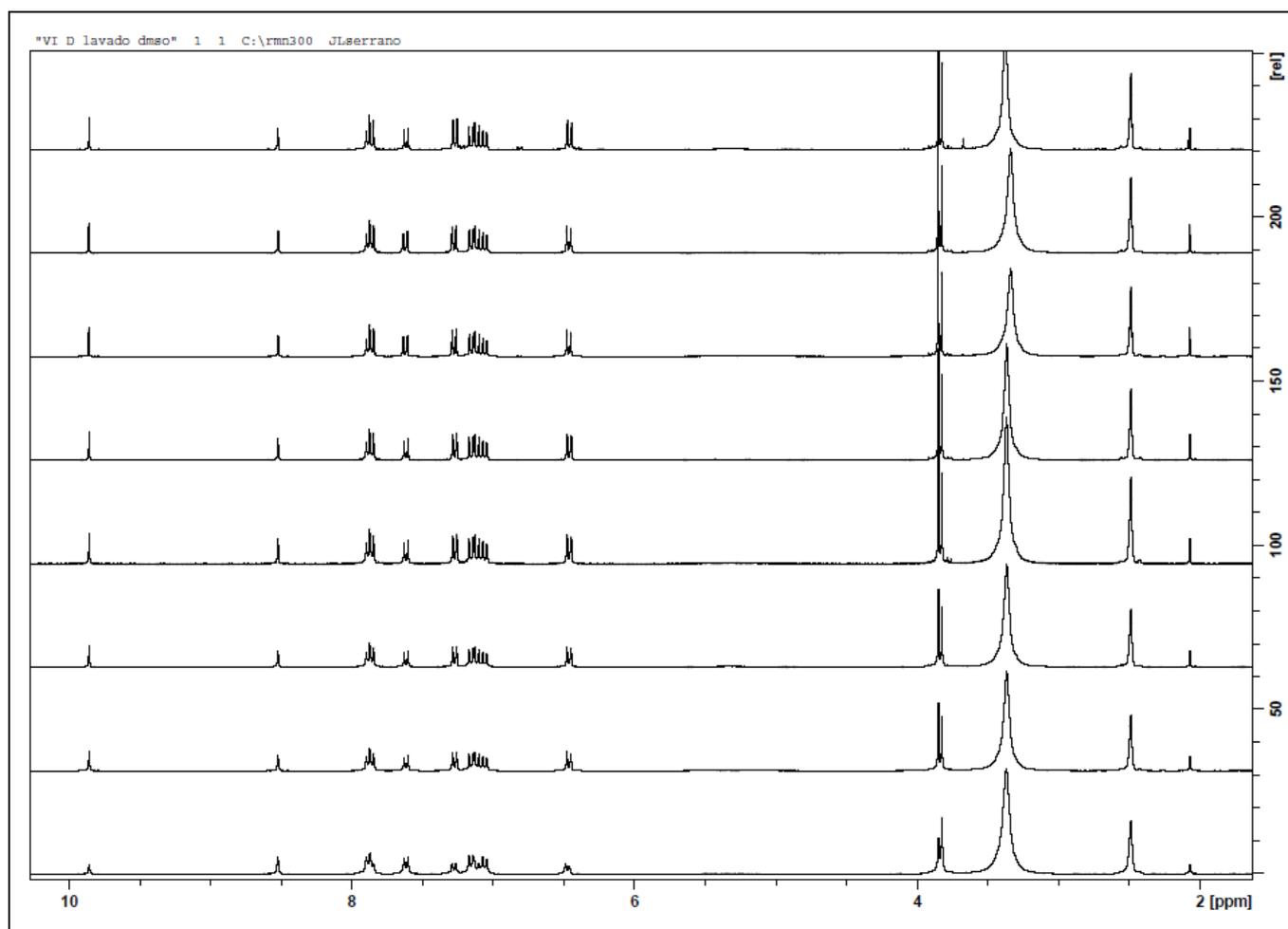


Figura 2.13. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO en el tiempo.

Tras la toma de muestras cada dos horas se observan que las señales de los reactivos crecían con el paso del tiempo. Y si estas señales estaban creciendo eran como consecuencia de que nuestro producto no era estable en el disolvente deuterado y lo que probablemente observamos es como va descomponiendo el producto en los compuestos de partida generando las señales de sulfanílico y el correspondiente aldehído. En la siguiente sucesión de espectros de RMN se aprecia con mayor claridad este efecto.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

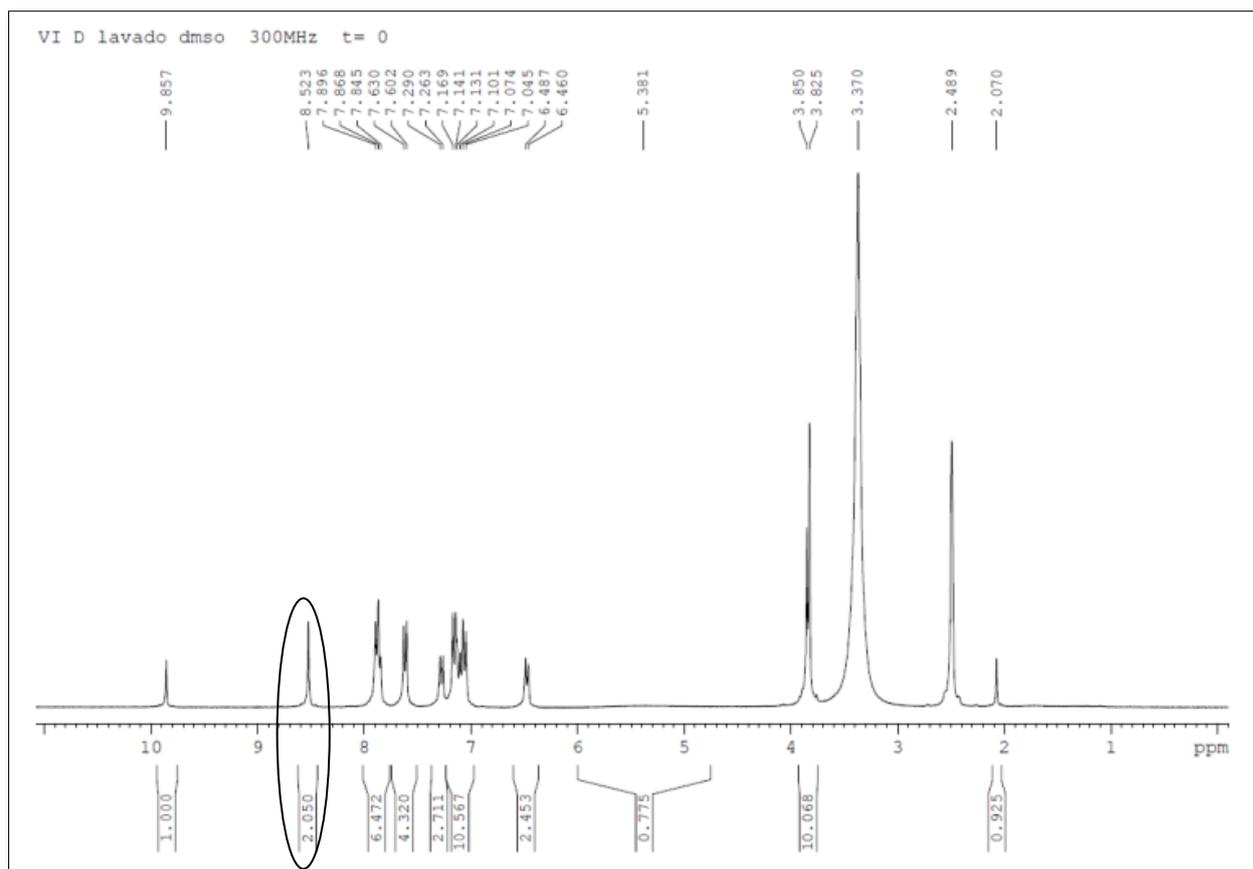


Figura 2.14. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO a tiempo 0.

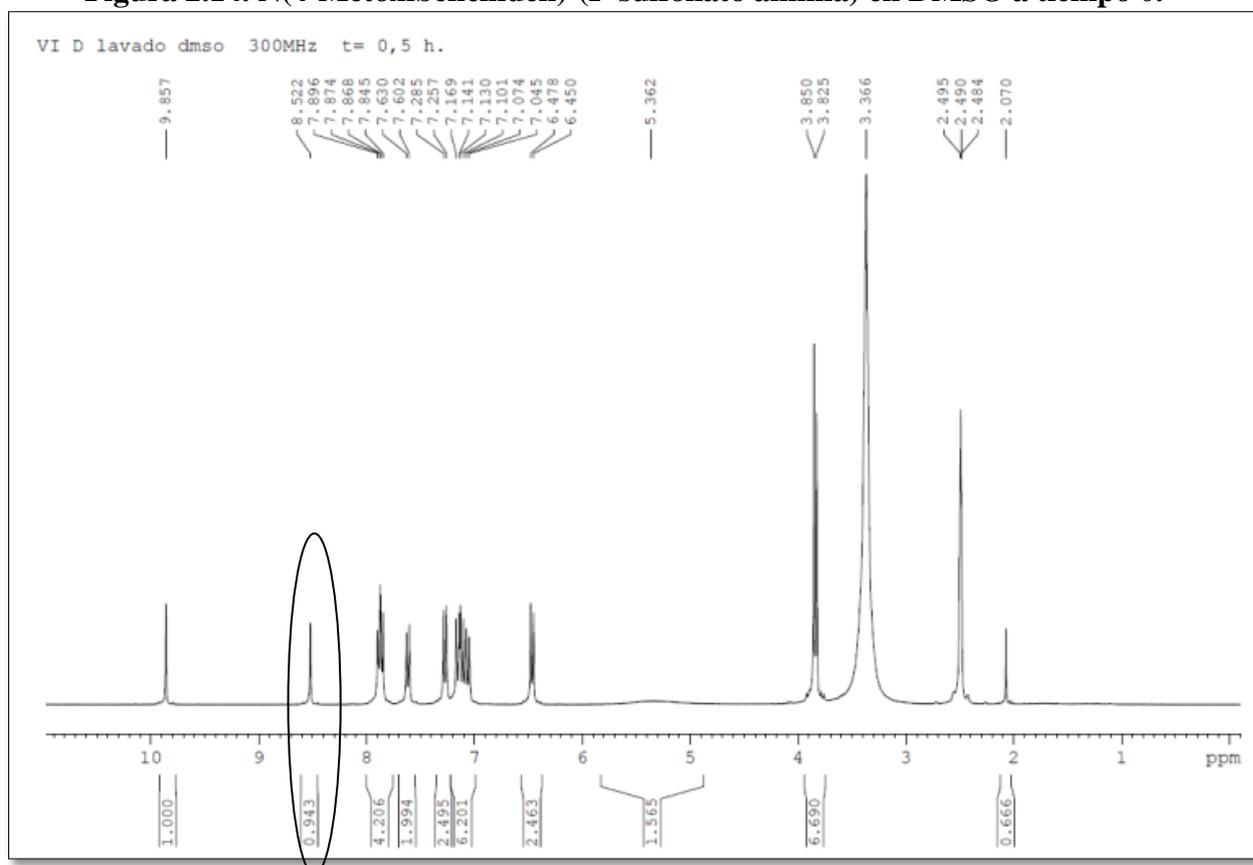


Figura 2.15. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO tras media hora.

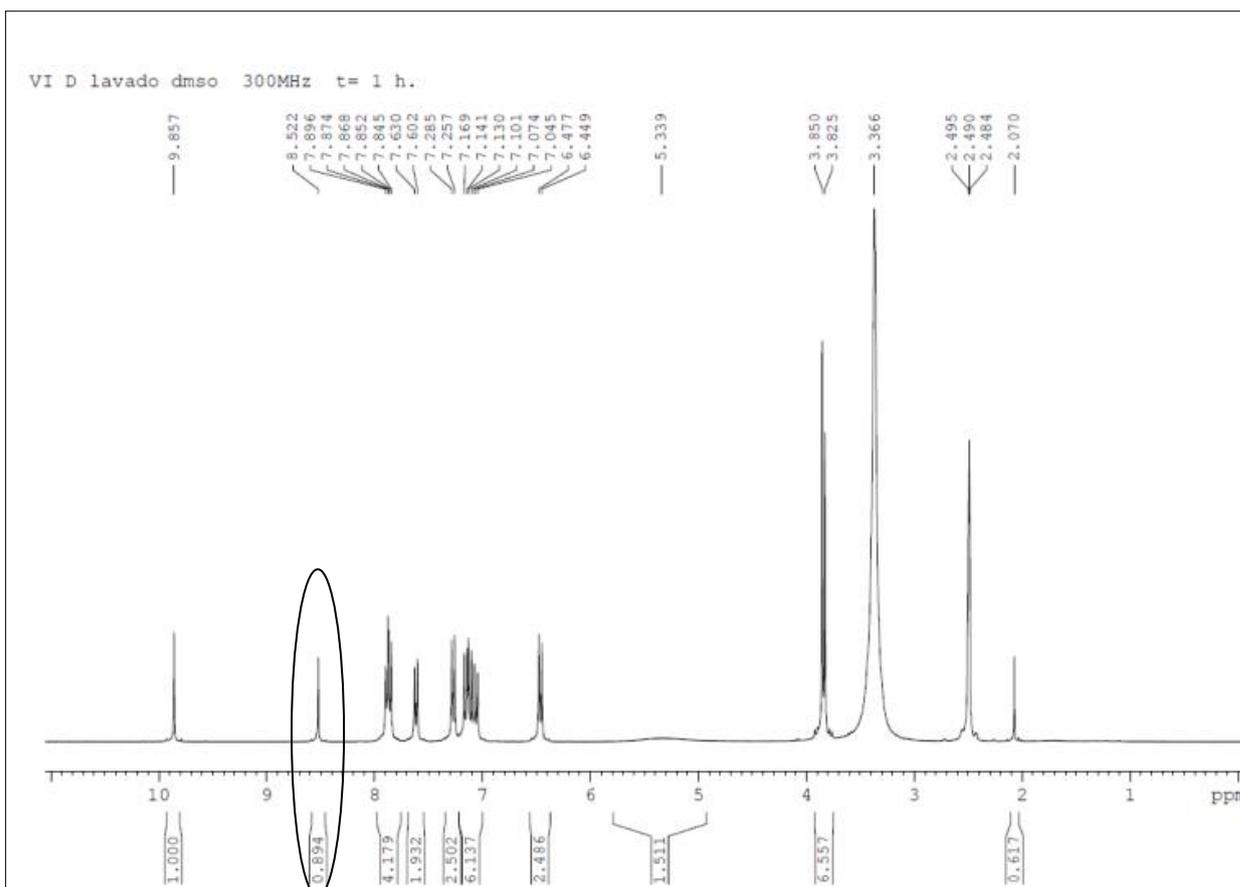


Figura 2.16. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO tras 1 hora.

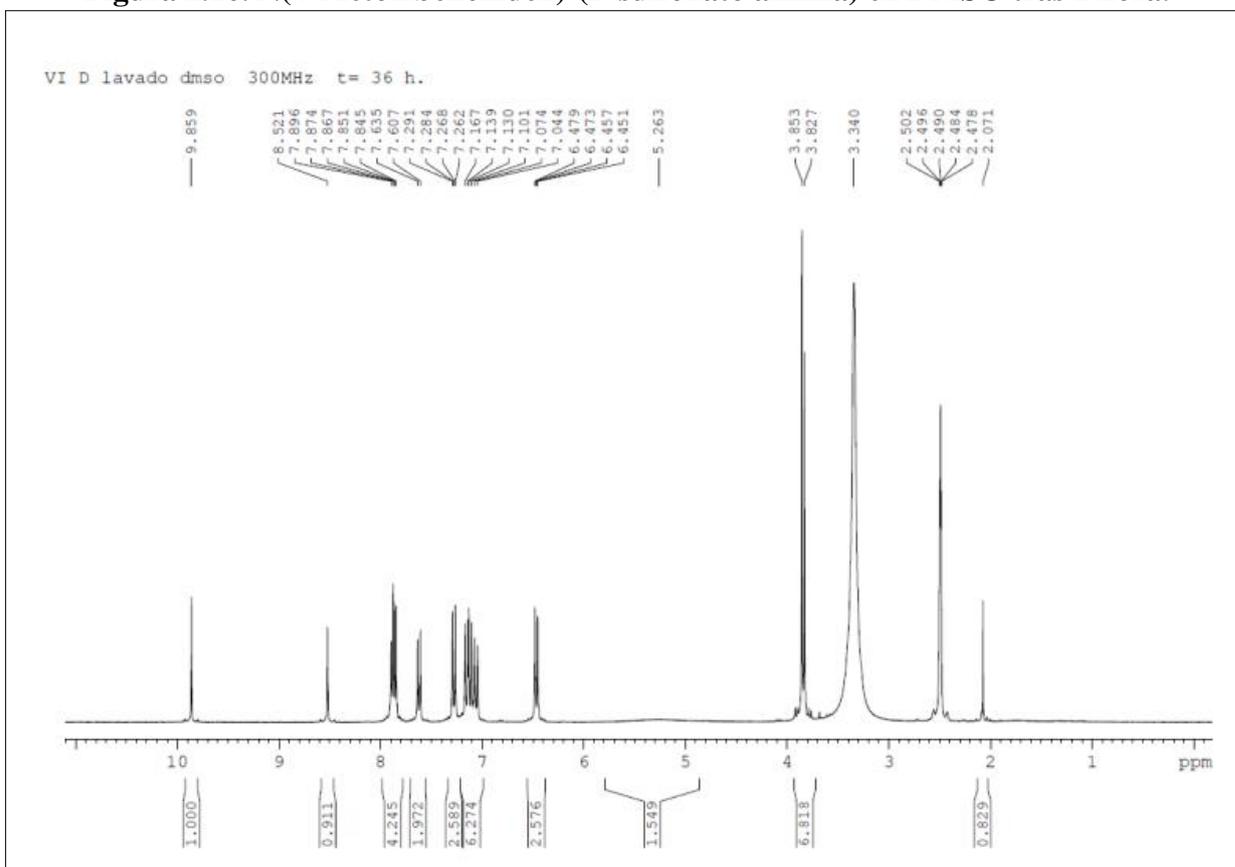


Figura 2.17. N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina) en DMSO tras 36 horas.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Con ello podemos concluir que una variable a considerar es el tiempo de medición transcurrido desde que se prepara la muestra para RMN, y que el disolvente estará afectando al producto preparado, teniendo el mismo efecto en el RMN observado que una reacción incompleta con exceso de reactivos. El **DMSO** deuterado disociaba la base de Schiff obtenida (probablemente más pura en sólido de lo que habíamos considerado inicialmente) dando lugar a la aparición de señales de sus dos constituyentes en el RMN.

No obstante, incorporamos en el protocolo sintético el lavado de las bases de Schiff con disolventes que solubilicen los reactivos para evitar una posible contaminación en el caso de una reacción incompleta.

2.1.1 CARACTERIZACIÓN DE N-BENCILIDEN-(P-SULFONATO ANILINA); N-(4-METOXIBENCILIDEN)-(P-SULFONATO ANILINA); N-(4-CLOROBENCILIDEN)-(P-SULFONATO ANILINA)

Una vez incorporado el uso de una sal sódica de ácido sulfanílico recién comprada, el uso de un NaOH no carbonatado o con excesiva agua y el lavado exhaustivo de los productos obtenidos con cloroformo y acetona, procedimos a la caracterización de los nuevos ligandos. Los espectros se realizaron en DMSO que proporcionaba los mejores resultados, siendo conscientes de que con el tiempo este disolvente provoca la disociación de las bases de Schiff. Las siguientes tablas muestran los datos más relevantes de la caracterización de estos compuestos por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.

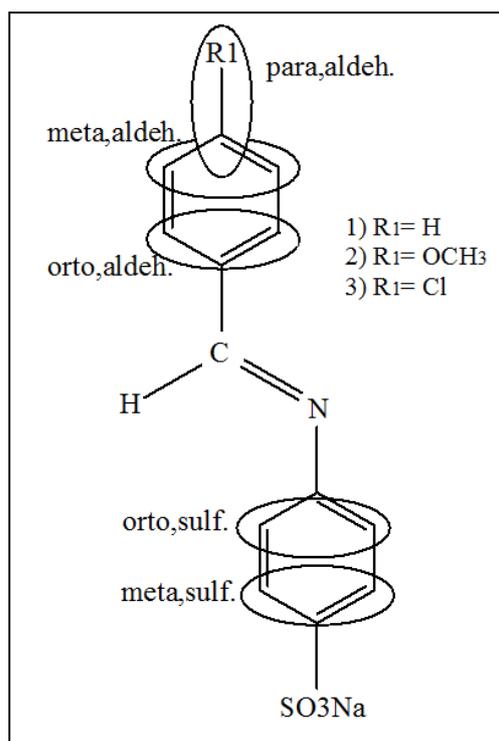
Datos de R.M.N.-¹H δ(SiMe₄) en DMSO de bases de Schiff	
Compuesto	¹H δ(SiMe₄)
N-Benciliden-(p-sulfonato anilina)	8,62 (s, 1H, N=CH) 7,94 (m, 2H, Ho-ald) 7,63 (d, 2H, Hm-sulf, J= 8,4 Hz) 7,52 (m, 3H, Hm,p-ald) 7,20 (d, 2H, Ho-sulf, J= 8,4 Hz)
N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina)	8,53 (s, 1H, N=CH) 7,88 (d, 2H, Ho-ald, J= 8,8 Hz) 7,61(d, 2H, Hm-sulf, J= 8,4 Hz) 7,16 (d, 2H, Ho-sulf, J= 8,4 Hz) 7,06 (d, 2H, Hm-ald, J= 8,8 Hz) 3,84 (m, 3H, CH ₃ O)
N-(4-Clorobenciliden)-(p-sulfonato anilina)	8,64 (s, 1H, N=CH) 7,95 (d, 2H, Ho-ald, J= 8,8 Hz) 7,63(d, 2H, Hm-sulf, J= 8,4 Hz) 7,58(d, 2H, Ho-ald, J= 8,8 Hz) 7,21(d, 2H, Ho-sulf, J= 8,4 Hz)

Tabla 2.1

Datos de R.M.N.-¹³C δ(SiMe₄) en DMSO bases de Schiff	
Compuesto	¹³C δ(SiMe₄)
N-Benciliden-(p-sulfonato anilina)	161,01 N=CH
	151,4 cuat
	145,97 cuat
	135,97 cuat
	131,58 C p-ald
	128,86 C m-sulf
	128,75 C o-sulf
	120,24 C o-ald
N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina)*	161,89 N=CH
	159,91 cuat
	153,57 cuat
	133,35 cuat
	130,26 cuat
	128,63 C m-sulf
	127,59 C o-sulf
	113,38 C m-ald
113,07 C o-ald	
N-(4-Clorobenciliden)-(p-sulfonato anilina)	159,78 N=CH
	151,03 cuat
	146,17 cuat
	136,11 cuat
	134,84 cuat
	130,36 C m-sulf
	128,99 C o-sulf
	120,31 C o-ald

Tabla 2.2

*Espectro realizado en Metanol Deuterado.



Esquema 2.3

Con respecto a los datos observados en el espectro de ¹H-RMN y ¹³C-RMN podemos afirmar que la reacción ha tenido lugar, ya que en el caso de ¹H-RMN en las tres bases de Schiff aparecen las señales correspondientes al enlace tipo imina CH= N entre 8-8,7 ppm. Para ¹³C-RMN la imina aparece entre los valores 159-162 ppm. El área bajo las señales integra correctamente por el número de hidrógenos que tienen las nuevas bases de Schiff. No se han recogido en la tabla los datos de las resonancias atribuibles a la disociación de la base de Schiff en ácido sulfanílico y el aldehído correspondiente, que aparecen en algunos espectros con una integral sensiblemente menor.

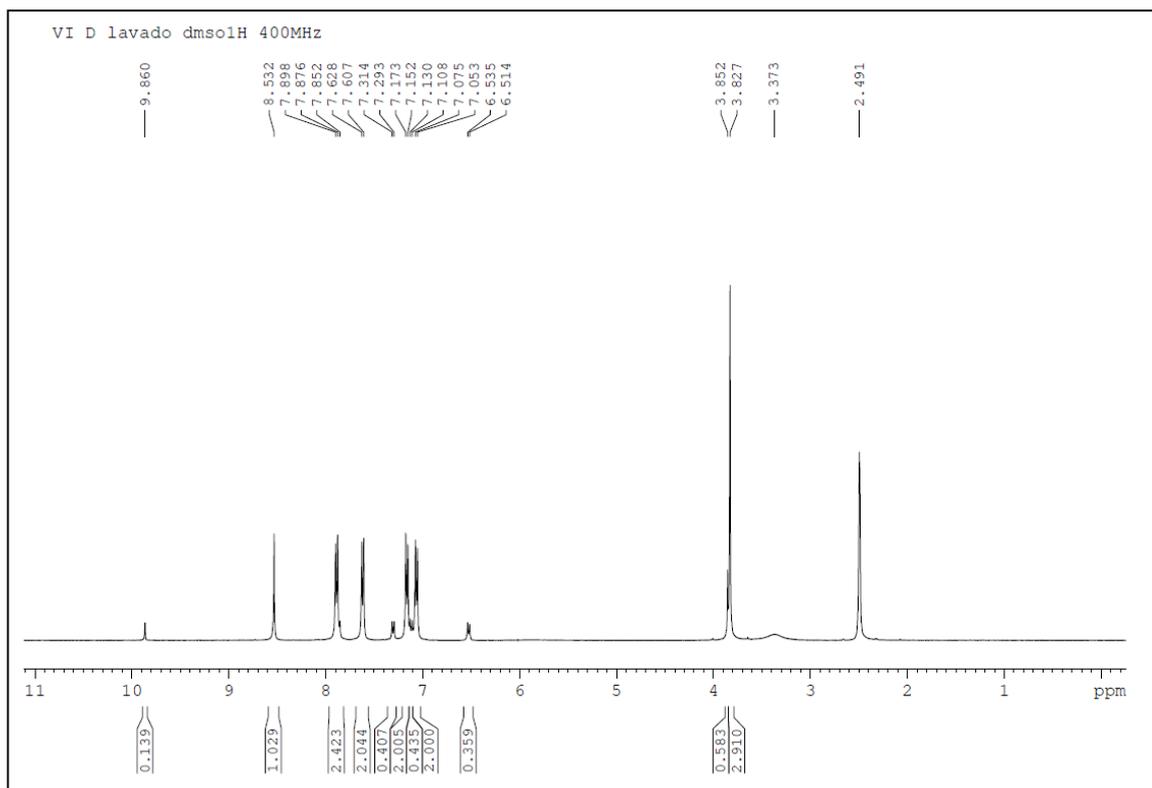
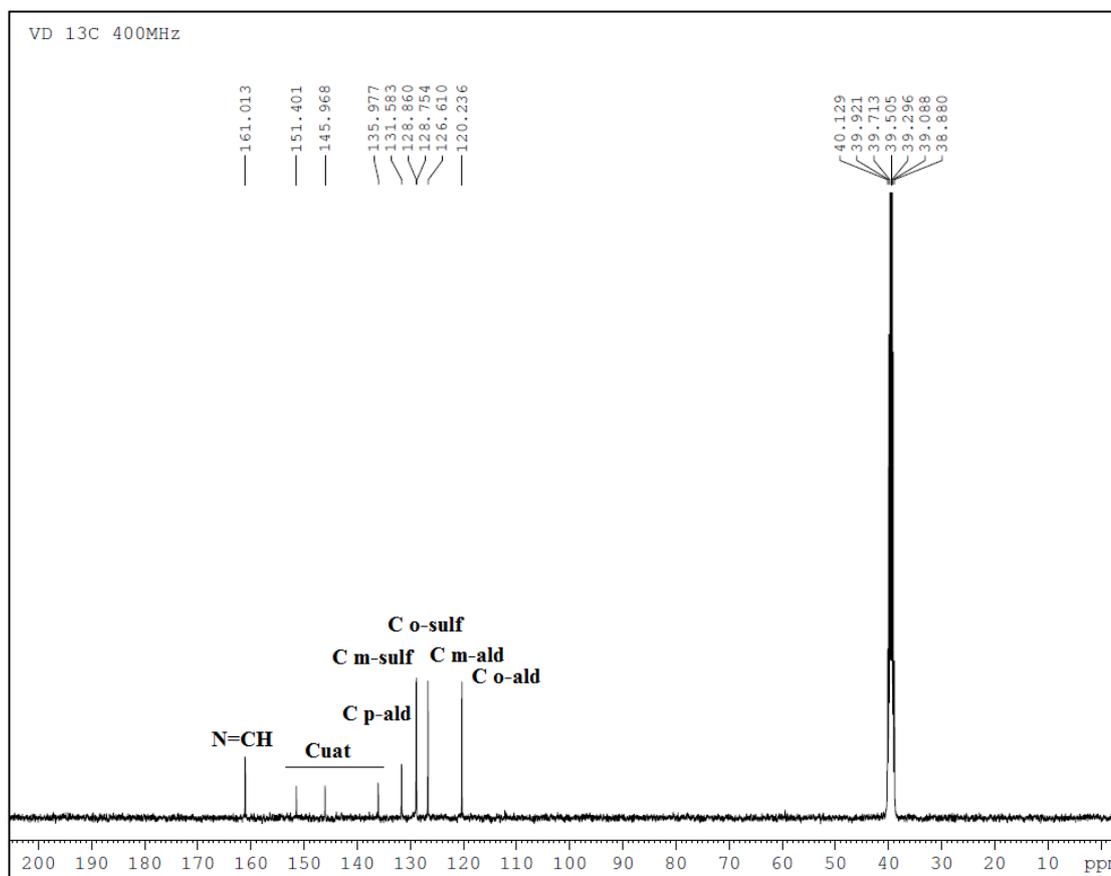


Figura 2.18. ^1H -RMN de N-(4-Metoxibenciliden) -(p-sulfonato anilina) en DMSO.



Espectro ^{13}C -RMN de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) en DMSO.

Datos de I.R. (cm⁻¹, Nújol) para vibraciones características de las bases de Schiff	
Compuesto	Vibraciones (cm⁻¹)
N-Benciliden-(p-sulfonato anilina)	1625 m; 1581 m; 1473 s; 1378 m; 1242 m; 1185 m; 1141; 1059 m; 849 m; 736 s; 723 s; 641 m; 574 m; 565 m
N-(4-Metoxibenciliden) - (p-sulfonato anilina)	1610 m; 1575 m; 1477 s; 1381 s; 1309 m; 1239 m; 1189 m; 1166 m; 1138 m; 1055 m; 1030 m; 853 m; 736 s; 628 m; 581m.
N-(4-Clorobenciliden) - (p-sulfonato anilina)	1625 m; 1584 m; 1375 s; 1220 m; 1185 m; 1128 m; 1100 m; 1040 m; 1011 m; 888 m; 843 m; 737 s; 688 m; 577 m; 561 m

Tabla 2.3

En el espectro de infrarrojo (Figura 2.3) aparecen bandas intensas en 1610 y 1575 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 1700cm⁻¹, lo que indica que no quedan compuestos de partida y se ha obtenido la base de Schiff. Otra característica a señalar son las bandas típicas de la sustitución *-para* en 1189; 1166 y 736 cm⁻¹ de aquellos ligandos con anillos sustituidos en posición *-para*.

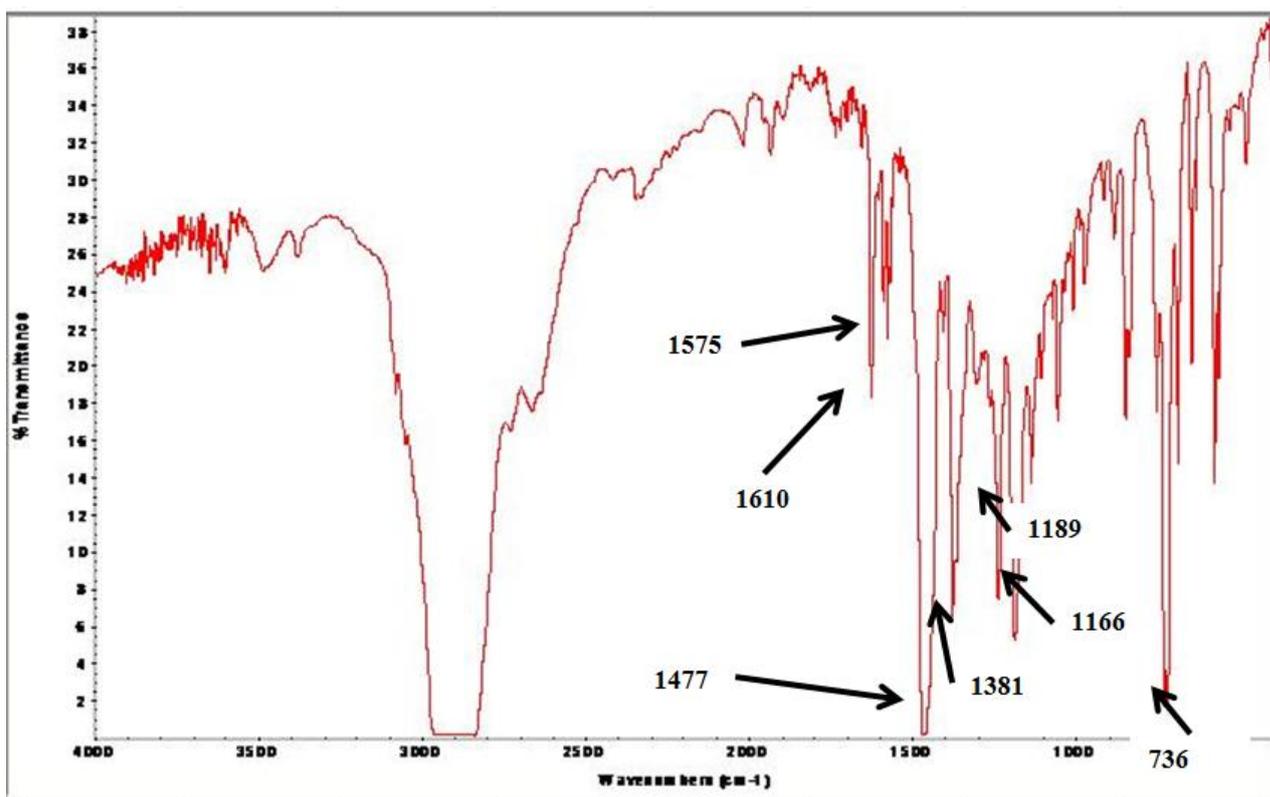


Figura 2.20. IR de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina).

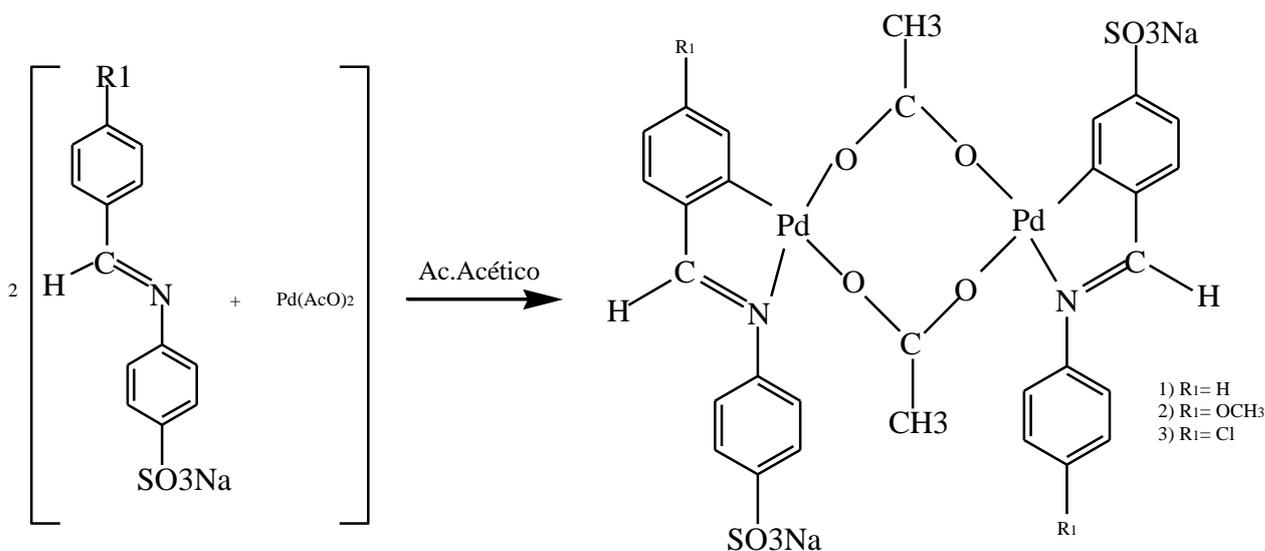
. SINTESIS DE COMPLEJOS PRECURSORES DE PALADIO

Los productos obtenidos tras hacer reaccionar las bases iniciales con acetato de paladio (II) son:

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

Como se ha comentado en el capítulo anterior, 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 una gran variedad de nuevos compuestos.

En nuestro caso, conseguimos unos buenos rendimientos en el caso de los tres complejos, entre el 70-95% (este último caso corresponde $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$). Las reacciones se llevan a cabo en ácido acético glacial, manteniéndolas en un baño de aceite entre 250-350°C durante 2h.



A continuación se expondrán los distintos experimentos que se llevaron a cabo hasta optimizar el procedimiento sintético.

2.1.1 OPTIMIZACION DE LA SÍNTESIS DE NUEVOS PALADACICLOS CON PUENTES DE ACETATO

En primer lugar, a una disolución caliente de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en **Ácido Acético**, le añadimos la base de Schiff **N-Benciliden-(p-sulfonato anilina)**, formándose una mezcla oscura de color rojiza. Manteniendo la reacción bajo unas condiciones de 100°C de temperatura media, agitación constante y a reflujo durante 3 horas se obtuvo una disolución más anaranjada y con una suspensión. Tras el tiempo de reflujo vimos un precipitado naranja de una textura espesa, que filtramos y lavamos con etanol y acetona para purificar. Finalmente, dejamos secar obteniendo un nuevo compuesto **muy soluble** en agua y **poco soluble** en acetona o diclorometano.

A continuación, se muestra el espectro de IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$, en el que aparecen las bandas características de un acetato puente en la zona de carbonilo, las bandas de sustitución para- y del grupo imina. Este espectro es muy parecido al de otros preparados en el grupo conteniendo ligandos imina como la bencilidenanilina y por tanto hace suponer que la reacción ha transcurrido como se esperaba.

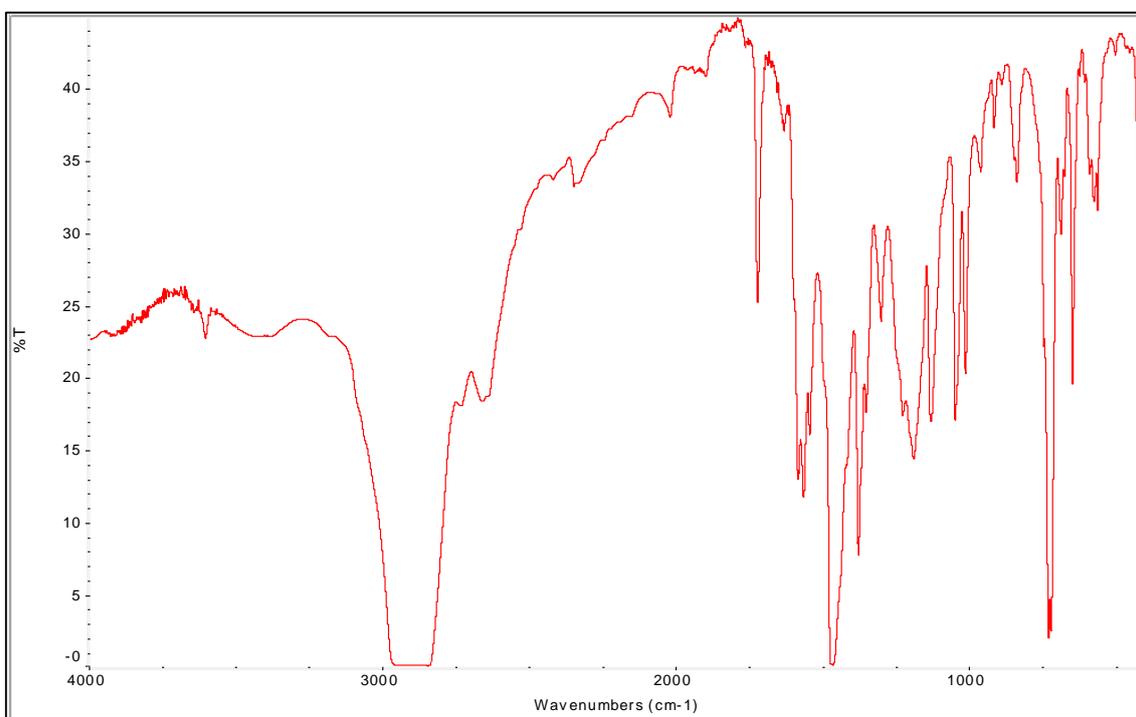


Figura 2.21. IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$

El espectro de RMN de este nuevo producto se realizó en **Agua deuterada** como se recoge en la figura siguiente:

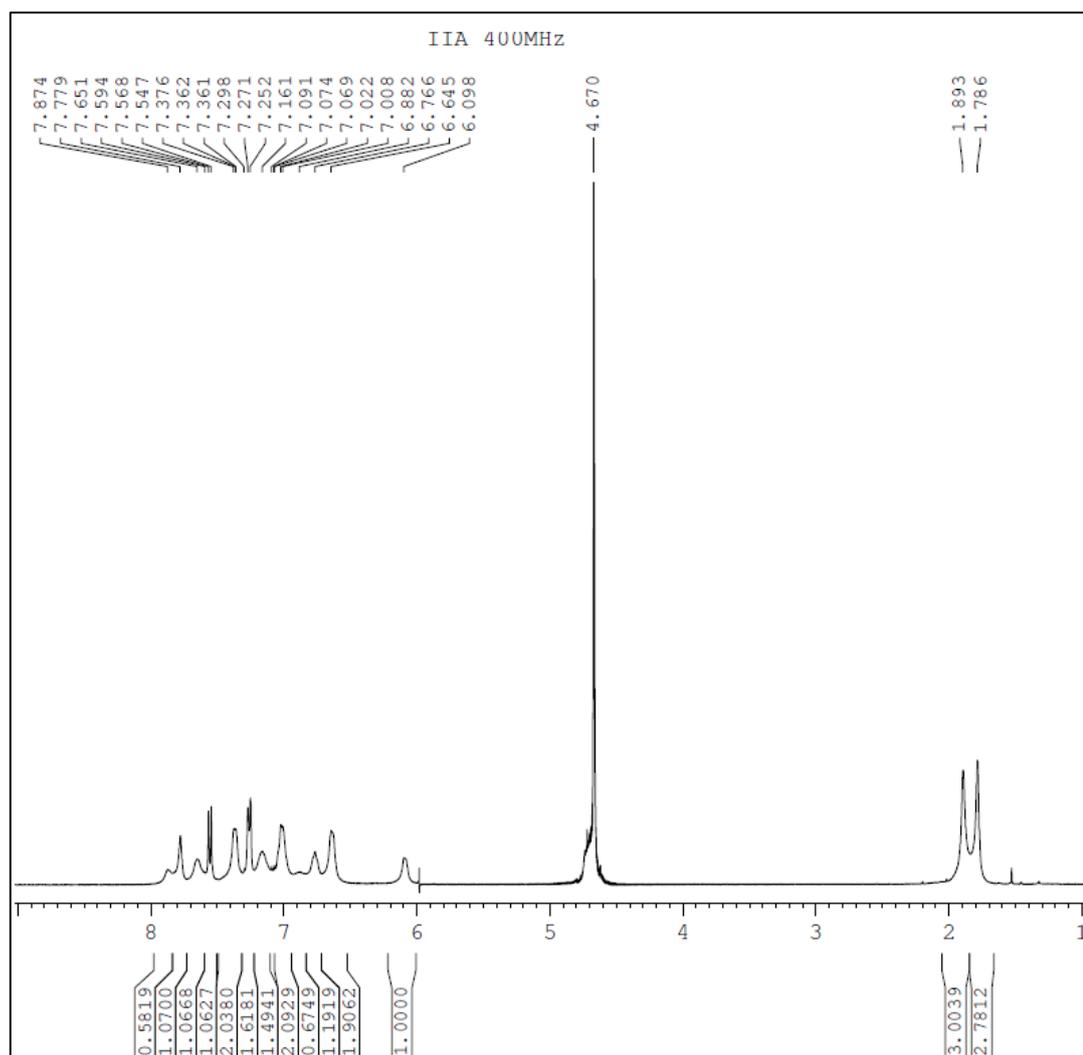


Figura 2.22. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})_2]$ en Agua deuterada.

En este disolvente se aprecian señales redondeadas que salen en la zona de aromáticos, además de aparecer dos señales de metilos en la zona alifática con las que se podría proponer un equilibrio en disolución entre el isómero syn- y anti-. El primero de ellos daría lugar a dos señales distintas para los metilos en la zona de acetato, mientras que en el segundo más simétrico los dos grupos metilo originarían una única señal. Tras la experiencia con los ligandos descrita en el capítulo anterior, realizamos el espectro en otro disolvente (MeOH deuterado) para comprobar si se alteraba la posición de este equilibrio, o incluso si se observaban señales de un único isómero.

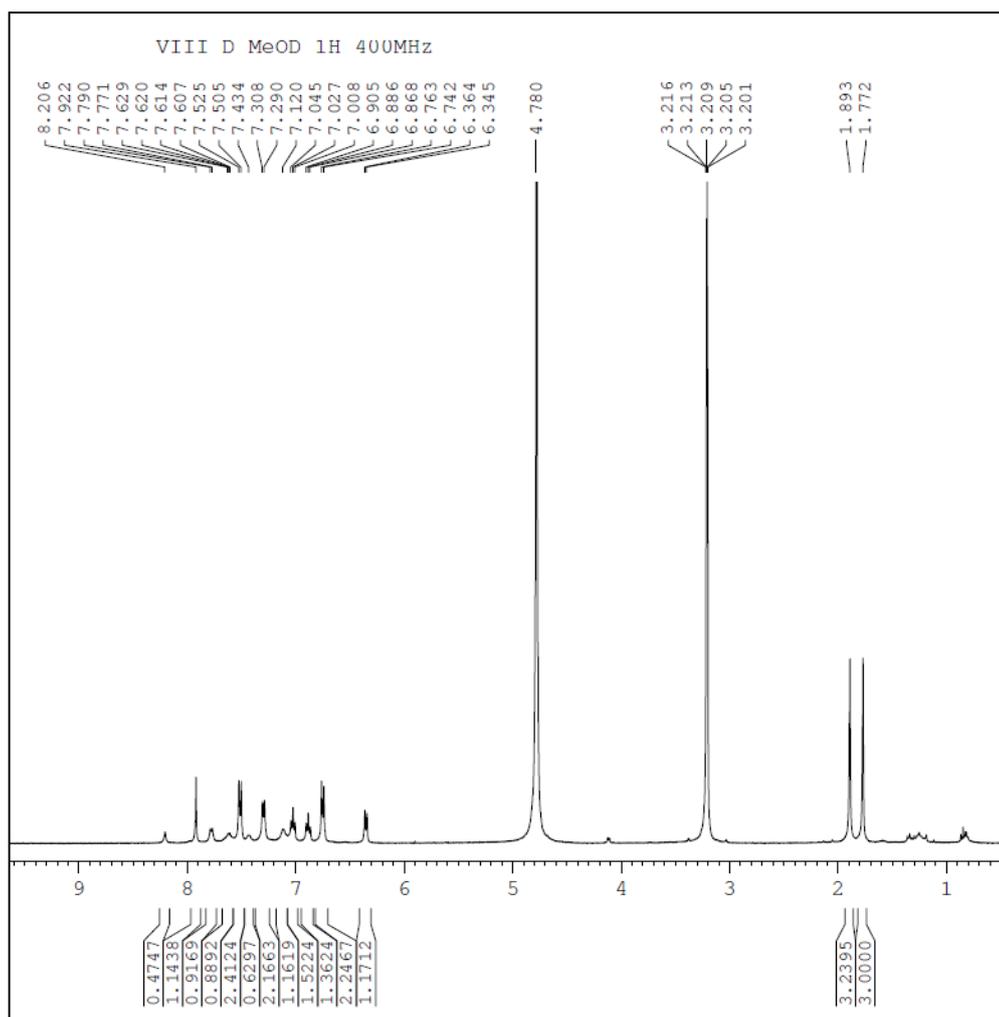


Figura 2.23. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol deuterado.

Como se puede observar cambiar de disolvente no alteró esencialmente el espectro, aunque las señales no son ahora redondeadas. Esto facilitó la caracterización e interpretación de los espectros, por lo que elegimos el metanol como disolvente deuterado de referencia.

En ensayos diferentes exploramos una distinta ruta de síntesis en el laboratorio, esta vez endureciendo las condiciones de temperatura y de tiempo de reacción en un baño de aceite. Cuando mezclábamos la disolución de ácido acético y acetato de paladio con la base de Schiff **[N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina)]** se observaba una suspensión debida a la base de Schiff que no se disolvía bien. Por ello y tras casi una hora de agitación, metimos la mezcla en un baño de aceite a más de 250°C. La mezcla fue cogiendo un color más oscuro hasta quedar negra (**Foto 1**) y de una textura muy pastosa. Tras filtrar con celita (**Foto 2**) la disolución naranja resultante (**Foto 3**) se concentró en rotavapor y el crudo se trató con acetona para obtener un precipitado naranja, tal y como se describe en detalle en la parte experimental.



Foto 1. Mezcla Ácido Acético, Pd(AcO)₂ y base de [N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina)] en baño de Aceite a 250-300°C



Foto 2. Restos del crudo tras filtrar en celita.



Foto 3. Disolución restante tras filtrar en celita.

En la siguiente figura se muestra el espectro IR de este nuevo compuesto, que no difiere mucho del obtenido en condiciones suaves.

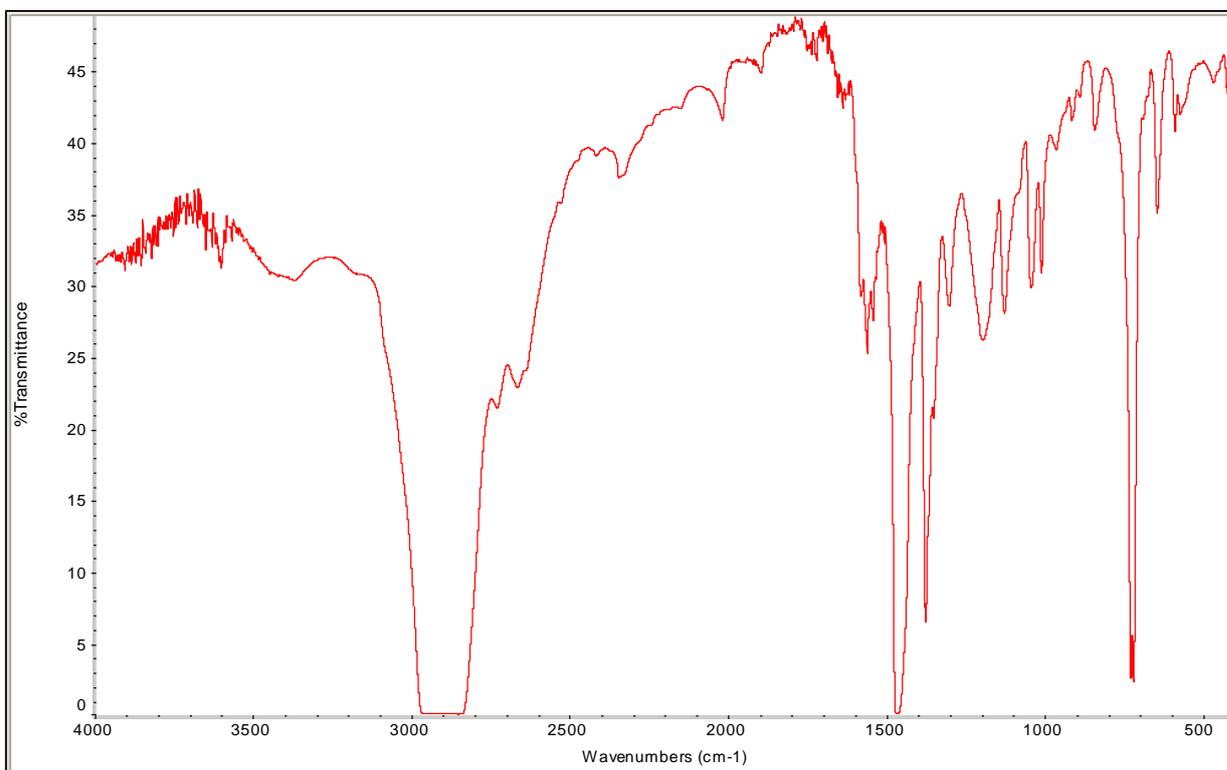


Figura 2.24. I.R. de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}^{\wedge}\text{Na}_3)_2]$

Sin embargo sí se observaron cambios notables en el espectro de RMN.

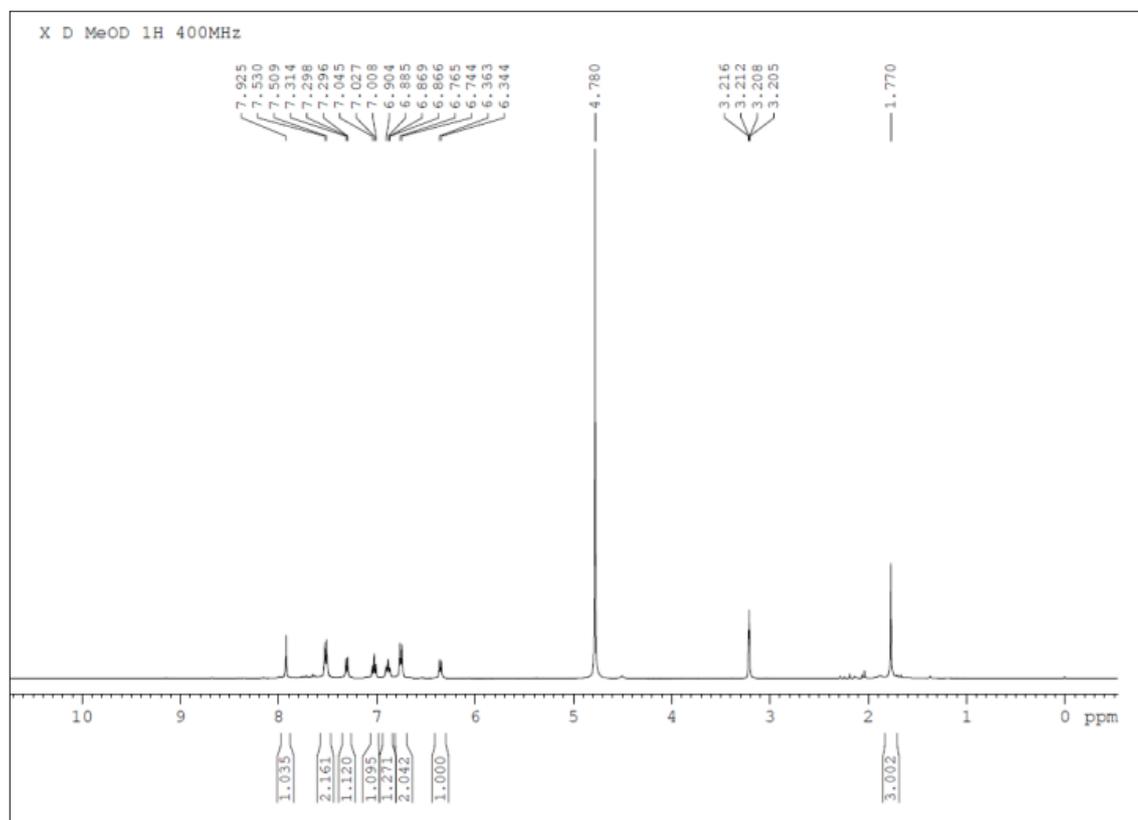


Figura 2.25. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}^{\wedge}\text{Na}_3)]_2$ en Metanol deuterado.

Podemos ver claramente como hay una señal de metilo, característica de la configuración de un isómero anti-. En cuanto a la zona aromática se observan las señales en número e integral características del producto deseado.

Por otro lado, como vimos en las bases de Schiff que el disolvente del RMN y el tiempo disueltos afectaban a los compuestos, decidimos realizar experimentos para chequear este efecto en los nuevos complejos.

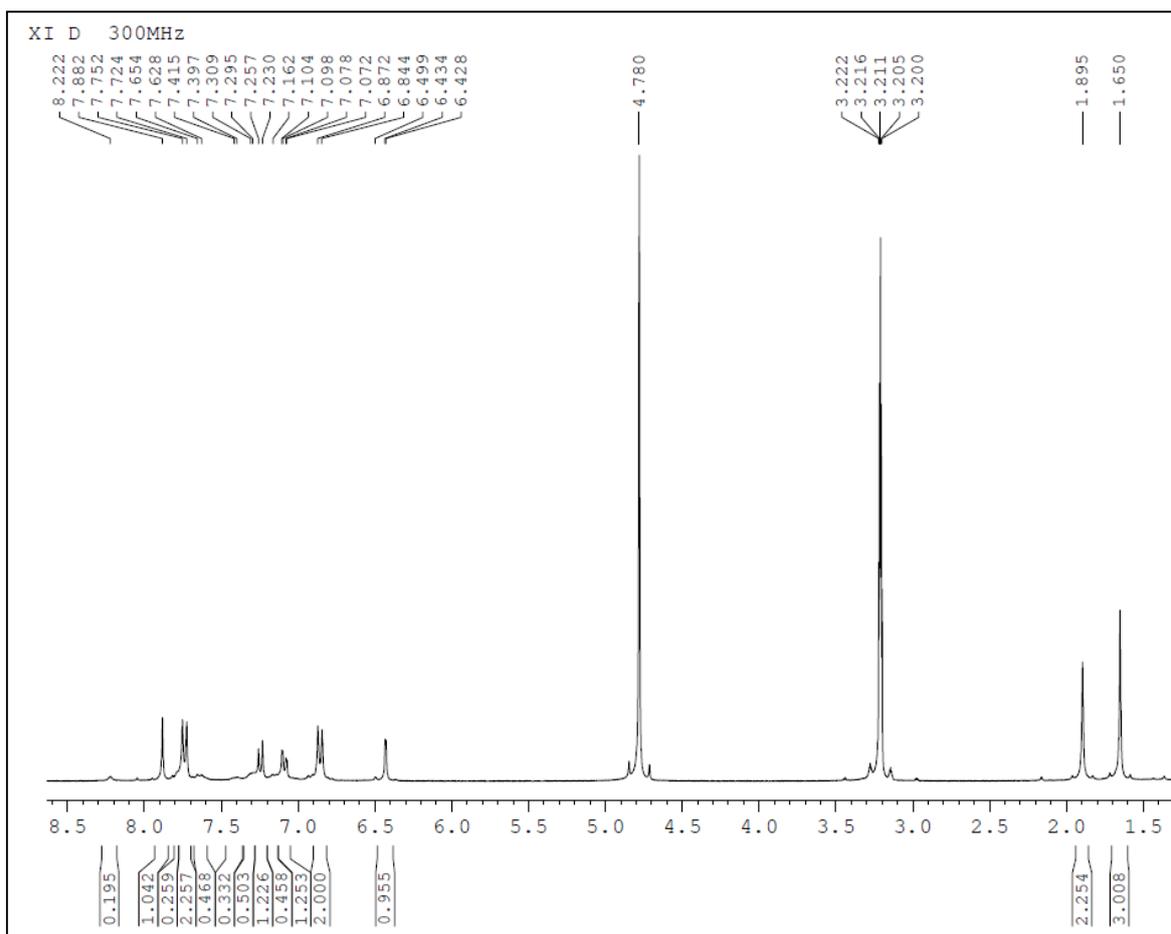


Figura 2.26. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})]_2$ en Metanol deuterado.

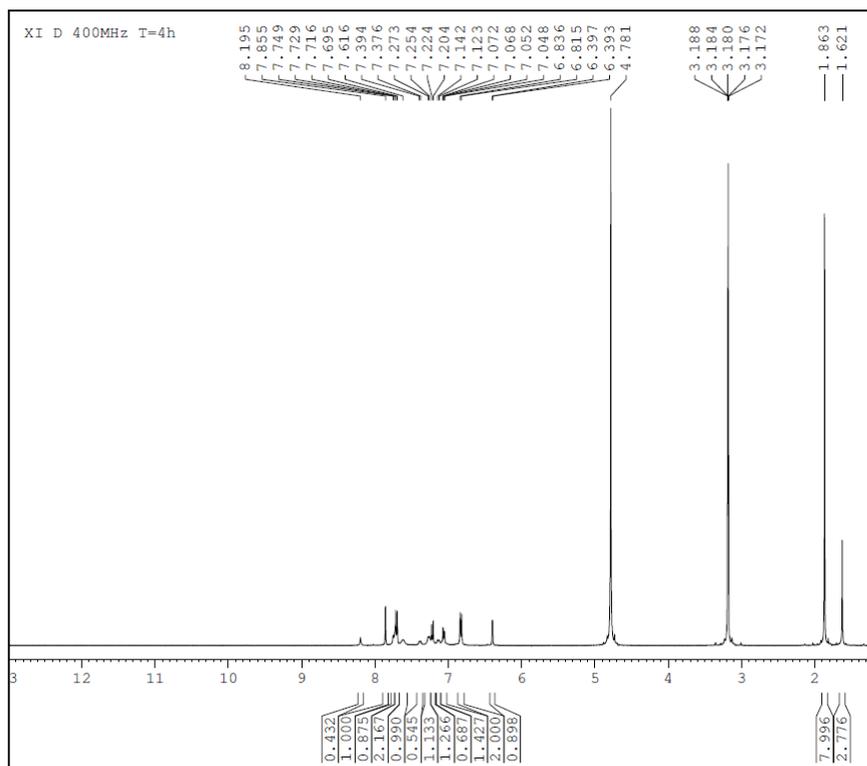


Figura 2.27. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol deuterado tras 4 horas.

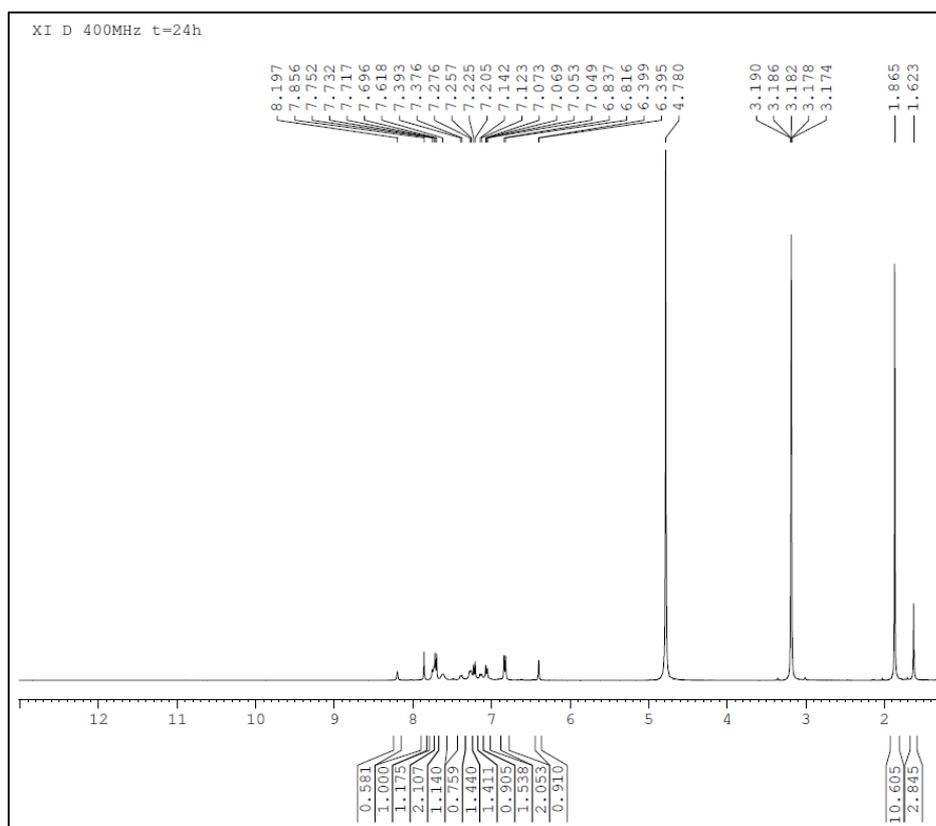


Figura 2.28. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol deuterado tras 24 horas.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Podemos probar que el tiempo de disolución sí afecta a nuestro producto, en concreto al compuesto con la base de Schiff $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ siendo probable el equilibrio entre isómeros en este caso. Este compuesto tiene un comportamiento peculiar en agua, disolviéndose al instante de forma completa y precipitando de nuevo un sólido amarillo en pocos segundos. Este comportamiento dificulta su uso como catalizador en agua como se comentará al final de este capítulo y por tanto merecería un estudio más profundo para averiguar qué estaba ocurriendo.

Por lo otro lado, también se hizo un seguimiento de RMN en el tiempo con $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na}_3)]_2$ en el que apenas se observó cambio aparente en las señales:

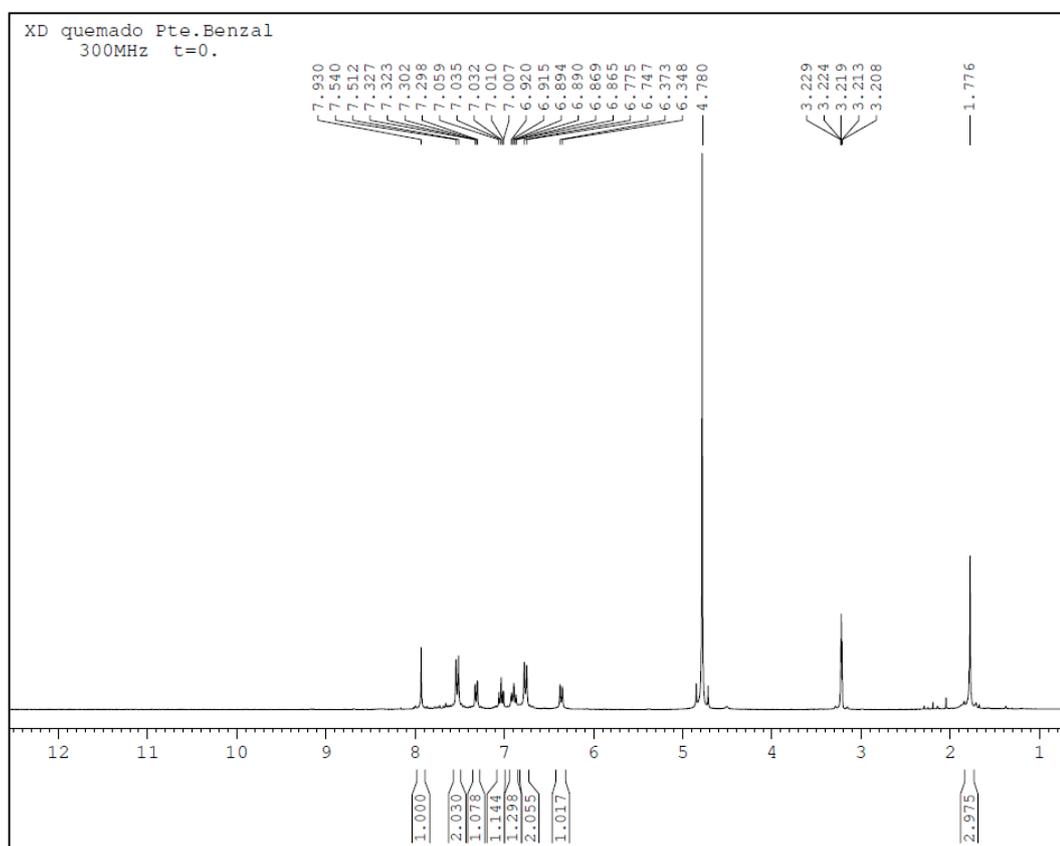


Figura 2.29. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na}_3)]_2$ en Metanol $t=0$.

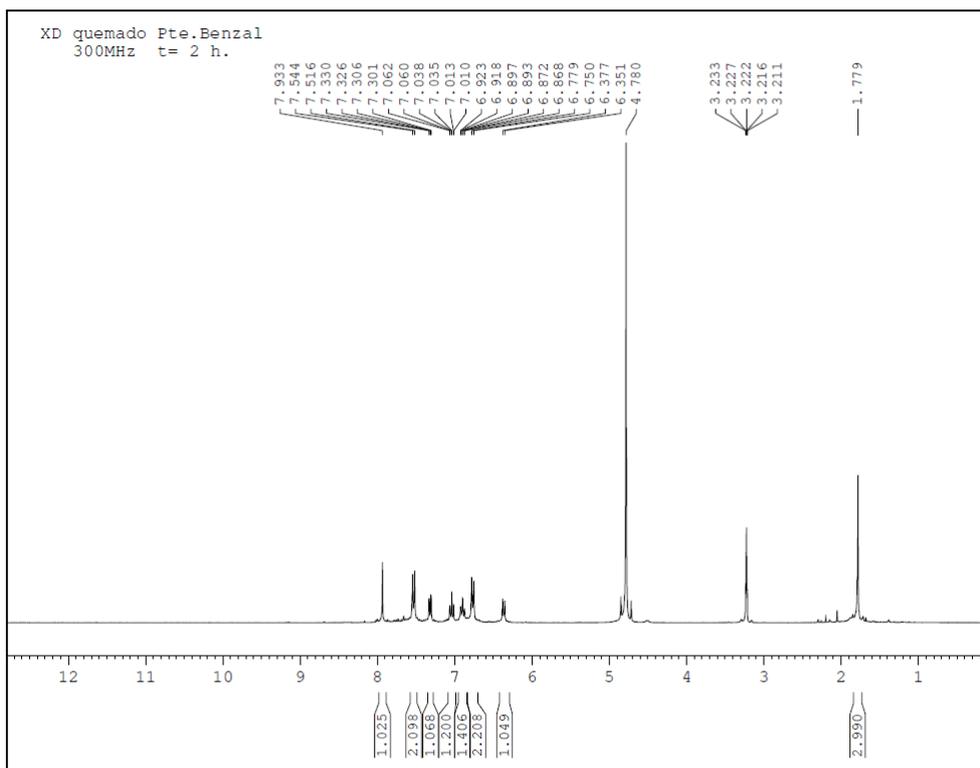


Figura 2.30. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-SONa}_3)]_2$ en Metanol t=2h.

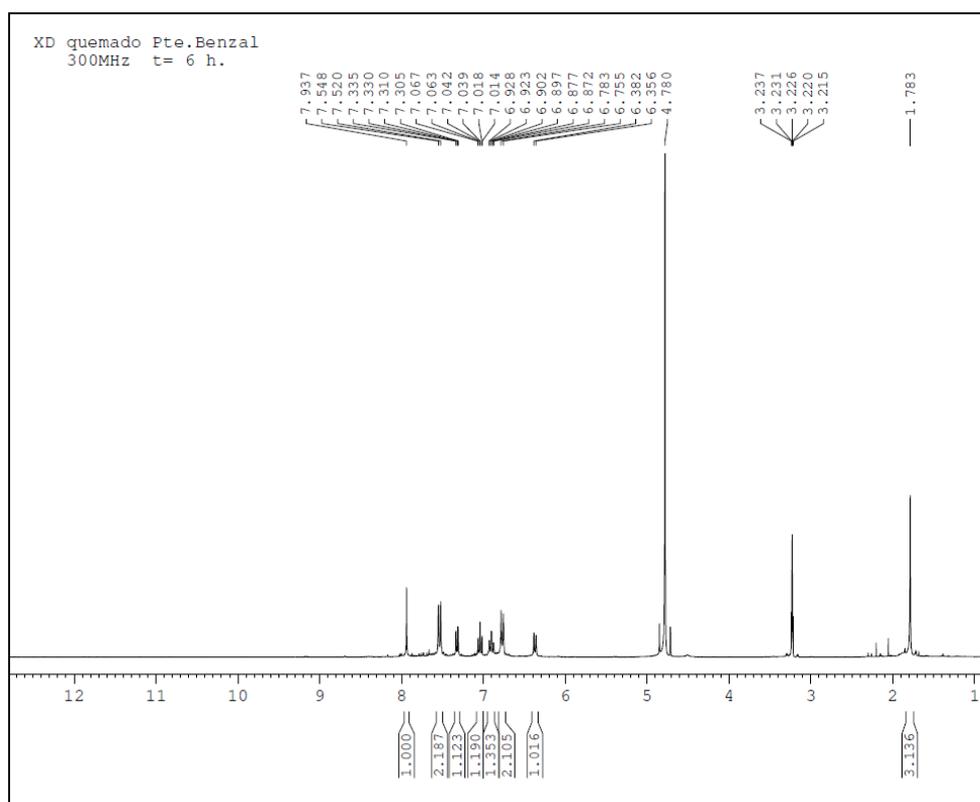


Figura 2.31. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-SONa}_3)]_2$ en Metanol t=6h.

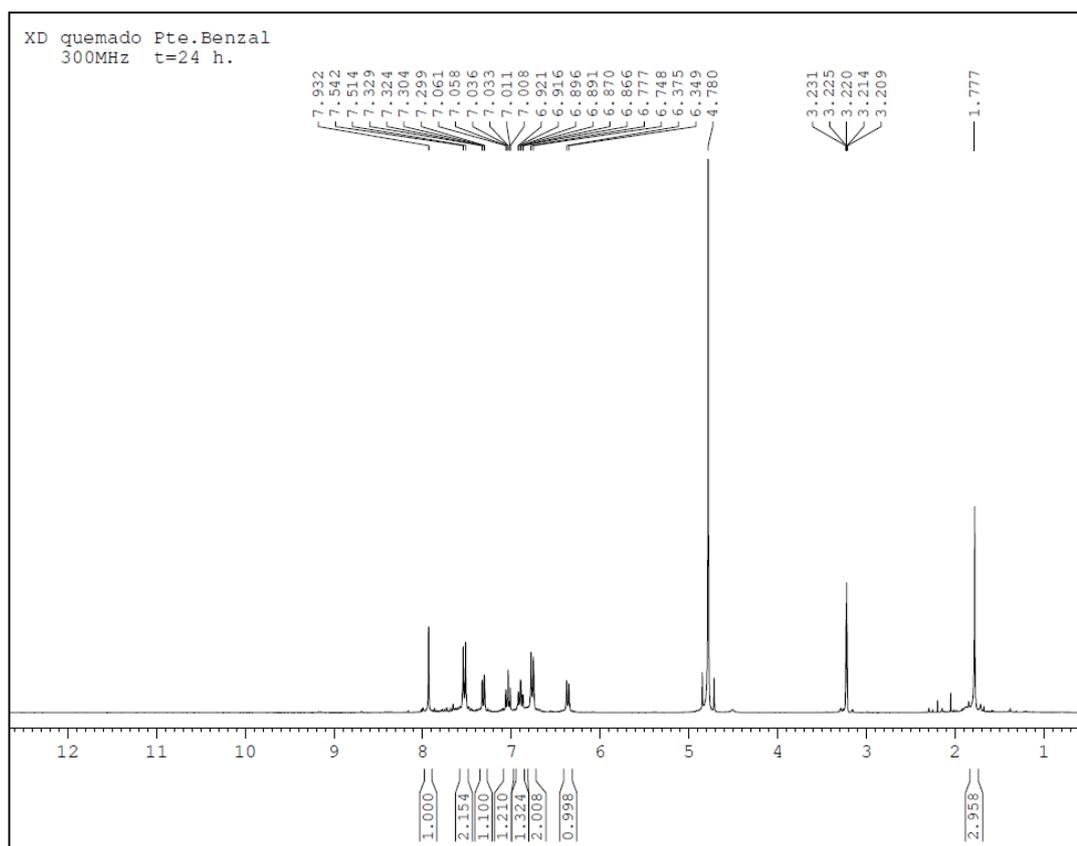


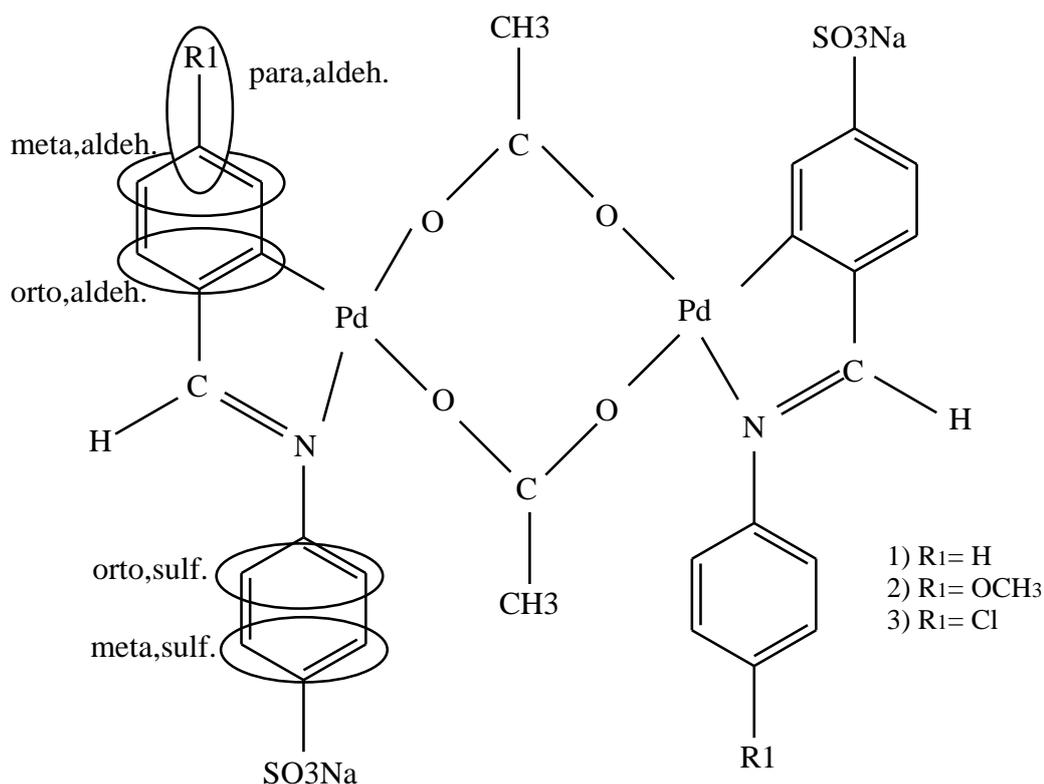
Figura 2.31. $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol t=24h.

De este modo se observa un comportamiento esencialmente distinto del precursor $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})_2]$ respecto a los otros dos: por una parte no es soluble en agua, ya que tras solubilizarse inicialmente produce rápidamente un precipitado amarillo (antes de la disolución en agua el compuesto es naranja) y por otra parte su espectro en metanol deuterado sufre alteraciones con el tiempo de las señales observadas.

2.1.2 CARACTERIZACIÓN DE $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$; $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ Y $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$

A continuación, se muestran los datos más relevantes de la caracterización de dichos puentes a través de distintas técnicas analíticas y espectroscópicas.

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



Esquema 2.4

En el espectro están asignados los hidrógenos correspondientes al ortometalado y la señal correspondiente al enlace CH=N. Esta asignación se realizó en base a investigaciones sobre compuestos ortometalados de paladio con sistemas de tipo imina análogos⁷².

⁷² J. Buey, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 137-145

Datos de R.M.N.-¹H δ(SiMe₄) en Metanol de los Precursores de Paladio (II)	
Compuesto	¹H δ(SiMe₄)
[Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	7,93 (s, 1H, N=CH) 7,51 (d, 2H, Hm-sulf, J= 8,4 Hz) 7,29 (d, 1H, Ho-ald, J=6,4 Hz) 7,07 (m, 1H, Hp-ald) 6,89 (m, 1H, Hm,ald) 6,75 (d, 2H, Ho-sulf, J= 8,4 Hz) 6,35 (d, 1H, Hm-ald, J= 7,6 Hz) 1,77 (s, 3H, CH ₃)
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	7,73 (s, 1H, N=CH) 7,54 (d, 2H, Hm-sulf, J= 8,4 Hz) 7,25 (d, 1H, Ho-ald, J= 8,4 Hz) 6,67 (d, 2H, Ho-sulf, J= 8,4 Hz) 6,57 (dd, 1H, Hm-ald, J ₁ = 8,4 Hz J ₂ =2,4 Hz) 5,84 (d, 1H, Hm-ald, J= 2,4 Hz) 3,50 (s, 3H, OCH ₃) 1,76 (s, 3H, CH ₃)
[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	7,88 (s, 1H, N=CH) 7,74 (d, 2H,Hm-sulf, J= 8,4 Hz) 7,28 (d, 1H, Ho-ald, J= 8,1 Hz) 7,11 (d, 2H, Hm-ald, J= 8,1 Hz) 6,86 (d, 2H, Ho-sulf, J= 8,4 Hz) 6,43 (s, 1H, Hm-ald) 1,65 (s, 3H, CH ₃)

Tabla 2.4

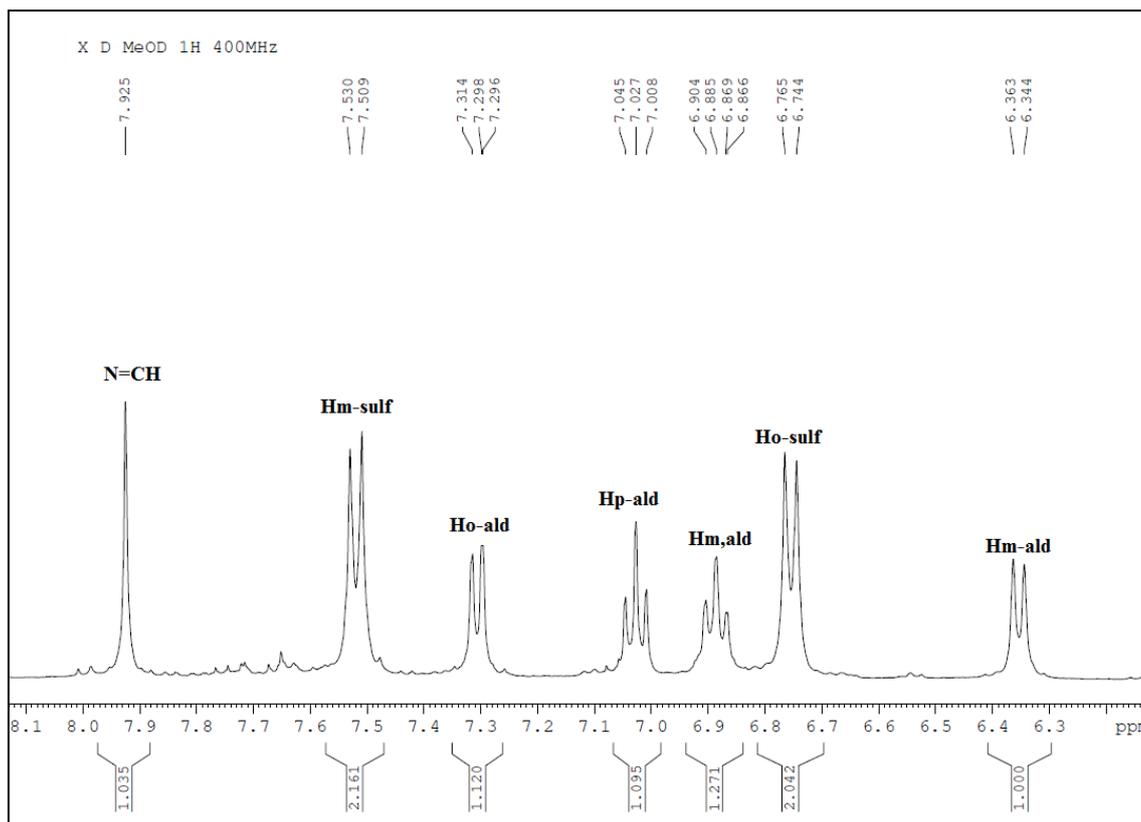


Figura 2.32. Espectro de 1H-RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ en Metanol deuterado.

Los espectros de RMN ^{13}C confirman la formulación propuesta y los datos obtenidos se muestran en la siguiente Tabla.

Datos de R.M.N.-¹³C δ(SiMe₄) en metanol de los Precursores de Paladio	
Compuesto	¹³C δ(SiMe₄)
[Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO ₃ Na) ₂]	181,54 (C=O) 176,69 (N=CH) 155,91 (C-S) 150,27 (C-N) 147,31 (C-C) 145,11 (C-Pd) 132,98 (C m-ald) 132,45 (C m-ald) 129,87 (C o-ald) 127,16 (C m-sulf) 125,66 (C p-ald) 124,02 (C o-sulf) 24,23 (CH ₃)
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO ₃ Na) ₂]	181,67 (C=O) 175,00 (N=CH) 162,30 (cuat) 159,24 (cuat) 150,16 (cuat) 144,86 (cuat) 139,88 (cuat) 131,47 (C m-ald) 126,94 (C m-sul) 123,88 (C o-sulf) 117,22 (C o-ald) 112,51 (C m-ald) 56,02 (OCH ₃) 24,23 (CH ₃)
[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N-OCH ₃) ₂]	182,61 (C=O) 176,02 (N=CH) 175,26 (cuat) 157,34 (cuat) 149,52 (cuat) 145,94 (cuat) 137,61 (cuat) 132,89 (C m-ald) 130,88 (C o-ald) 127,46 (C m-sulf) 126,11 (C m-ald) 124,11 (C o-sulf) 24,06 (CH ₃)

Tabla 2.5

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En la siguiente figura se muestra con detalle la zona aromática del espectro ^{13}C -RMN en Metanol deuterado del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$.

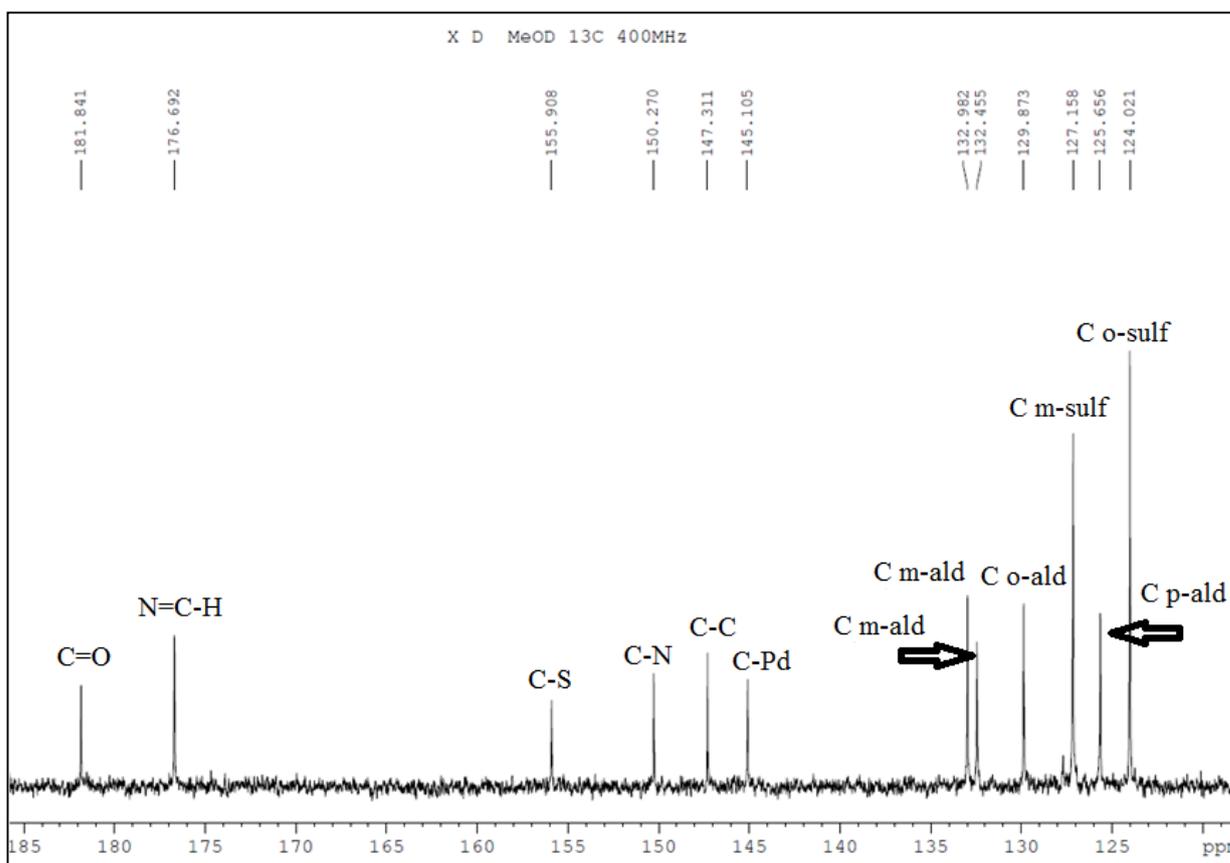


Figura 2.33. Espectro de ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

A continuación, se muestra con detalle la zona aromática del espectro ^{13}C -RMN en Metanol deuterado del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$.

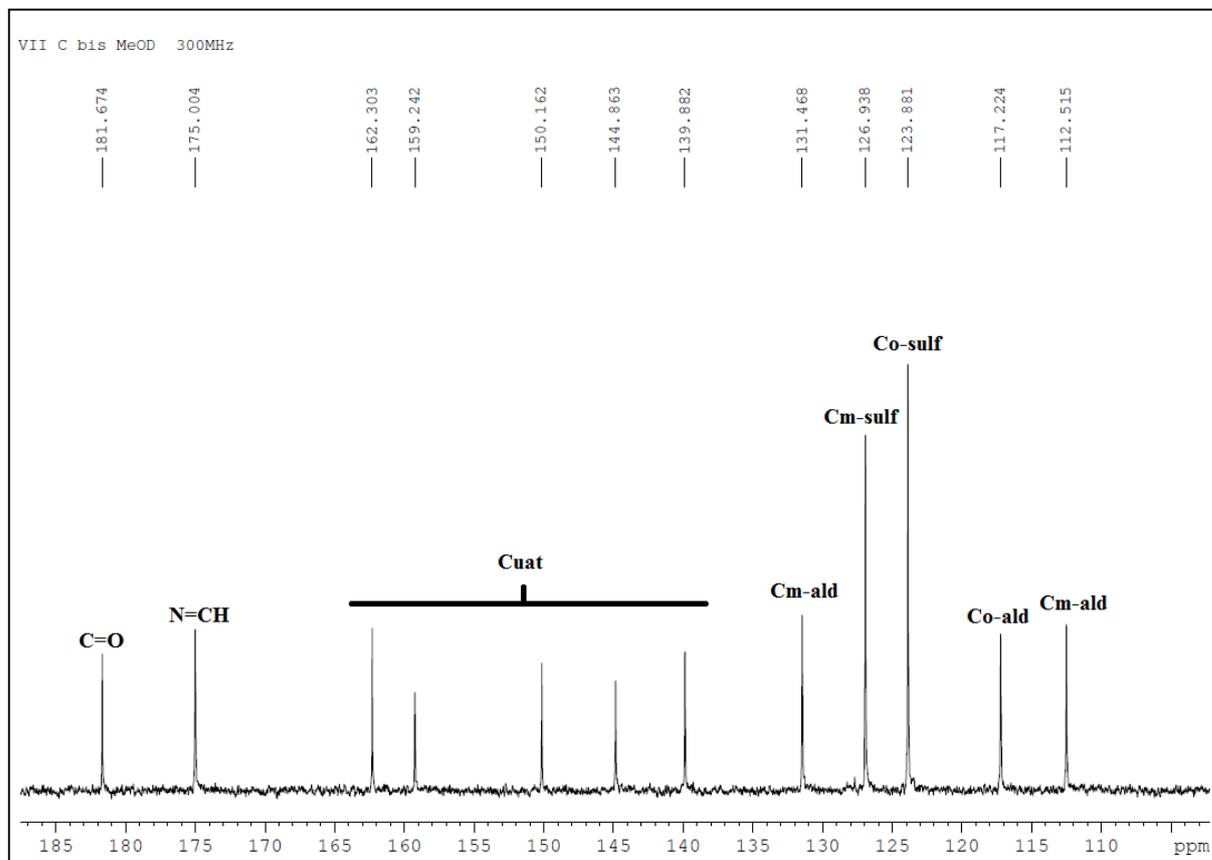


Figura 2.34. Espectro de ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Ya se comentaron los espectros de IR al comienzo de la introducción, a continuación se recoge un espectro característico y la tabla con las absorciones más representativas:

El espectro de infrarrojo de los precursores muestra las absorciones características del **ortometaladom** correspondientes al acetato en torno a **1562-1733 cm^{-1}** este último en el caso de puente de 4-clorobenzaldehído. La banda de absorción del **carbonilo** aparece entre las bandas **1543 y 1587 cm^{-1}** para el caso de los puentes benzaldehído y p-anisaldehído, respectivamente. La presencia o ausencia de estas bandas en los espectros IR, 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 **1036 cm^{-1} y 846 cm^{-1}** en el caso del precursor que posee grupo *metoxi*- en esa posición. Y por último señalar que para el caso del prepursor que posee grupo *cloro*-se observan dos bandas fuertes en **732 cm^{-1} y 720 cm^{-1}** .

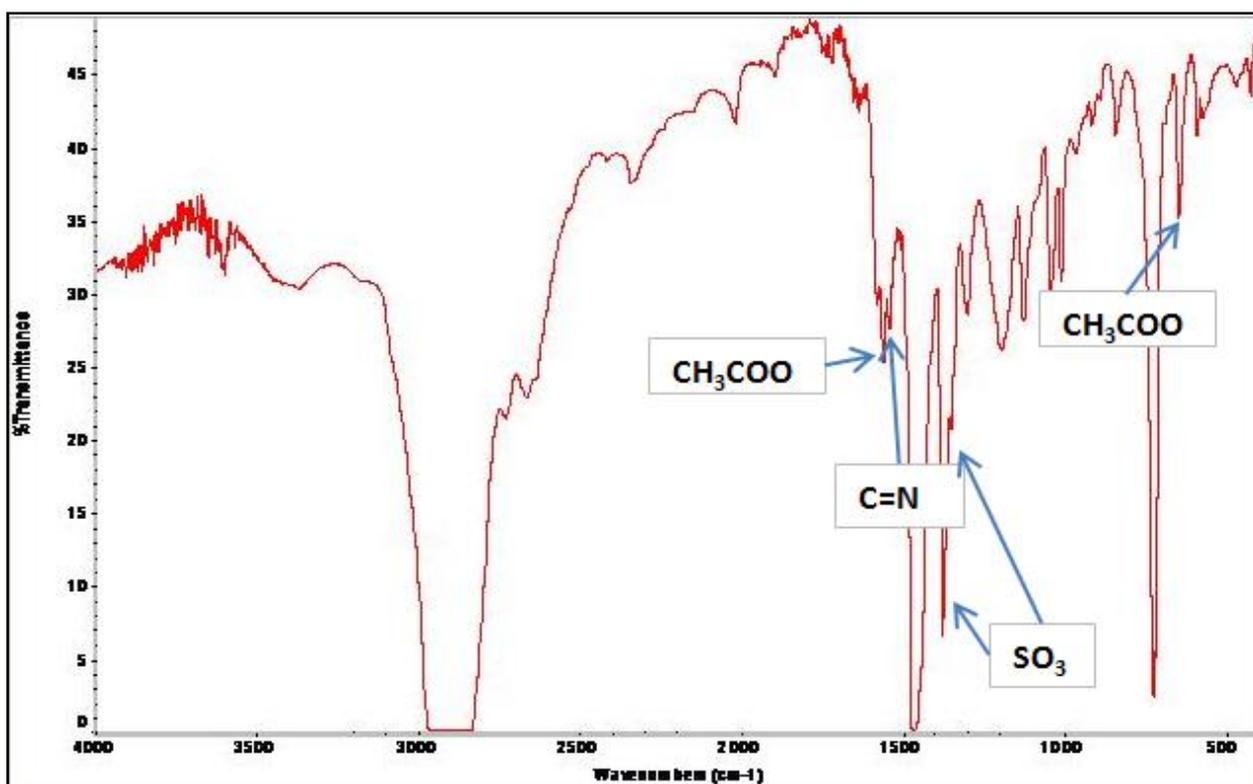


Figura 2.34. Espectro IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})]_2$

Datos de I.R. (cm⁻¹, Nújol) para vibraciones características de los Precusores de Paladio (II)	
Compuesto	Vibraciones (cm⁻¹)
[Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	1641 m; 1562 m; 1543 m; 1473 s; 1381s; 1306 m; 1198 m; 1131 m; 1046 m; 1011 m; 739 s; 723 s; 647 m; 593 m.
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	1644 m; 1587 m; 1568 m; 1473 m; 1457 s; 1378 m; 1312 m; 1274 m; 1128 m; 1036 m; 846 m; 732 s; 631 m.
[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	1733 m; 1581 m; 1470 m; 1381 m; 1305 m; 1135 m; 1049 m; 732 s; 720 s.

Tabla 2.6

Por último se empleó la espectrometría de masas para caracterizar los compuestos, encontrándose un mismo patrón de descomposición en los tres casos que apoya la formulación propuesta para los nuevos compuestos preparados.

Datos de espectrometría de masas de los Precusores de Paladio (II)		
Compuesto	Fragmento	m/z
[Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO ₂)	406,97
	Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO)	393,95
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO ₂)	436,98
	Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO)	423,96
	[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N)] ₂ -SO ₃ Na	850,95
	[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N)] ₂ SO ₃	826,95
	[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N)] ₂ SO ₂	811,91
	[Pd(μ-AcO)] ₂ -CH ₃ O-C [^] N ₂ -SO ₂ Na	792,89
[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N-SO ₃ Na)] ₂	Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N-SO ₂)	442,93
	Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N-SO)	429,91
	[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N)] ₂ -SO ₃ Na	858,85
	[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N)] ₂ -SO ₃	834,85
	[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N)] ₂ -SO ₂	819,81
	[Pd(μ-AcO)(Cl-C [^] N)] ₂ -SO	803,55

Tabla 2.7

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

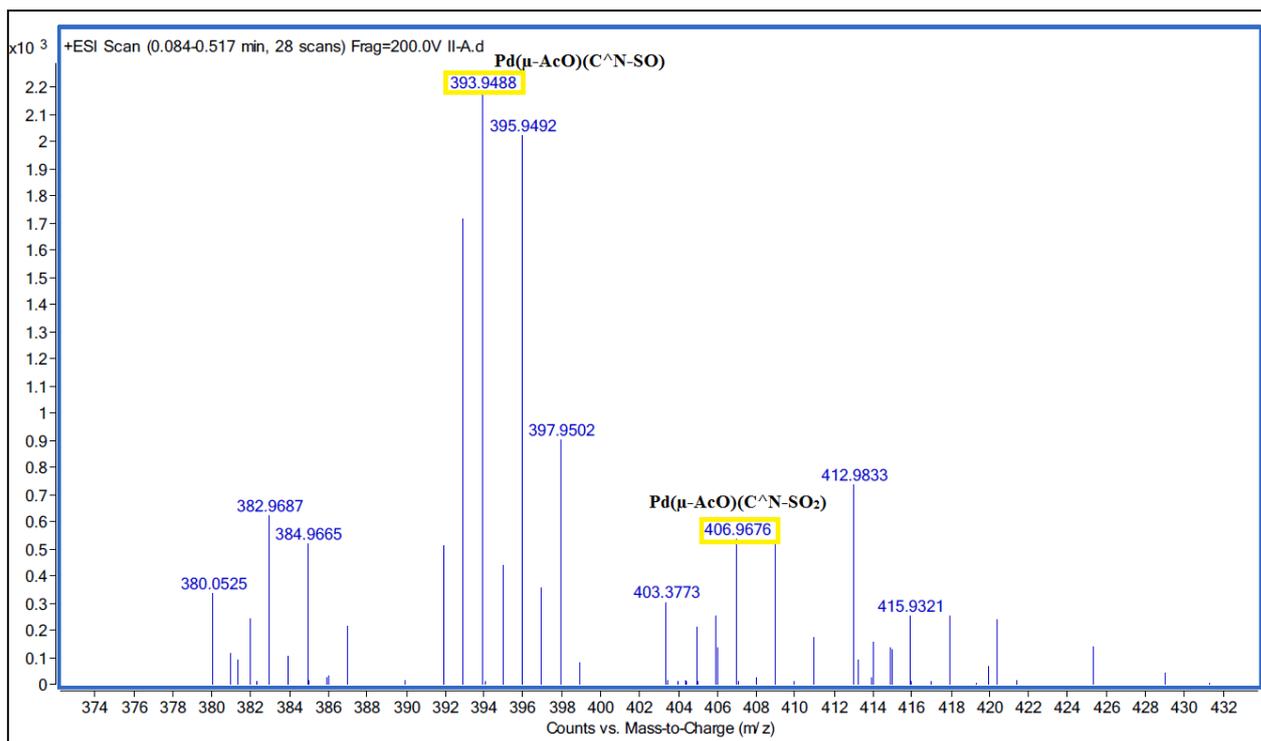


Figura 2.35. Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$

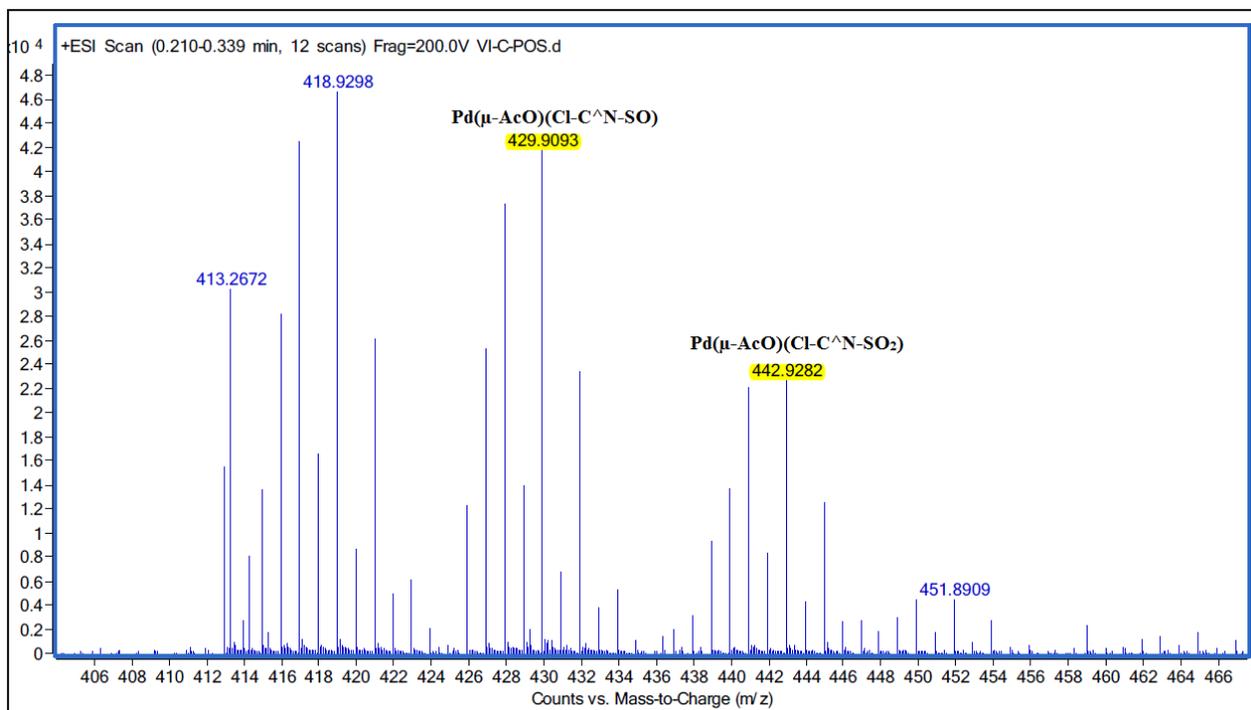


Figura 2.36. Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$

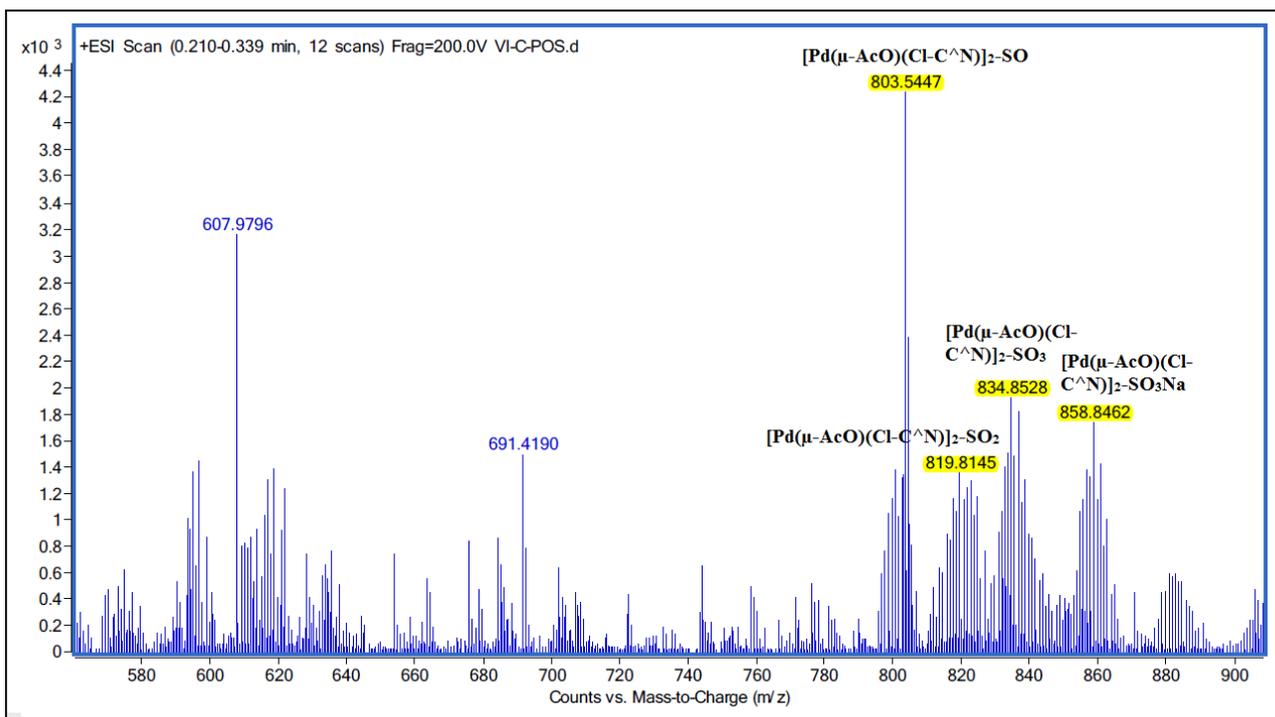


Figura 2.37. Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})]_2$

PROCESOS QUIMIO-ENZIMÁTICOS SOSTENIBLES DE INTERÉS INDUSTRIAL EN LÍQUIDOS IÓNICOS TIPO ESPONJA

La industria química está experimentando una transición hacia el desarrollo de nuevos productos obtenidos a partir de fuentes renovables y mediante procesos sostenibles basados en los conceptos de la Química Verde. El proyecto SUSTAINPONGE, del que forma parte el Área de Química Inorgánica de la UPCT, tiene por objeto la combinación de la enorme eficacia y selectividad de las enzimas y/o los catalizadores organometálicos soportados, con las excelentes cualidades de los líquidos iónicos como medios de reacción, con el fin de desarrollar procesos integrados de reacción/separación, que permitan la obtención directa de dichos productos de interés para la industria química. El desarrollo y preparación de nuevos (catalizadores organometálicos, susceptibles de ser soportados sobre matrices sólidas con líquidos iónicos inmovilizados (Supported Ionic Liquid-like Phase, SILLPs) permitiría incrementar la eficacia catalítica de los procesos, así como la recuperación total y posterior reutilización de dichos catalizadores y los medios de reacción.

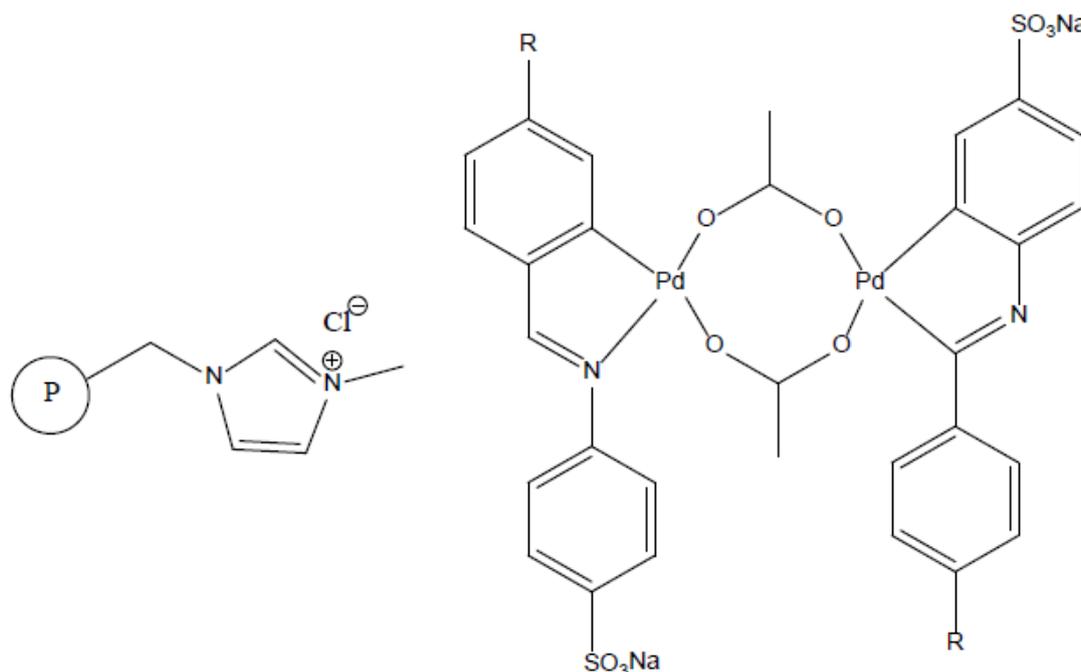
Entre los objetivos de este proyecto se encuentra la investigación de la reacción de Suzuki catalizada por NPs metálicas/complejos organometálicos soportados para la obtención de nuevos derivados de nucleósidos y cumarinas. Dicho objetivo se explora en el presente TFE mediante la síntesis y caracterización de complejos organometálicos solubles en agua y con grupos sulfonato susceptibles de ser inmovilizados sobre SILLPs. Previamente a su aplicación en la obtención de sustratos más complejos, se han realizado ensayos preliminares con reacciones standard de Suzuki para optimizar las condiciones de reacción. Estos ensayos se han llevado a cabo en la Universidad Jaume I de Castellón, mediante una colaboración con el grupo de Química Sostenible y Supramolecular, liderado por los doctores Dr. Santiago V. Luis y Eduardo García-Cepeda (UJI), y del Dr. R. Fernández-Lafuente, especialistas en el diseño y preparación de nuevos soportes/procedimientos de inmovilización de (bio)catalizadores. A continuación se exponen los resultados obtenidos hasta la fecha.

Desarrollo de sistemas SILLPs paladiociclos inmovilizados para formación de enlaces C-C.

2.2.1 Inmovilización en SILLPs

La inmovilización se lleva a cabo mediante la adsorción iónica del complejo en un SILLPs de alta carga macroscópico (Metilo, Cl)

Se soportan diferentes complejos de Pd en el SILLP de Me-IM-Cl (5.5 meq/g). Para ello se disuelven 5 mg de complejo de Pd en agua Mili-Q y se añaden 100 mg de SILLPs. Se agita a 150 rpm durante 19 h a T ambiente.



Esquema 2.5.

En los dos casos con $R = H$ (A) y $R = OCH_3$ (C), como se puede ver en la figura la adsorción se puede considerar cuantitativa dada la decoloración total de la disolución. De este modo, tendríamos SILLPs con una carga de:

RP1090C: $R=OCH_3$ 0.10 mmol de Pd/g

RP1090A: $R=H$ 0.11 mmol de Pd /g.

Siendo la relación molar aproximada de complejo a unidades de ILs es de 45: 1 ILs: Pd mol.

En principio el exceso de ILs tendría que favorecer, en el caso de que el complejo solo sea precursor de las especies activas de Pd, la recaptura de las mismas. Así el SILLP haría la función de soporte y scavenger de Pd lixiviado al medio (si es que hay lixiviación).

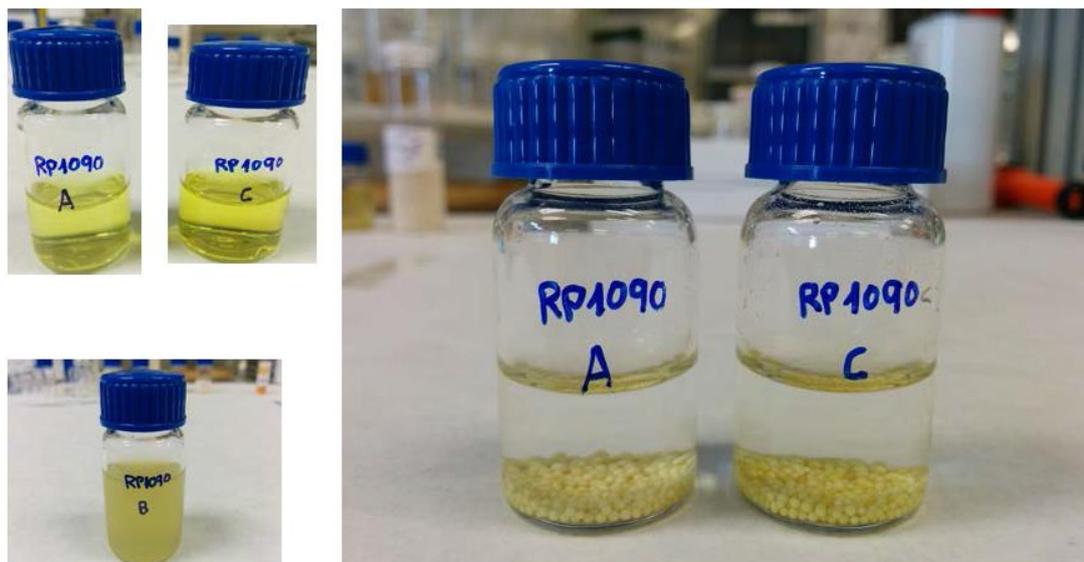


Foto 4.

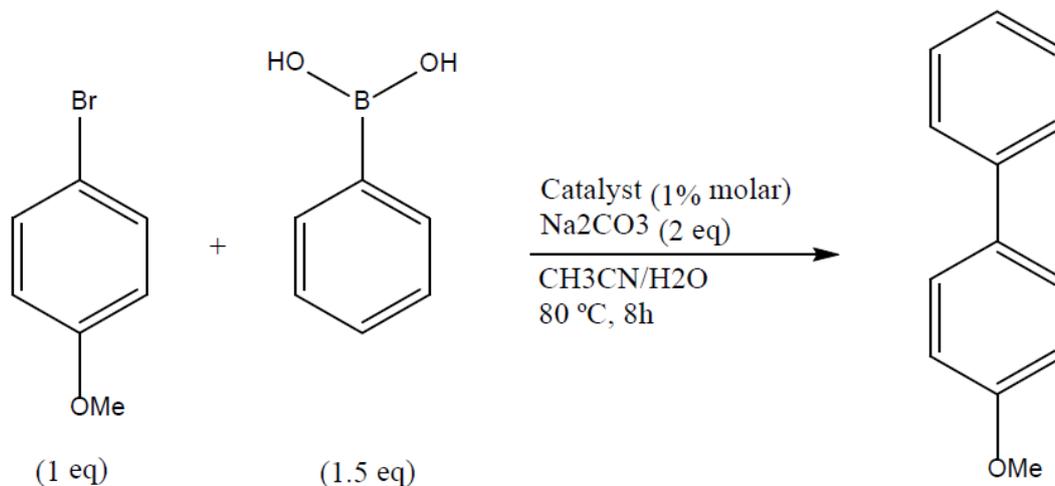
2.2.2 Catálisis.

En principio nos planteamos probar los catalizadores en dos tipos de reacciones diferentes, todas formación de enlaces C-C.

Suzuki

La idea ahora es hacer la reacción en un sistema bifásico (H₂O/orgánico) donde el catalizador lo podamos poner como lecho soportado dentro de nuestro sistema de membrana.

Así para ello lo primero que hemos hecho es evaluar la reacción con el SILLP-Cat de paladio en una mezcla de CH₃CN/H₂O (1:1) y la mezcla de los reactivos. Esta mezcla al añadir el carbonato se hace bifásica



Esquema 2.6.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Se mezcló 30 mg del catalizador Pd-SILLP (1 % molar de Pd) en 2.5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Luego, se añadió 72 mg de Na_2CO_3 (0.68 mmoles), 63 mg de phenylboronicacid (0.50 mmoles) y 43 microL de 1-bromo-4-methoxybenzene (0.33 mmoles). Se agitó a 165 rpm durante 8 h a 80 °C.

Para el catalizador RP1090A se obtuvo un 33 % de rendimiento y para el RP1090C se obtuvo un 36 %.

Aunque los rendimientos son bajos, es un resultado lógico de la mala elección del SILLP. Hemos elegido un SILLP muy hidrofílico y esto puede ser la explicación de la baja reactividad.

En la foto se muestra cómo se comporta las SILLPs en agua.

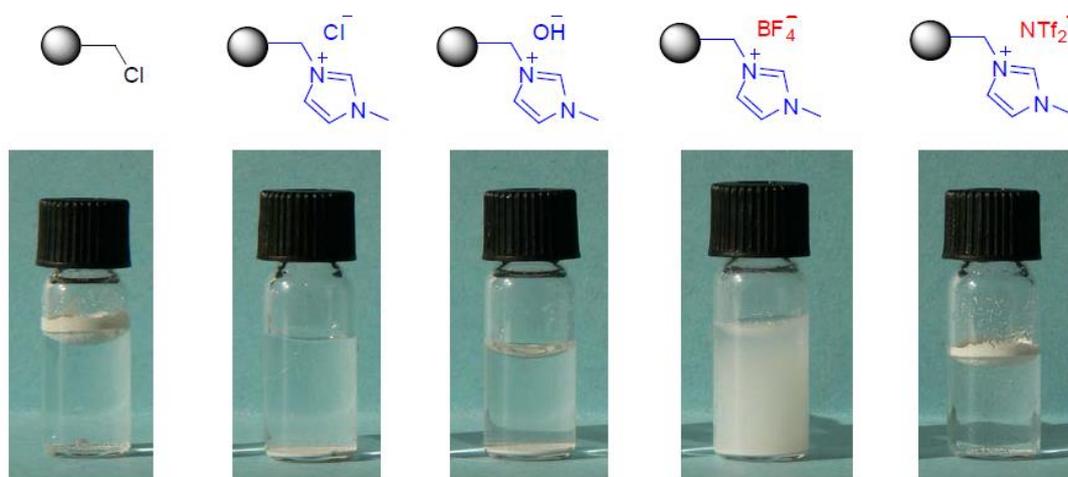


Foto 5.

Como se puede apreciar el SILLPs de Cl^- es muy hidrófilo se moja se llena de agua y se va al fondo. En cambio e de NTf_2^- es hidrófobo y se queda en la parte superior (no se moja).

Teniendo en cuenta que la reacción que estamos haciendo $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ es bifásica el cat-SILLPs se va quedar en la parte acuosa, no tiene un contacto eficiente con la fase orgánica de los reactivos y probablemente por eso el rendimiento es bajo.

En el futuro se probarán los catalizadores inmovilizados en otros sistemas con el fin de comprobar si modificando la polaridad del SILLPs afecta a la actividad del sistema.

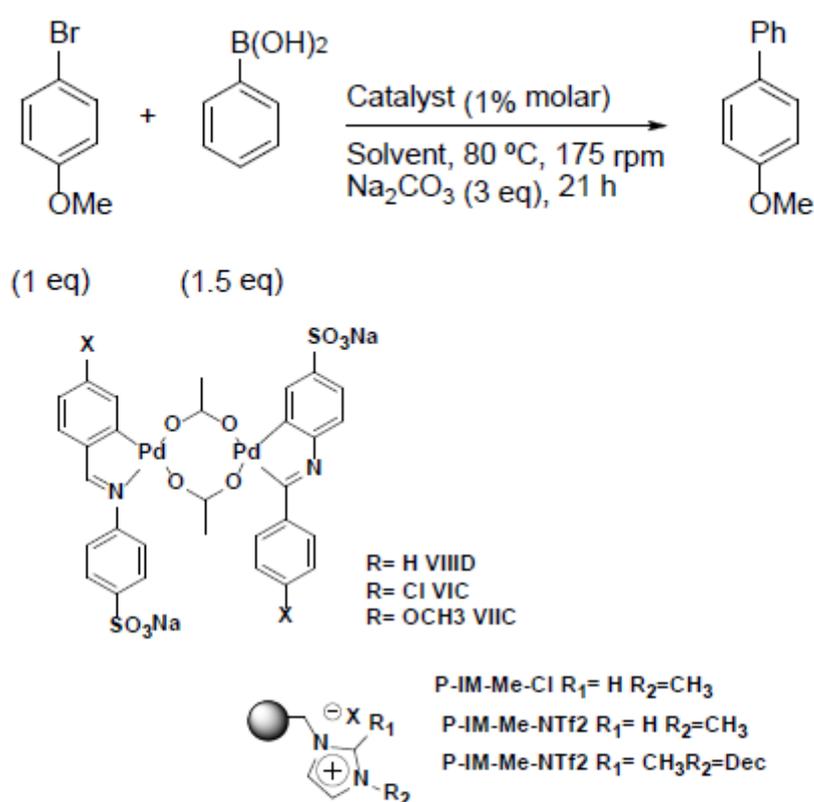
Una vez encontradas las condiciones de reacción la idea es utilizar los catalizadores en reactores de membrana. Inmovilizando directamente el Pd-ciclo en la membrana o combinando un lecho fijo y la membrana.

CAPÍTULO 2. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los catalizadores se han absorbido en SILLPs empleando MeOH como disolvente y dos SILLPs diferentes (alta carga, NTf₂ como contra-ion y bien metil-imidazolio o alternativamente 1,2-Metil-decil-imidazolio).

Los Pd-ciclos se adsorben bien, en el caso del decilo puede haber algo de Pd que no se termine de absorber pero menos del 5%.

Estos se han probado de nuevo en la reacción de Suzuki con los resultados que se muestran a continuación: Reacciones en CH₃CN/H₂O (RP1106) y Reacciones en Tolueno (RP1107).



Entry	Code	Catalyst	Solvent	Yield (%)
1	RP1106A	P-IM-Me-Cl VIII D-Pd	CH ₃ CN/H ₂ O	59.3
2	RP1106B	P-IM-Me-Cl VI C-Pd	CH ₃ CN/H ₂ O	55.9
3	RP1106C	P-IM-Me-NTf ₂ VIII D-Pd	CH ₃ CN/H ₂ O	60.6
4	RP1106D	P-IM-Me-NTf ₂ VI C-Pd	CH ₃ CN/H ₂ O	34.6
5	RP1106E	P-IM-2Me-Dec-NTf ₂ VIII D-Pd	CH ₃ CN/H ₂ O	44.4
6	RP1106F	P-IM-2Me-Dec-NTf ₂ VI C-Pd	CH ₃ CN/H ₂ O	37.4
7	RP1107A	P-IM-Me-Cl VIII D-Pd	Toluene	17.4
8	RP1107B	P-IM-Me-Cl VI C-Pd	Toluene	9.1
9	RP1107C	P-IM-Me-NTf ₂ VIII D-Pd	Toluene	6.5
10	RP1107D	P-IM-Me-NTf ₂ VI C-Pd	Toluene	17.4
11	RP1107E	P-IM-2Me-Dec-NTf ₂ VIII D-Pd	Toluene	1
12	RP1107F	P-IM-2Me-Dec-NTf ₂ VI C-Pd	Toluene	1

Esquema 2.7

CAPÍTULO 3:

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

. TÉCNICAS ANALÍTICAS

1.0.1 Espectroscopia 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 700. Las muestras se prepararon utilizando suspensiones de nujol en polietileno.

1.0.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN fueron realizados en espectrofotómetros Bruker AC300, AC400 y AC600 utilizando como patrón interno el tetrametilsilano.

1.0.3 Espectrometría de masas

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

. PREPARACIÓN DE BASES DE SCHIFF

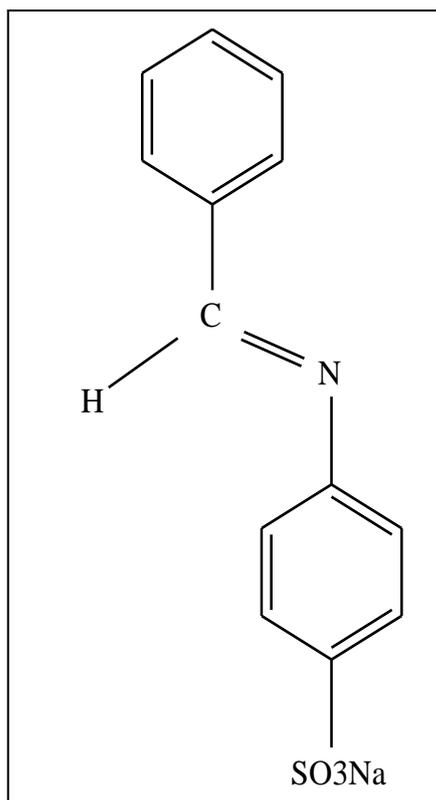
1.1.1 Síntesis de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina)

Se disuelven 2,512 g de ácido sulfanílico en 40 ml de metanol caliente. Por otro lado, se disuelven 0,679 g de hidróxido de sodio en 10 ml de metanol caliente y se dejan agitar ambas mezclas, de manera vigorosa, hasta quedar totalmente disueltas (aproximadamente 15 minutos). Sosa bien disuelta y no carbonatada.

Cuando la sosa se disuelve, por completo, se vierte al matraz esférico donde se encuentra la disolución/suspensión de ácido sulfanílico. La mezcla se mantuvo en agitación hasta obtener una mezcla homogénea y transparente.

A los 15 minutos, se filtra porque quedan restos de lo que parece ácido sulfanílico y a la solución (en continua agitación) se le añade 1,45 ml de benzaldehído. En cuestión de segundos, se da la reacción produciendo una solución color blanco nuclear una especie de gel blanco. La mezcla de reacción se dejó agitando vigorosamente durante 2 horas.

Con el cumplimiento del tiempo, la mezcla de reacción se filtra al vacío. Se observa que pasa algo de producto al residuo ya que se trata de un polvillo muy fino. Después de filtrar se lava el producto con acetona, etanol y diclorometano con el fin de purificar el producto y se deja secar. Se obtiene un peso de 2,361 g ($\mu= 58\%$) del compuesto del título.



Cálculos teóricos:

2,512 g de ácido sulfanílico (14.4 mmoles)

NaOH → 0.6 g

$\rho_{\text{benzaldehído}} = 14.4 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 106 \text{ g/moles} = 1.5264 \text{ g}$

$\rho_{\text{benzaldehído}} = 1.0415 \text{ g/ml}; \quad \rho = m/V \rightarrow V = m/\rho = 1.5264 \text{ g}/1.0415 \text{ g/ml} = 1.4656 \text{ ml}$

A continuación se muestra la caracterización del producto con los espectros IR y RMN en DMSO:

✓ IR (cm^{-1}):

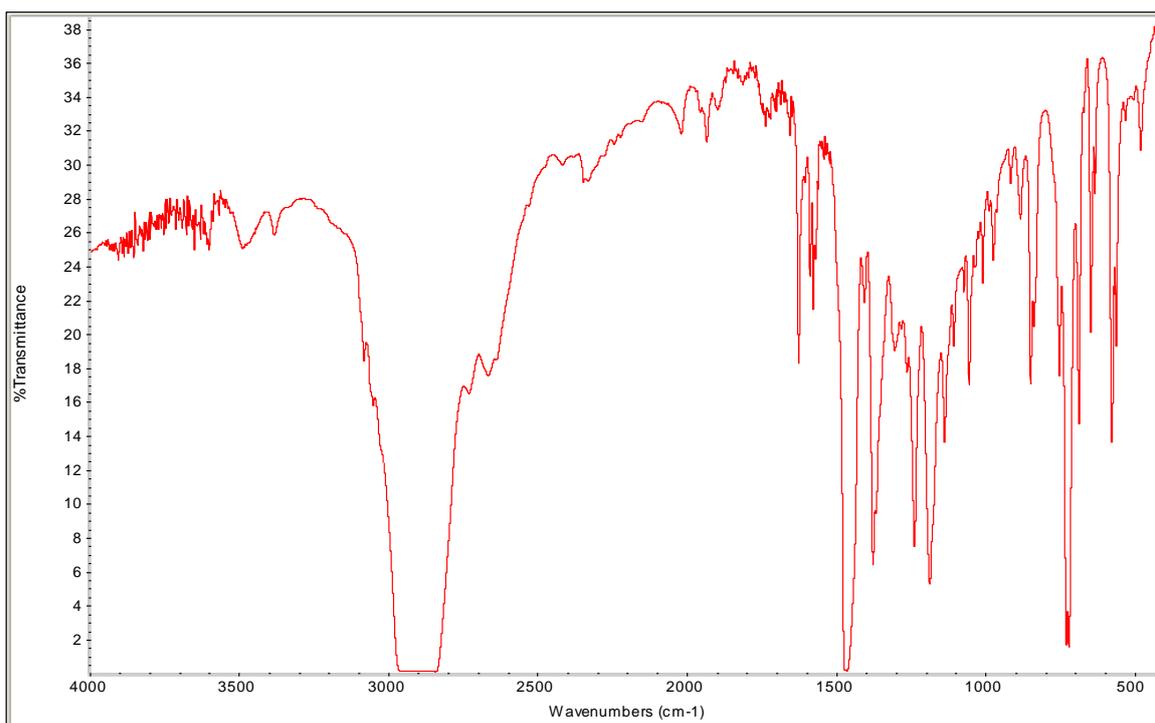
1625 m; 1581 m; 1473 s; 1378 m;
1242 m; 1185 m; 1141; 1059 m;
849 m; 736 s; 723 s; 641 m; 653 m;
574 m; 565 m; 485 m.

✓ ^1H -RMN en DMSO:

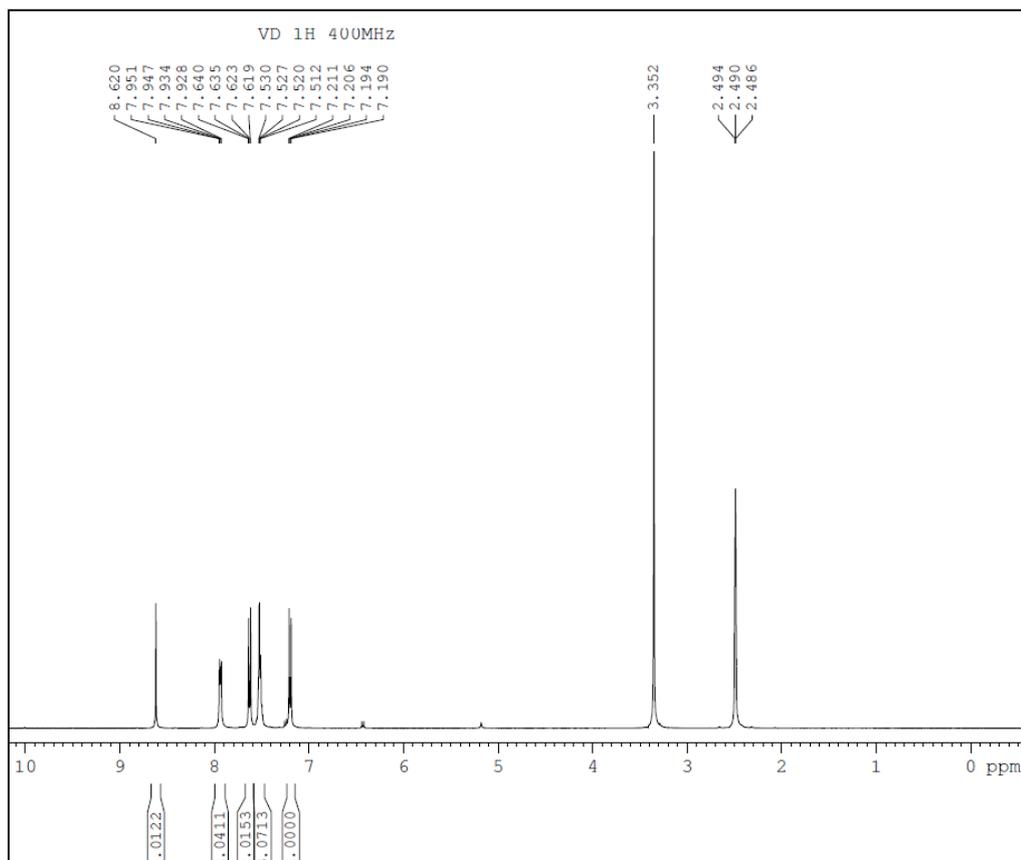
$^1\text{H} \delta(\text{SiMe}_4)$			
8,62	S	1H	N=CH
7,94	m	2H	Ho-ald
7,63	d	2H	Hm-sulf, J= 8,4 Hz
7,52	m	3H	Hm,p-ald
7,20	d	2H	Ho-sulf, J= 8,4 Hz

✓ ^{13}C -RMN en DMSO:

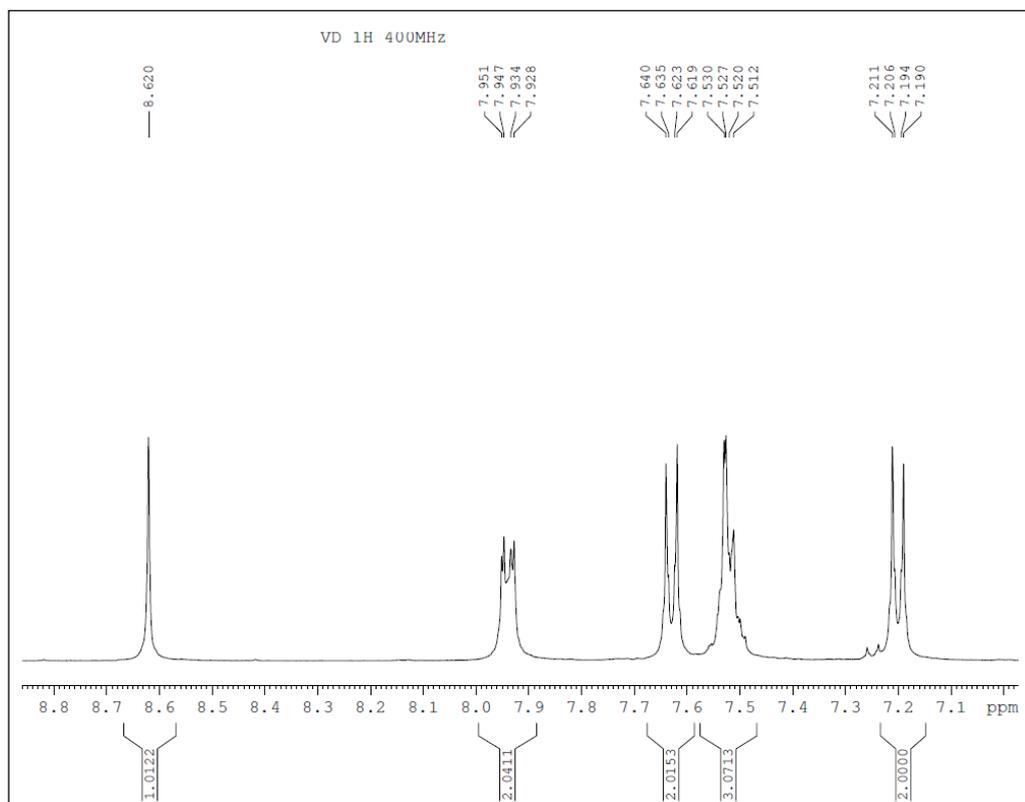
^{13}C $\delta(\text{SiMe}_4)$	
161,01	N=CH
151,40	cuat
145,97	cuat
135,97	cuat
131,58	C p-ald
128,86	C m-sulf
128,75	C o-sulf
126,61	C m-ald
120,24	C o-ald



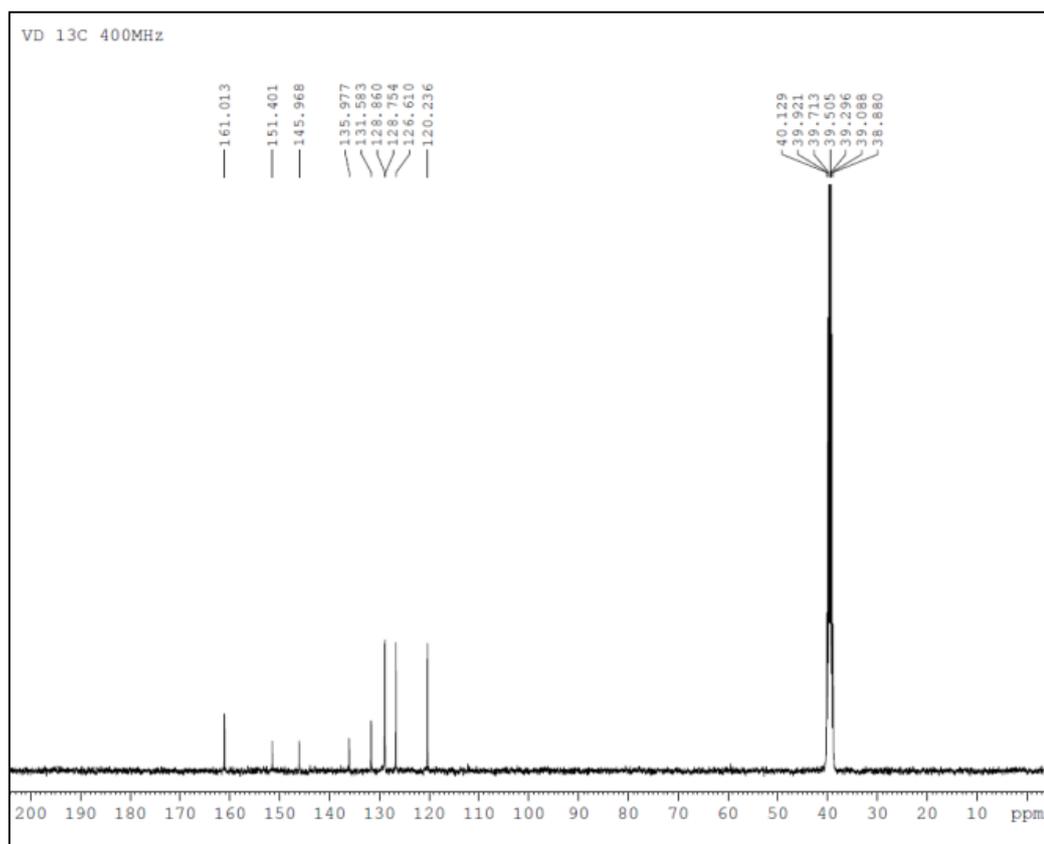
Espectro I.R de N-Benziliden-(p-sulfonato anilina).



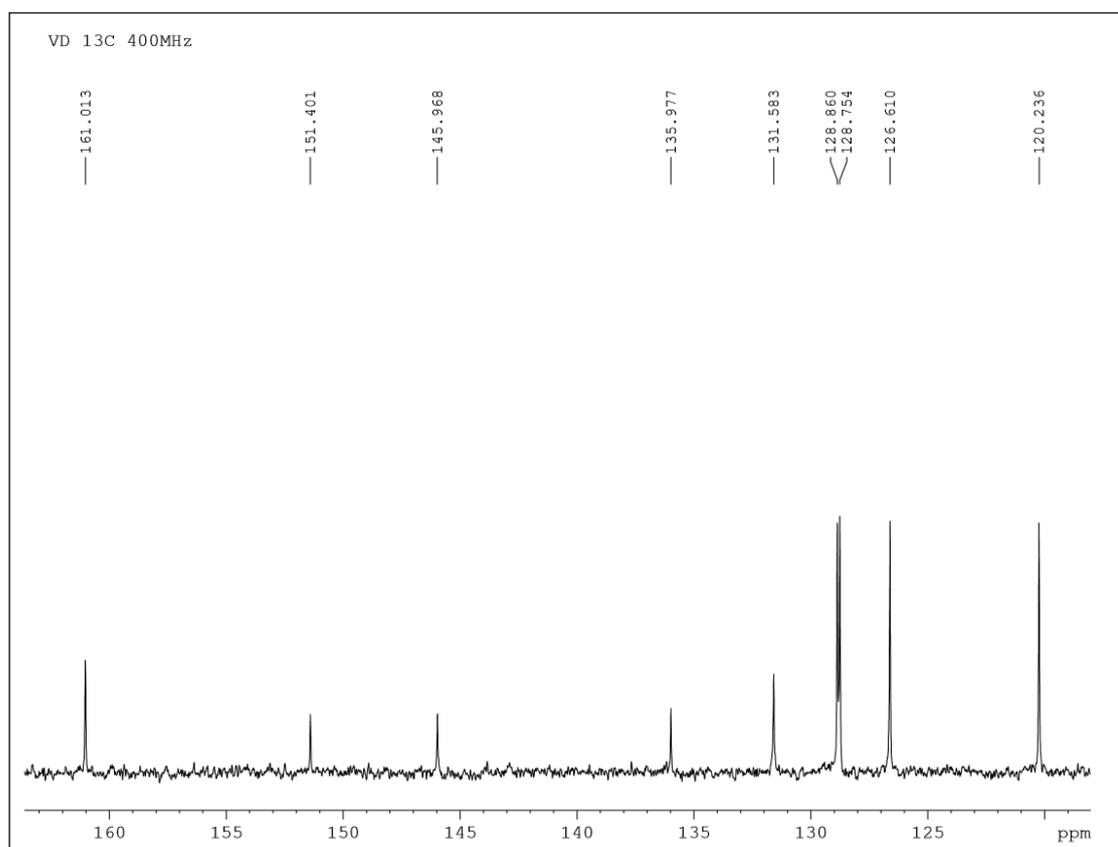
Espectro ^1H -RMN de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) en DMSO.



Zona Aromática de Espectro ^1H -RMN de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) en DMSO.



Espectro ^{13}C -RMN de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) en DMSO.



Zona Aromática de Espectro ^{13}C -RMN de N-Benciliden-(p-sulfonato anilina) en DMSO.

1.1.2 Síntesis de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina)

Se disuelven 2,5052 g de ácido sulfanílico en 40 ml de metanol caliente. Por otro lado, se disuelven 0,6215 g de hidróxido de sodio en 10 ml de metanol caliente y se dejan agitar. Cuando la sosa está bien disuelta se le añade a la disolución de ácido sulfanílico y se deja agitar de manera vigorosa, hasta quedar la solución totalmente disuelta.

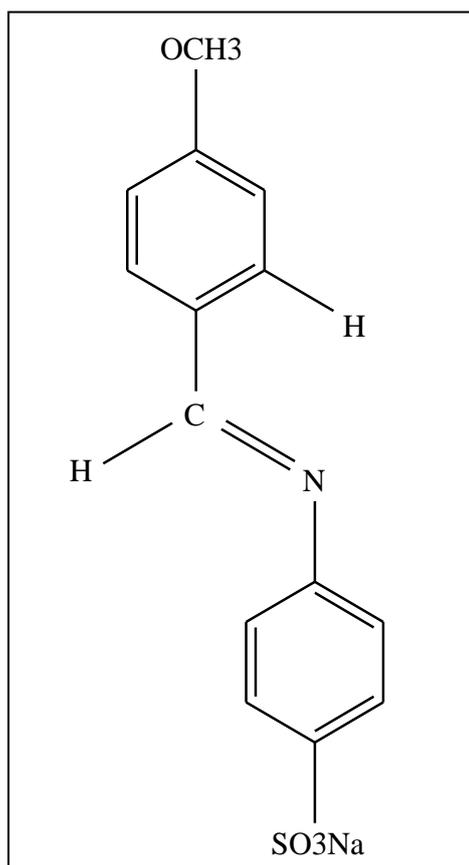
Mientras se agita se le coloca en un baño con agua y se pone a reflujo a 100°C durante 2 horas, para intentar que la suspensión blanca formada se disuelva.

Tras las dos horas se observa una mezcla de reacción totalmente transparente con la suspensión blanca que no se ha podido disolver. Se filtra en una placa a vacío y a la disolución, totalmente transparente, se le añade 1.75 ml de p-anisaldehído. La mezcla reacciona rápidamente se vuelve, en un principio, amarilla. En unos segundos se vuelve espesa y más clara. Se dejó agitar vigorosamente durante 14 horas.

Tras pasar tantas horas agitando la mezcla de reacción se volvió más líquida. Se filtró y se lavó con acetona, etanol y diclorometano. Se dejó secar.

Cuando el producto se secó se le sometió a un baño de cloroformo caliente. En un matraz se disolvió el **N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina)** en 30 ml de cloroformo a una temperatura de la placa calefactora de 140°C y se dejó agitar durante una hora.

Tras una hora, la disolución se filtró a vacío y se lavó con cloroformo. Se dejó secar obteniendo un producto con un peso de 2.1935 g ($\mu = 51\%$).



Cálculos teóricos:

2,5052 g de ácido sulfanílico (14.4 mmoles)

NaOH → 0.6 g

$g_{p\text{-anisaldehído}} = 14.4 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 136.15 \text{ g/moles} = 1.9606 \text{ g}$

$\rho_{p\text{-anisaldehído}} = 1.12 \text{ g/ml}; \quad \rho = m/V \rightarrow V = m/\rho = 1.9606 \text{ g}/1.12 \text{ g/ml} = 1.705 \text{ ml}$

A continuación se muestra la caracterización del producto con los espectros IR y R.M.N en DMSO:

✓ I.R (cm⁻¹):

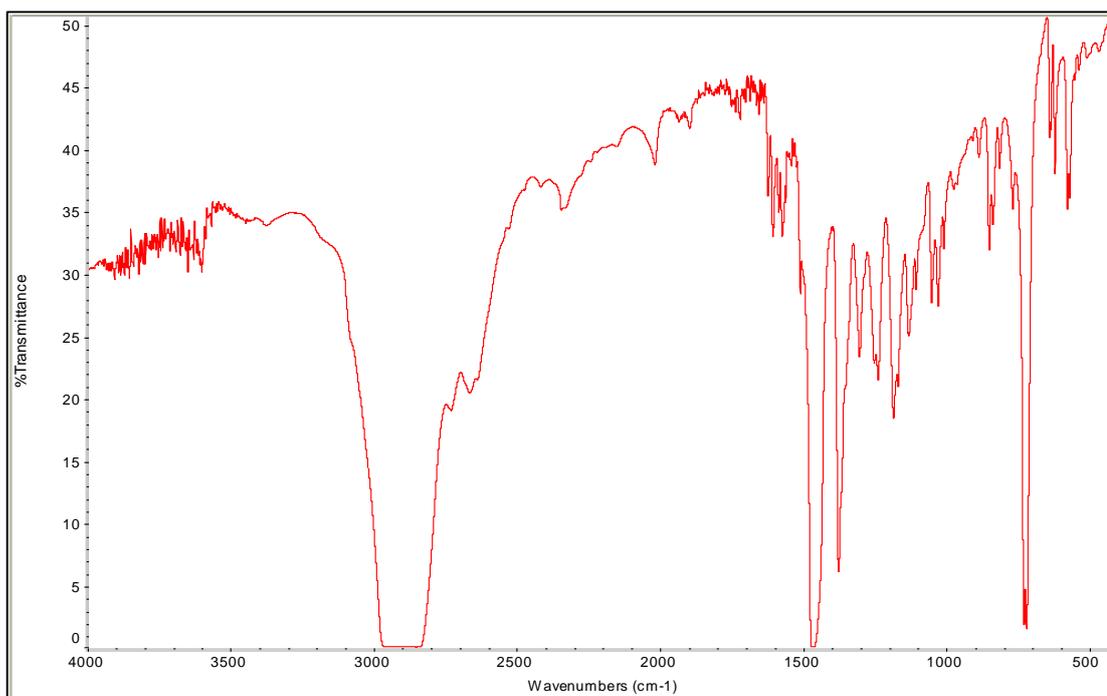
1610 m; 1575 m; 1477 s; 1381 s;
1309 m; 1239 m; 1189 m; 1166 m;
1138 m; 1055 m; 1030 m; 853 m; 833
m; 818 m; 770 m; 736 s; 726 s; 644 m;
628 m; 581m.

✓ ^1H -R.M.N en DMSO:

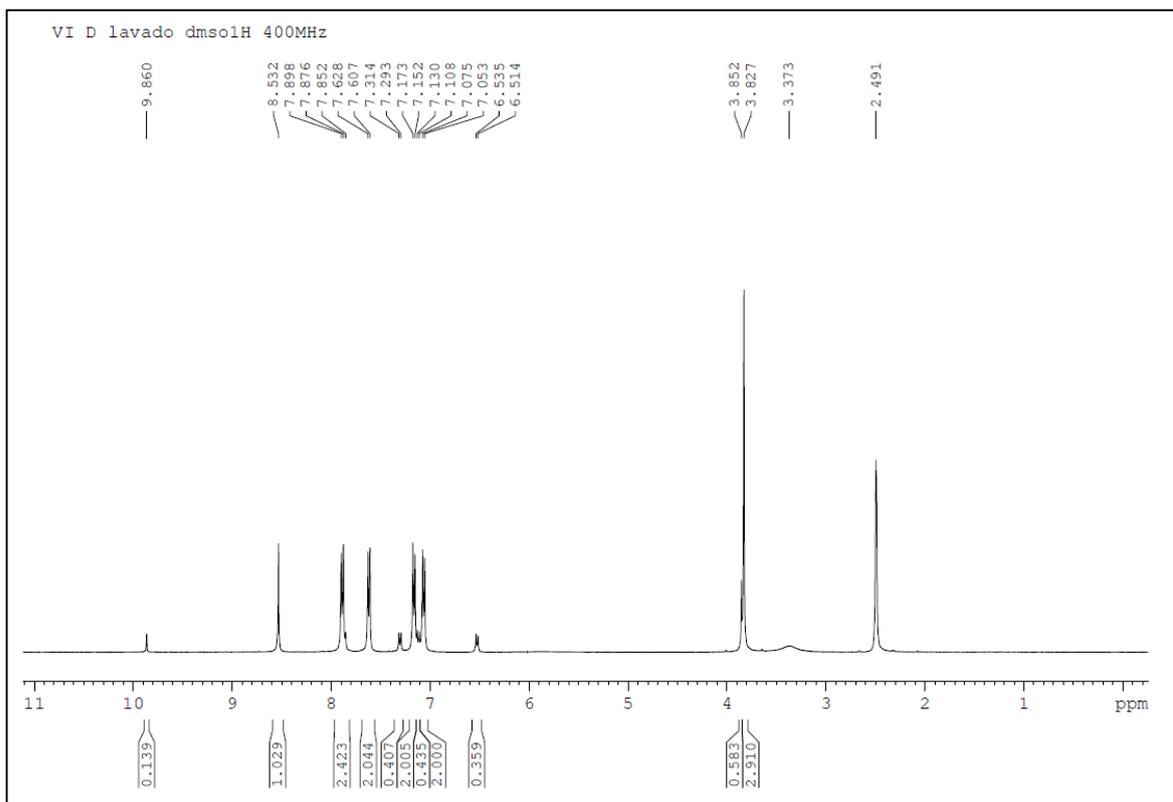
$^1\text{H } \delta(\text{SiMe}_4)$			
8,53	S	1H	N=CH
7,88	d	2H	Ho-ald, J= 8,8 Hz
7,61	d	2H	Hm-sulf, J= 8,4 Hz
7,16	d	2H	Ho-sulf, J= 8,4 Hz
7,06	d	2H	Hm-ald, J= 8,8 Hz
3,84	m	3H	OCH ₃

✓ ^{13}C -R.M.N en Metanol deuterado:

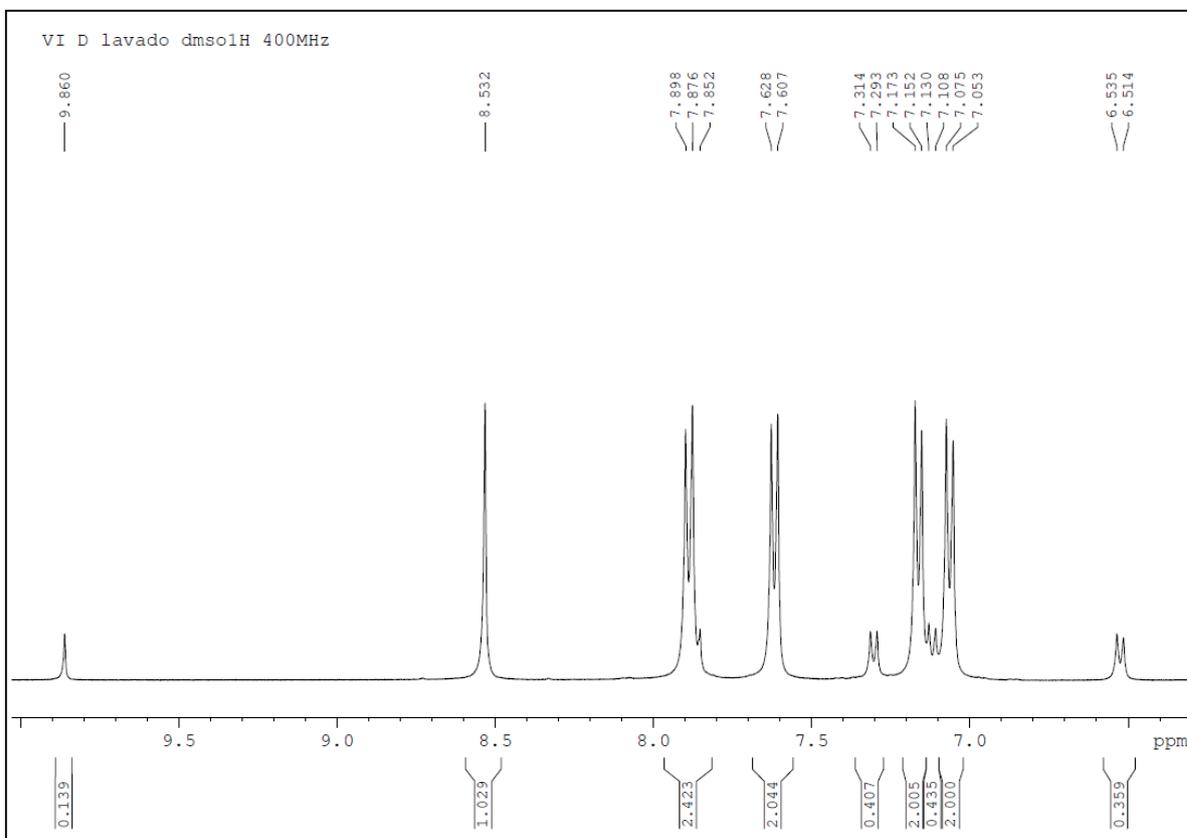
$^{13}\text{C } \delta(\text{SiMe}_4)$	
161,89	N=CH
159,91	cuat
153,57	cuat
133,35	cuat
130,26	cuat
128,63	C m-sulf
127,59	C o-sulf
113,38	C m-ald
113,07	C o-ald



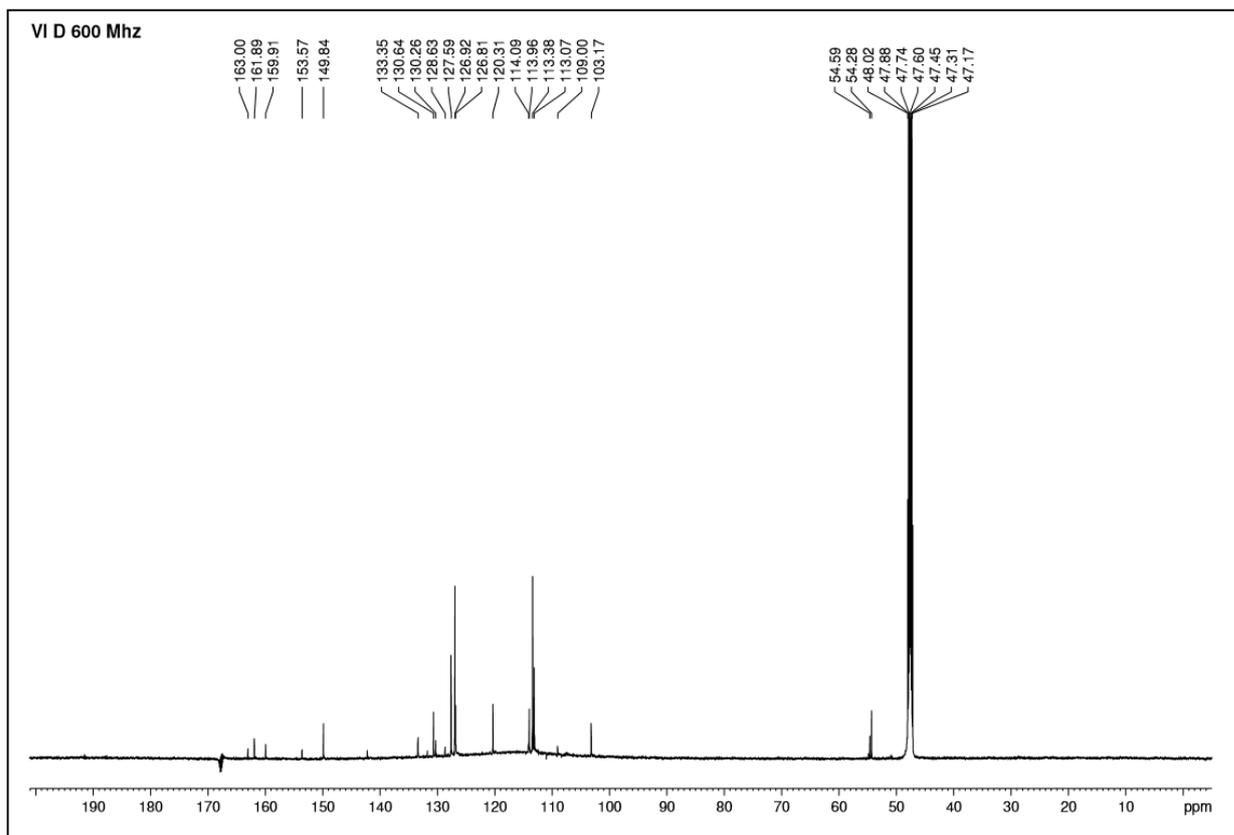
Espectro I.R de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina).



Espectro ^1H -RMN de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina) en DMSO.



Zona Aromática Espectro ^1H -RMN de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina) en DMSO.

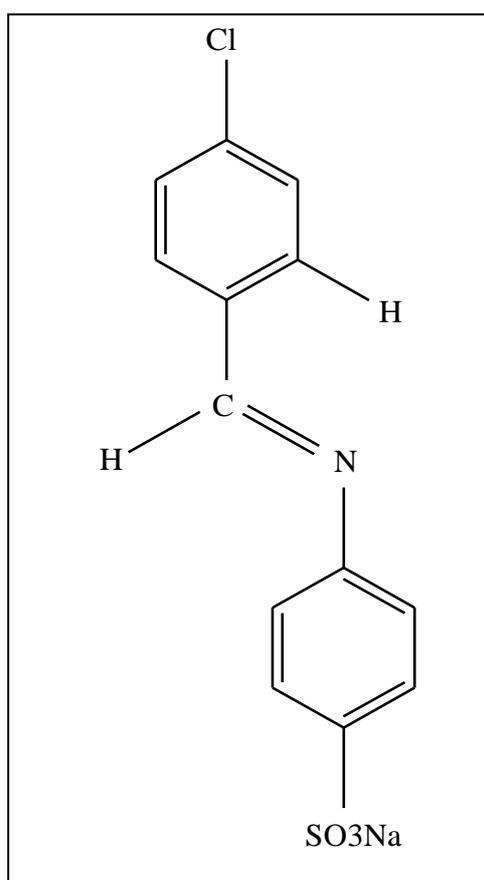


Espectro ^{13}C -RMN de N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina) en Metanol.

1.1.3 Síntesis de N-(4-Clorobenciliden) -(p-sulfonato anilina)

Preparación igual que el punto anterior pero utilizando: 2.5034 g de ácido sulfanílico; 0.6241 g de NaOH en 15 ml de metanol; sabiendo que el pm N-(4-Clorobenciliden)-(p-sulfonato anilina)= 140,57 g/mol se añadió 2.03 g de 4-clorobenzaldehído a la disolución restante.

En este caso se omitió el último paso (el lavado con cloroformo caliente), y se lavó con acetona, etanol y diclorometano obteniéndose 2.9685 g de N-(4-Clorobenciliden) -(p-sulfonato anilina) ($\mu= 65\%$).



Cálculos teóricos:

2,5034 g de ácido sulfanílico (14.4 mmoles)

NaOH → 0.6 g

g_{4-Clorobenzaldehído} = $14.4 \cdot 10^{-3}$ moles \cdot 140.57 g/moles = 2.0242 g

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se muestra la caracterización del producto con los espectros IR y R.M.N en DMSO:

✓ I.R (cm⁻¹):

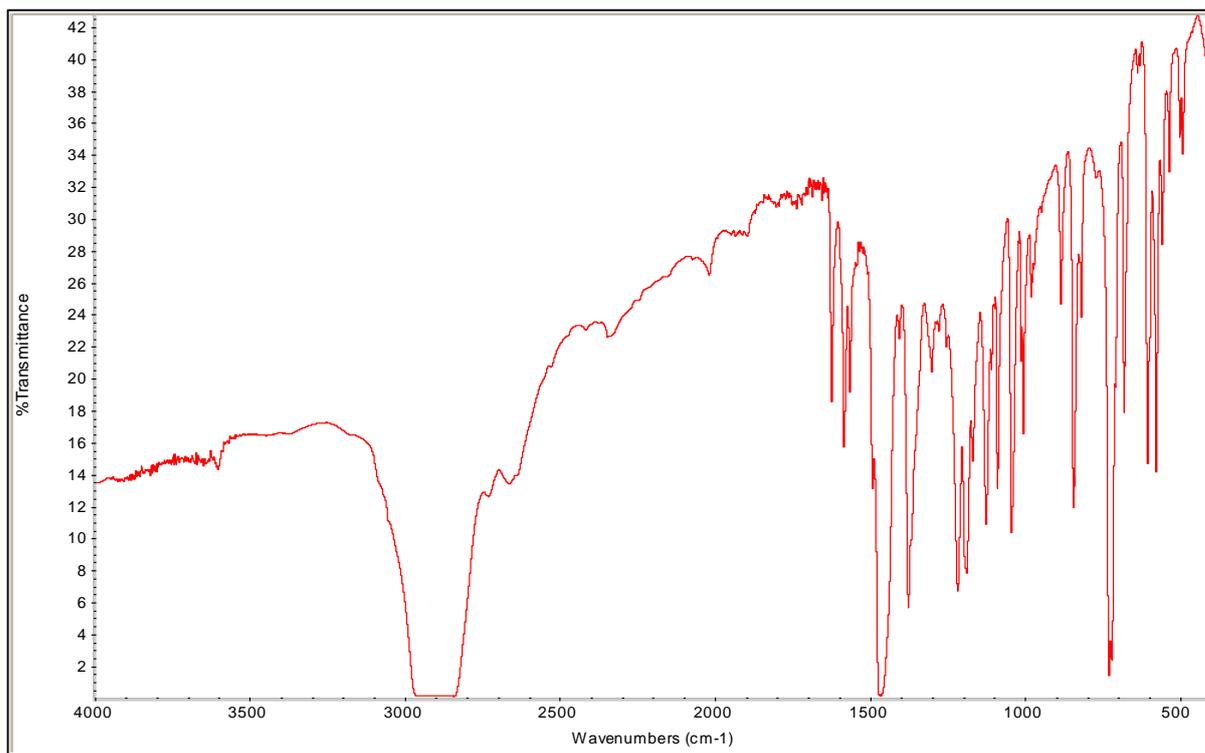
1625 m; 1584 m; 1470 m; 1375 s; 1220 m; 1185 m; 1128 m; 1100 m; 1040 m; 1011 m; 888 m; 843 m; 737 s; 688 m; 609 m; 577 m; 561 m; 533 m; 495 m.
--

✓ ¹H-R.M.N en DMSO:

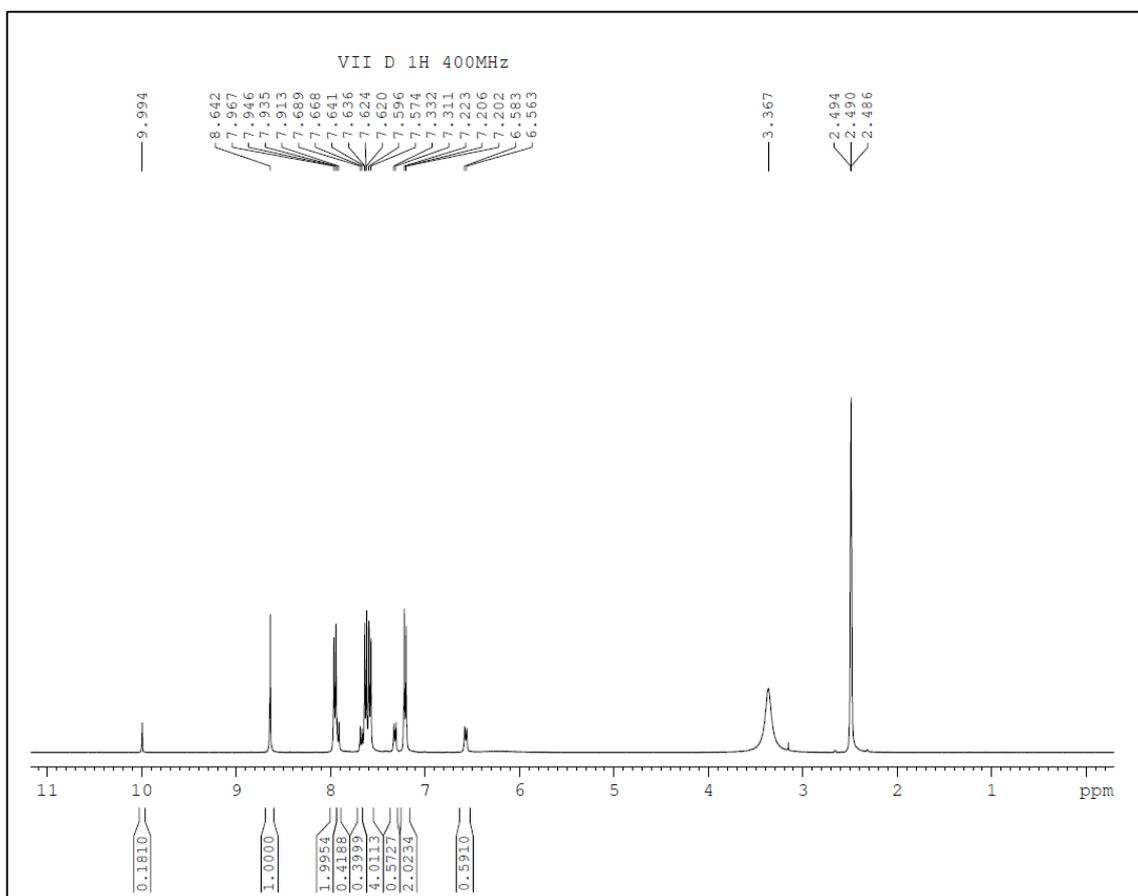
¹ H δ(SiMe ₄)			
8,64	S	1H	N=CH
7,95	d	2H	Ho-ald, J= 8,8 Hz
7,63	d	2H	Hm-sulf, J= 8,4 Hz
7,58	d	2H	Ho-ald, J= 8,8 Hz
7,21	d	2H	Ho-sulf, J= 8,4 Hz

✓ ¹³C-R.M.N en DMSO:

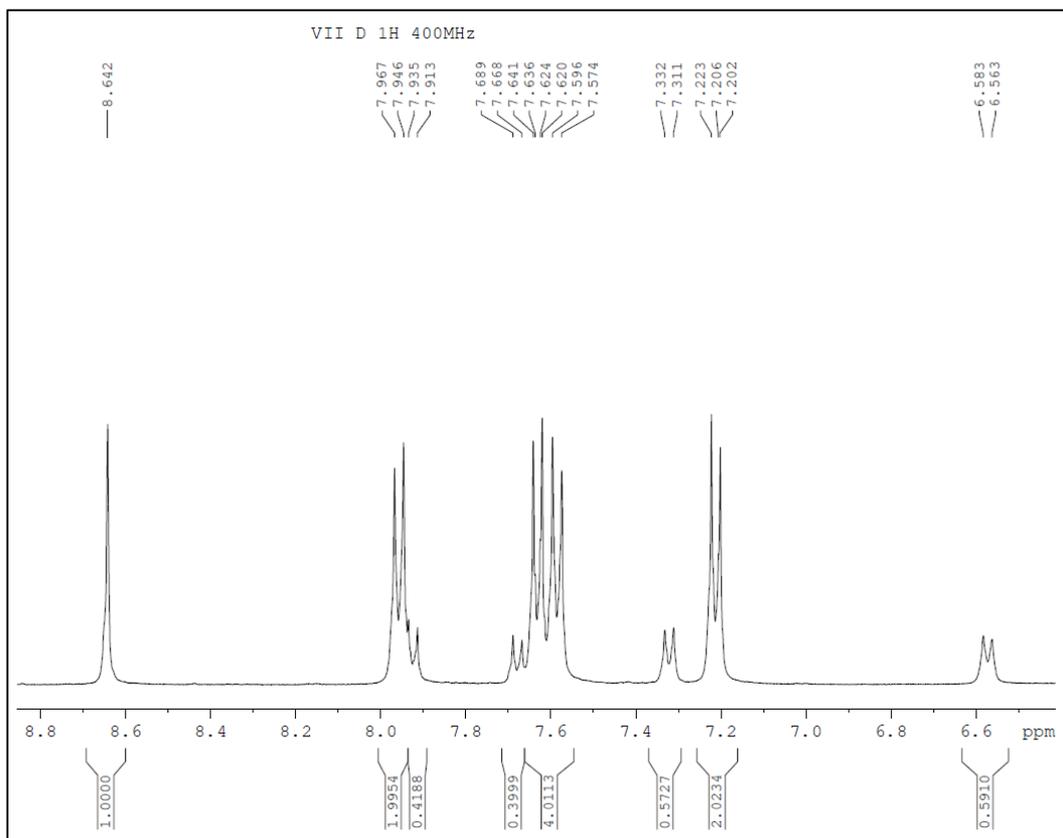
¹³ C δ(SiMe ₄)	
159,78	N=CH
151,03	cuat
146,17	cuat
136,11	cuat
134,84	cuat
130,36	C m-sulf
128,99	C o-sulf
126,61	C m-ald
120,31	C o-ald



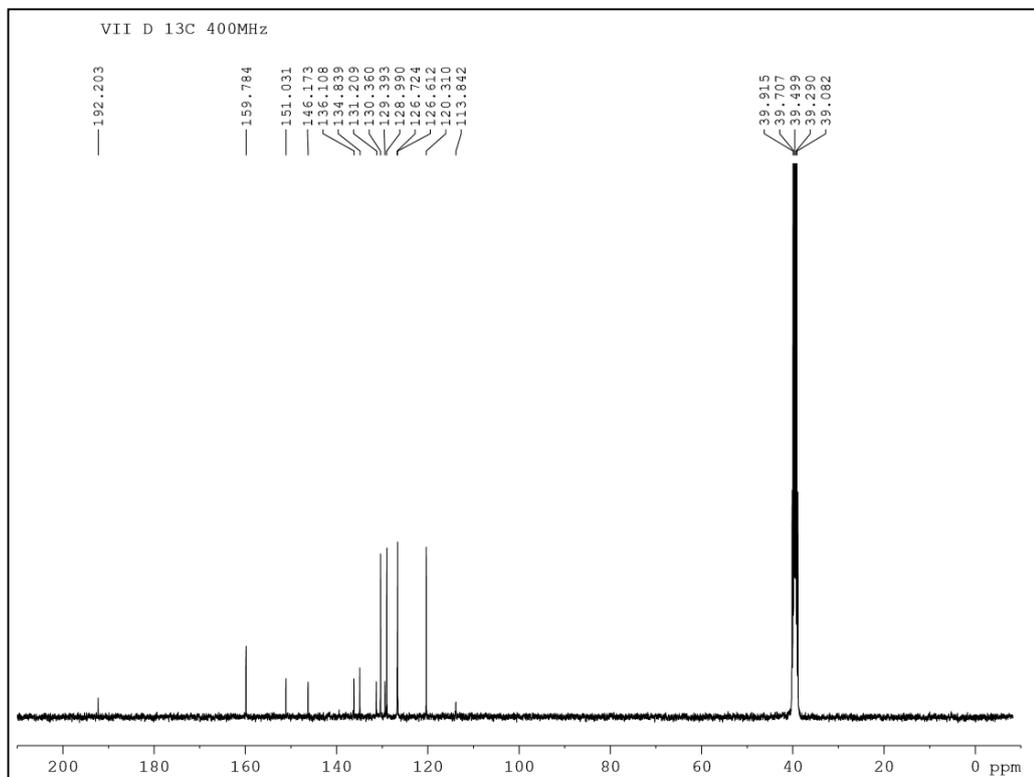
Espectro I.R de N-(4-Clorobenciliden) -(p-sulfonato anilina)



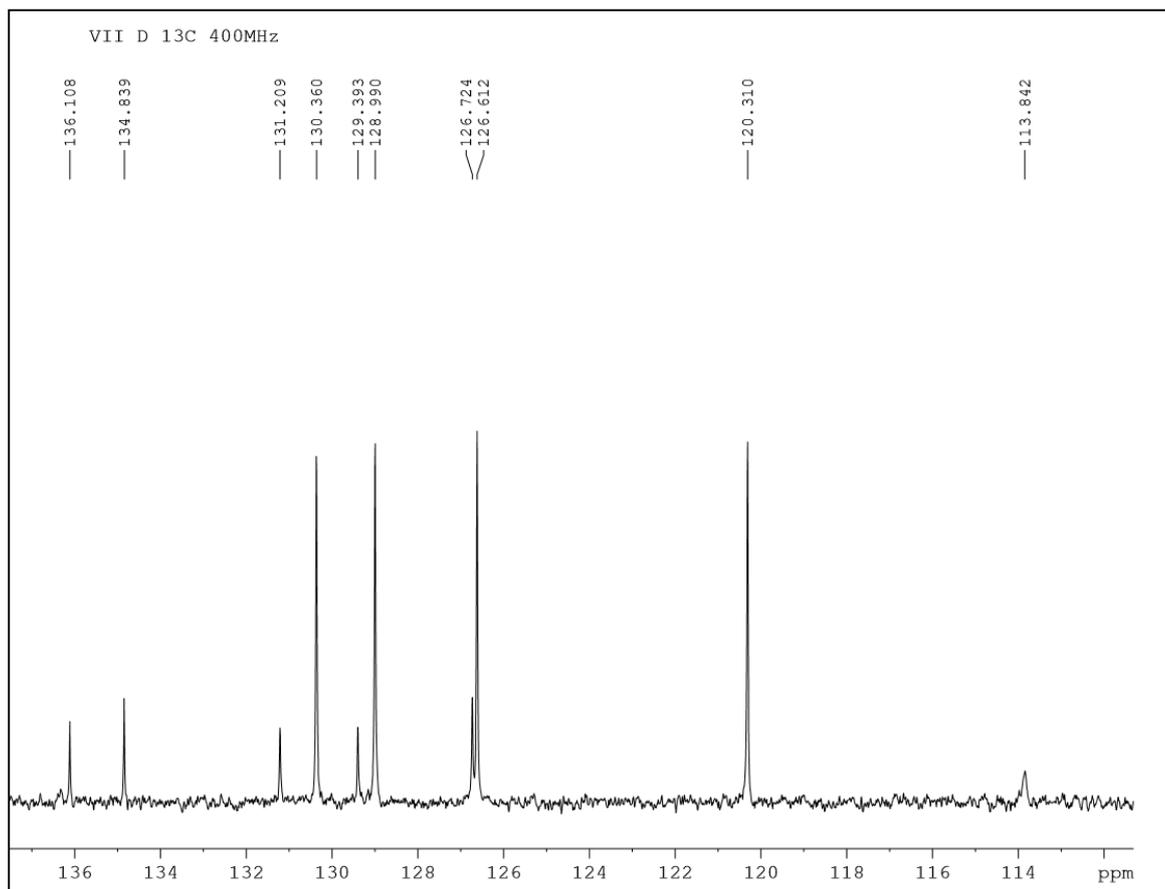
Espectro ¹H-RMN de N-(4-Clorobenciliden) -(p-sulfonato anilina) en DMSO.



Zona Aromática Espectro ^1H -RMN de Sulfonato de 4-Clorobenzaldehído en DMSO.



Espectro ^{13}C -RMN de Sulfonato de 4-Clorobenzaldehído en DMSO.



Ampliación Aromática Espectro ^{13}C -RMN de N-(4-Clorobenciliden) -(p-sulfonato anilina) en DMSO.

. PREPARACIÓN Y ESPECTROS DE NUEVOS PALADACICLOS CON PUENTES DE ACETATO (II)

1.2.1 Preparación de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}^{\wedge}\text{Na}_3)]_2$

A una suspensión caliente y agitada (durante 15 min. A 185°C) de 60 ml de ácido acético glacial y 0.5062 g de acetato de paladio (II) se le añaden rápidamente 0.72 g **N(4-Metoxibenciliden)-(P-sulfonato anilina)**, para ver cómo reacciona en el momento 0. En un principio se observa que la base de Schiff no se disuelve bien. La mezcla va cogiendo un color naranja cada vez más oscuro y un poco más opaco. Dejamos agitar durante 40 minutos.

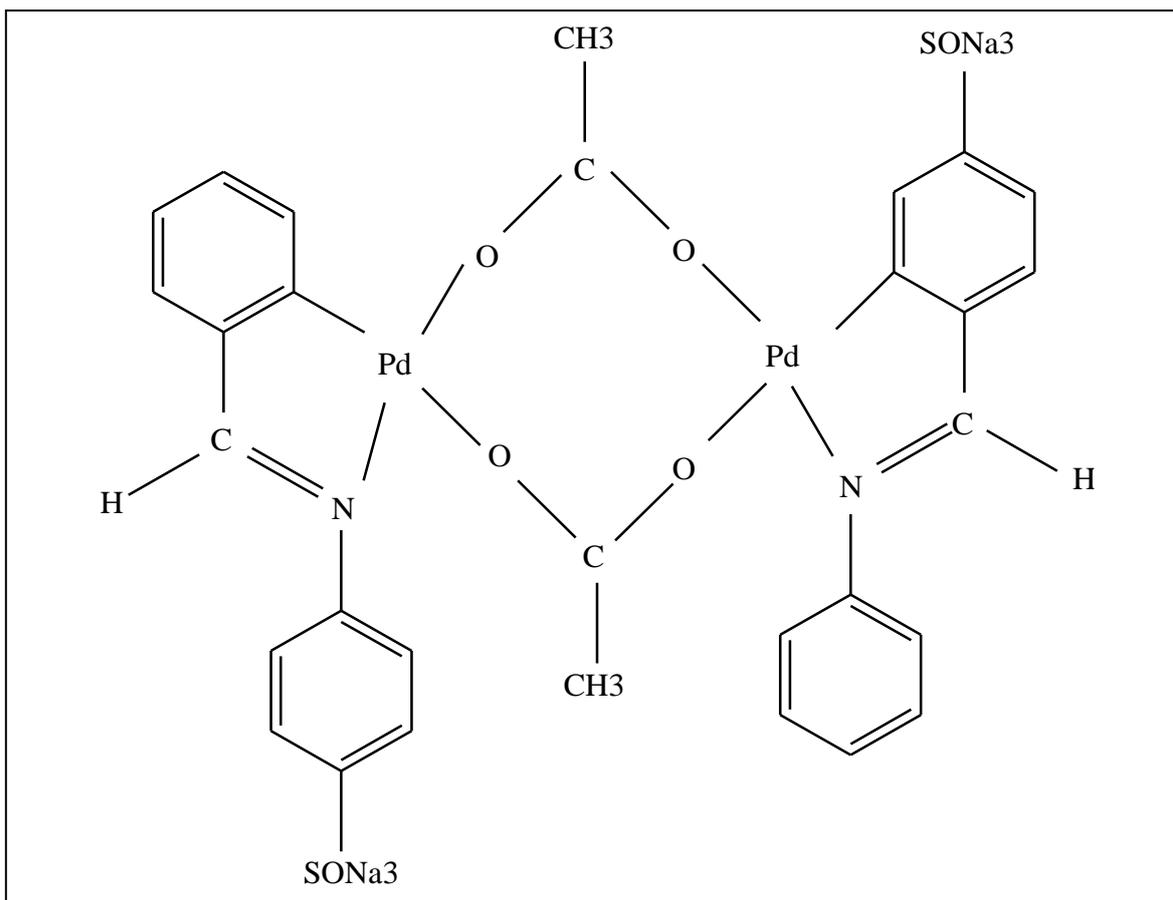
Tras observar que la base de Schiff no se disuelve bien, y para ayudar a la totalidad de la mezcla se aumenta la temperatura del baño en aceite a unos 250°C. A la media hora después de aumentar la temperatura vemos como la disolución se vuelve negra y pastosa.

Para recuperar el producto hacemos pasar la disolución por una placa con celita donde quedará todo el paladio. La disolución obtenida la dejamos al frigo 24h.

Al día siguiente, metemos el matraz en el rotavapor con el fin de evaporar todo el acético y quedarnos con el crudo. Tras una hora en el rotavapor se obtiene una pasta naranja. Quitamos la mezcla del rotavapor, le añadimos acetona, en la que es insoluble, y lo dejamos agitar. Una hora más tarde la disolución se vuelve totalmente homogénea, de un aspecto naranja oscuro.

La disolución resultante se filtra y se deja secar. Se observa que sí se recupera producto. Producto naranja, típico de los puentes de acetato.

Se obtiene un producto de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{bza})]_2$ de 0.7695 g ($\mu = 76,27\%$).



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

✓ Características generales:

Color	Naranja Oscuro
Rendimiento	76,27%

✓ I.R (cm⁻¹):

CH₃COO	1562
	647
C=N	1543
SO₃	1381
	1306

✓ ¹H-R.M.N en Metanol deuterado:

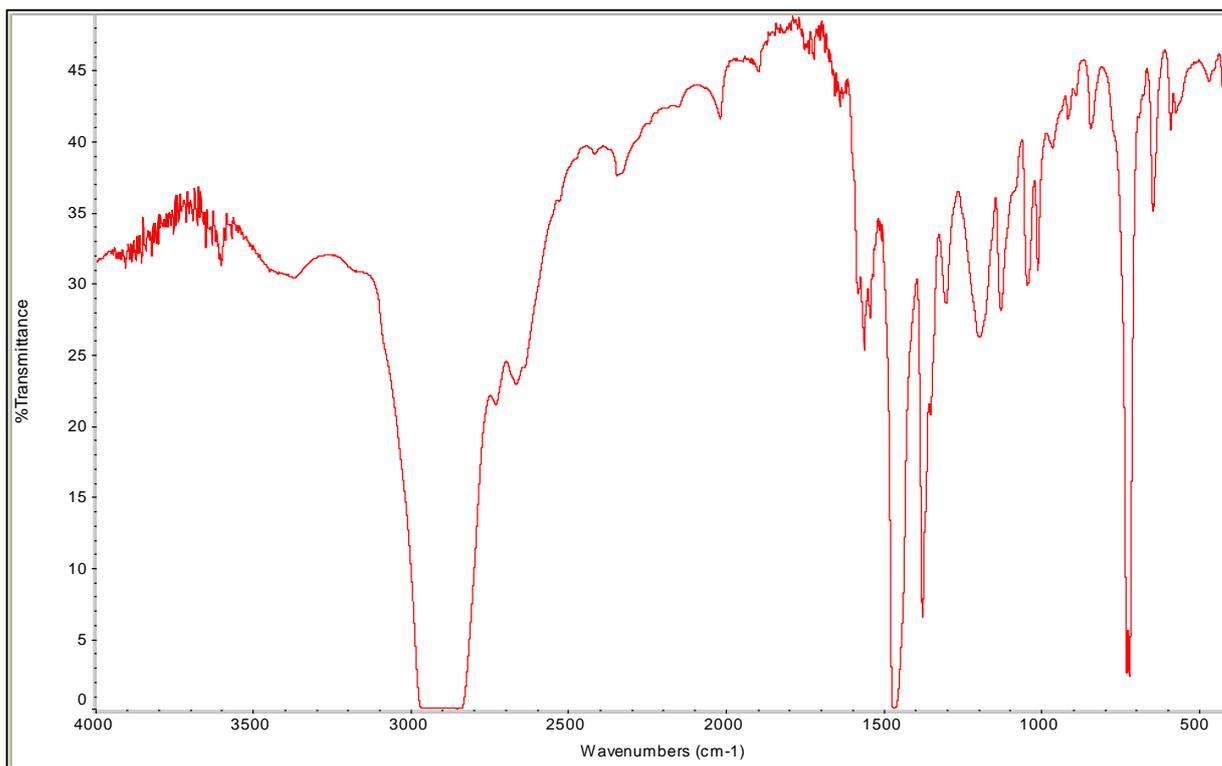
¹ H δ(SiMe ₄)			
7,93	s	1H	N=CH
7,51	d	2H	Hm-sulf, J= 8,4 Hz
7,29	d	1H	Ho-ald, J=6,4 Hz
7,07	m	1H	Hm,p-ald
6,89	m	1H	Hm,ald
6,75	d	2H	Ho-sulf, J= 8,4 Hz
6,35	d	1H	Hm-ald, J= 7,6 Hz
1,77	s	3H	CH ₃

✓ ¹³C-R.M.N en Metanol deuterado:

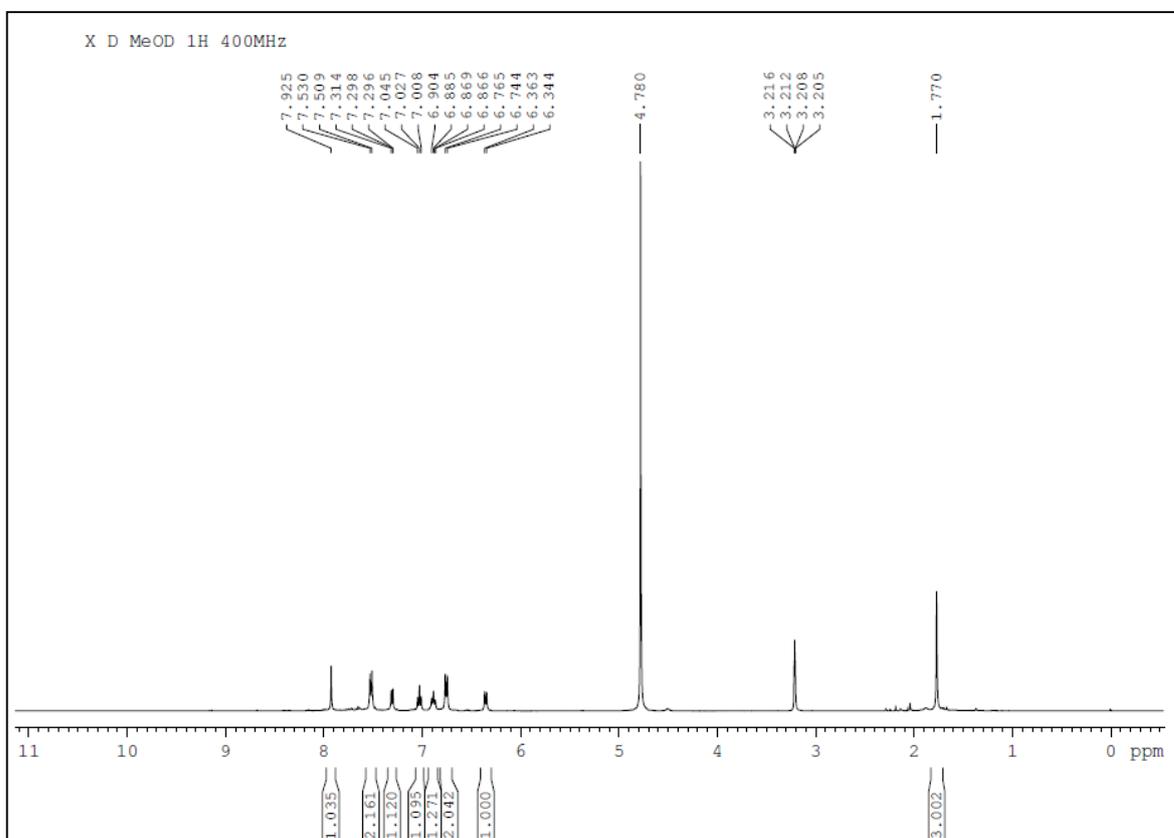
¹³ C δ(SiMe ₄)	
181,54	C=O
176,69	N=CH
155,91	C-S
150,27	C-N
147,31	C-C
145,11	C-Pd
132,98	C m-ald
132,45	C m-ald
129,87	C o-ald
127,16	C m-sulf
125,66	C p-ald
124,02	C o-sulf
24,23	CH ₃

✓ ESI: Pm= 894,84 g/mol

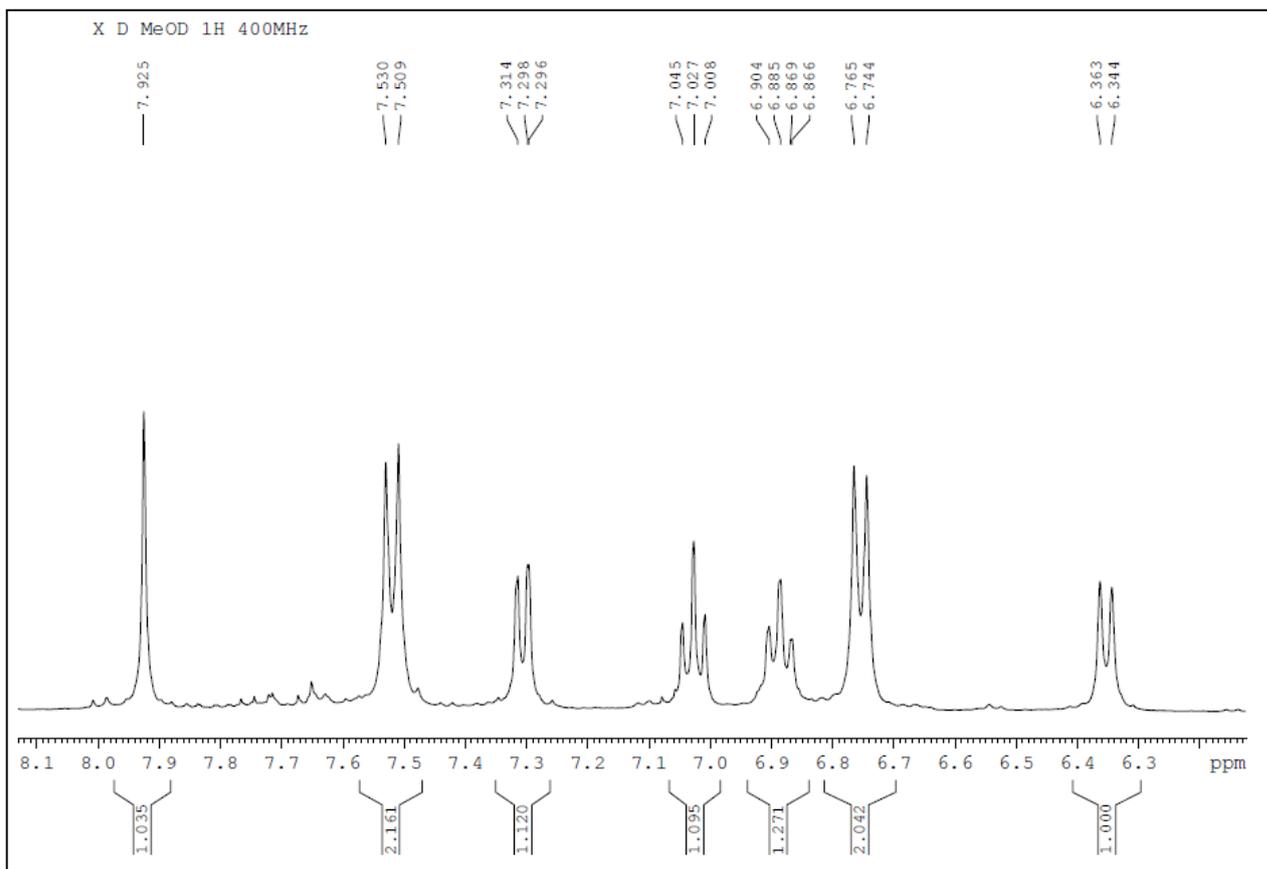
Fragmento	m/z
Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO ₂)	406,97
Pd(μ-AcO)(C [^] N-SO)	393,95



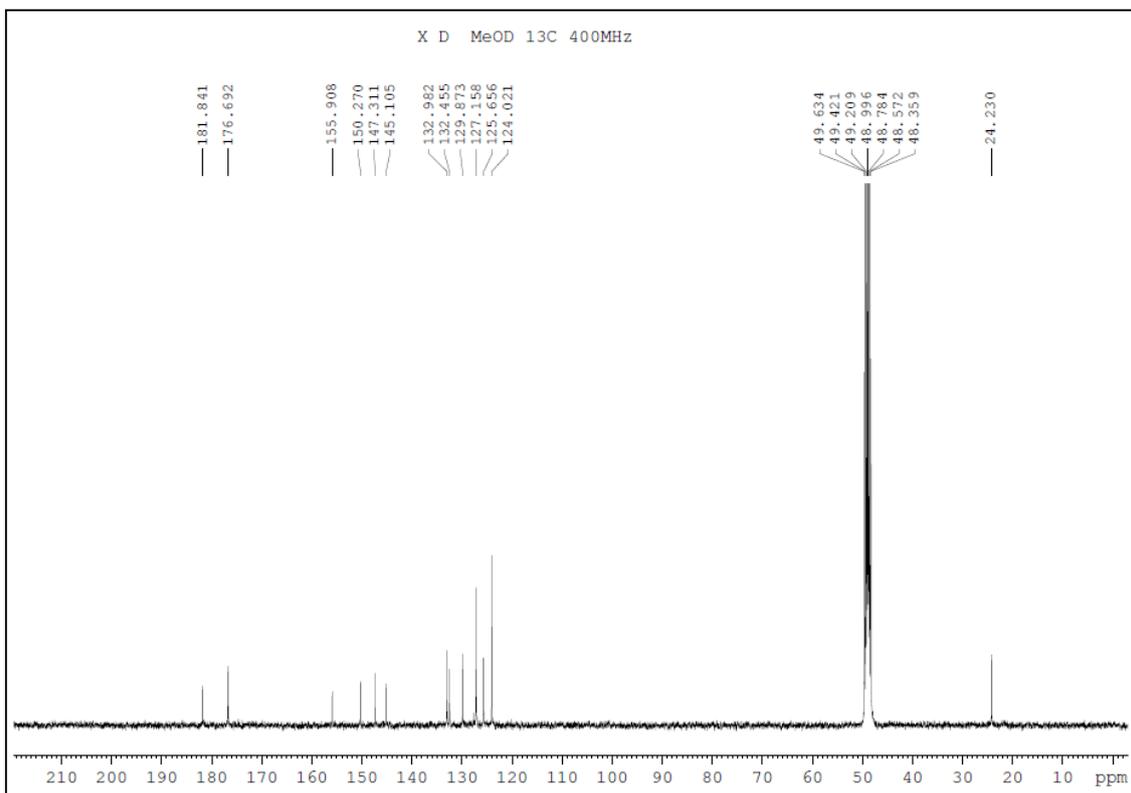
Espectro I.R de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$



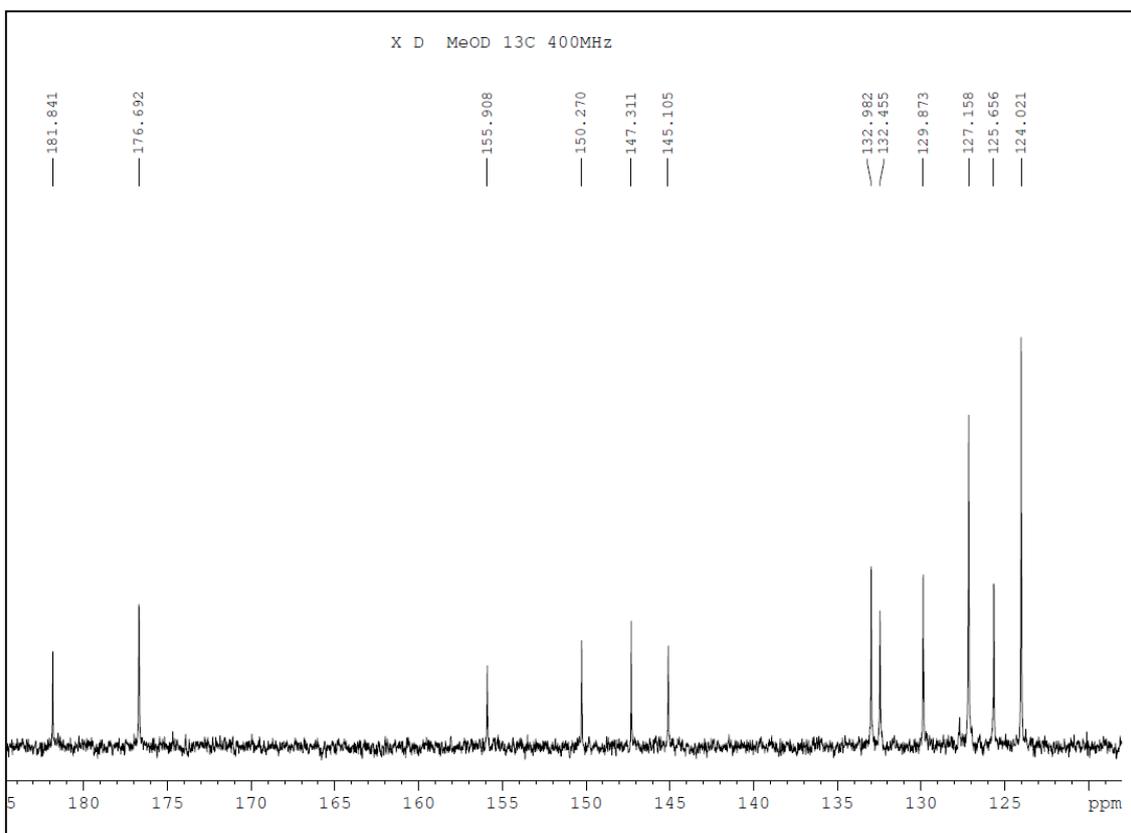
Espectro $^1\text{H-RMN}$ de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol



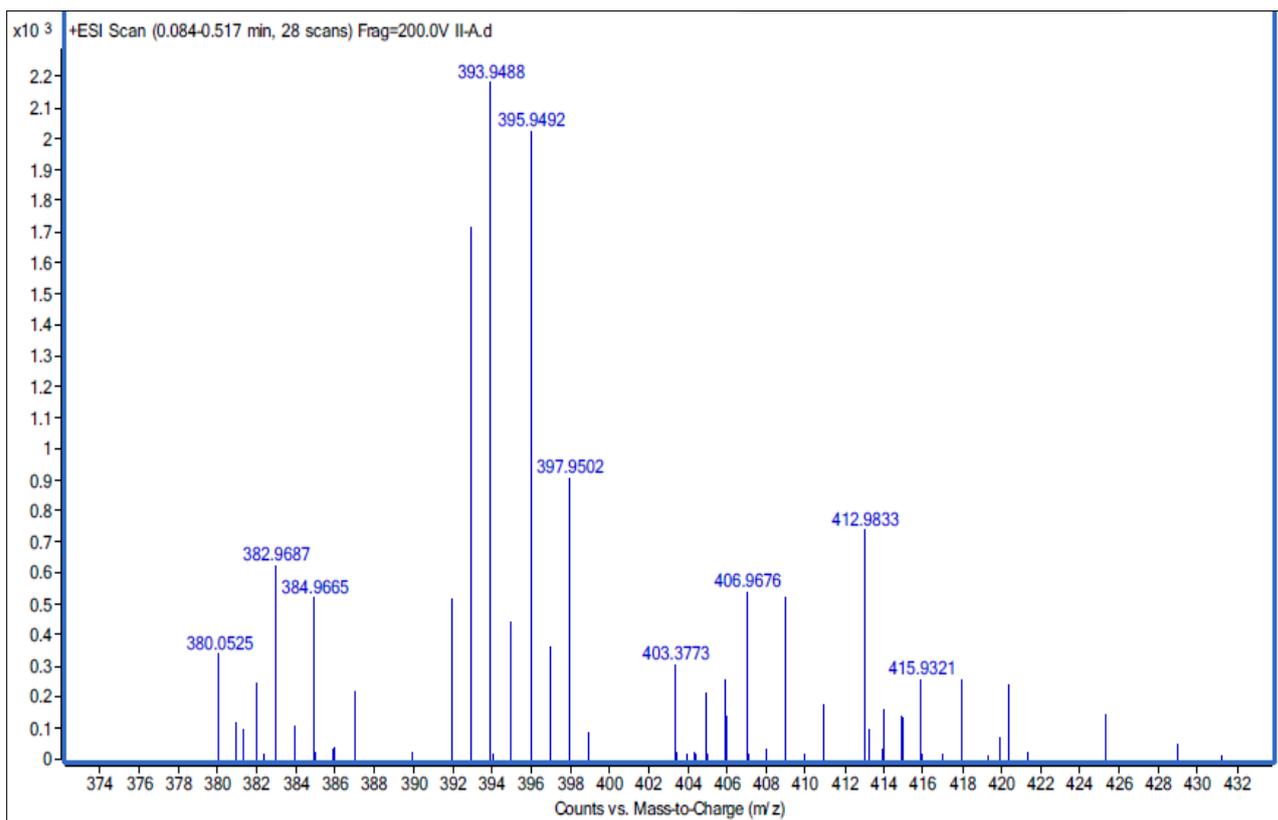
Ampliación Aromática Espectro ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N}\text{-SONa}_3)]_2$ en Metanol.



Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol.



Ampliación Zona Aromática de Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$ en Metanol



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

1.2.2 Preparación $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$

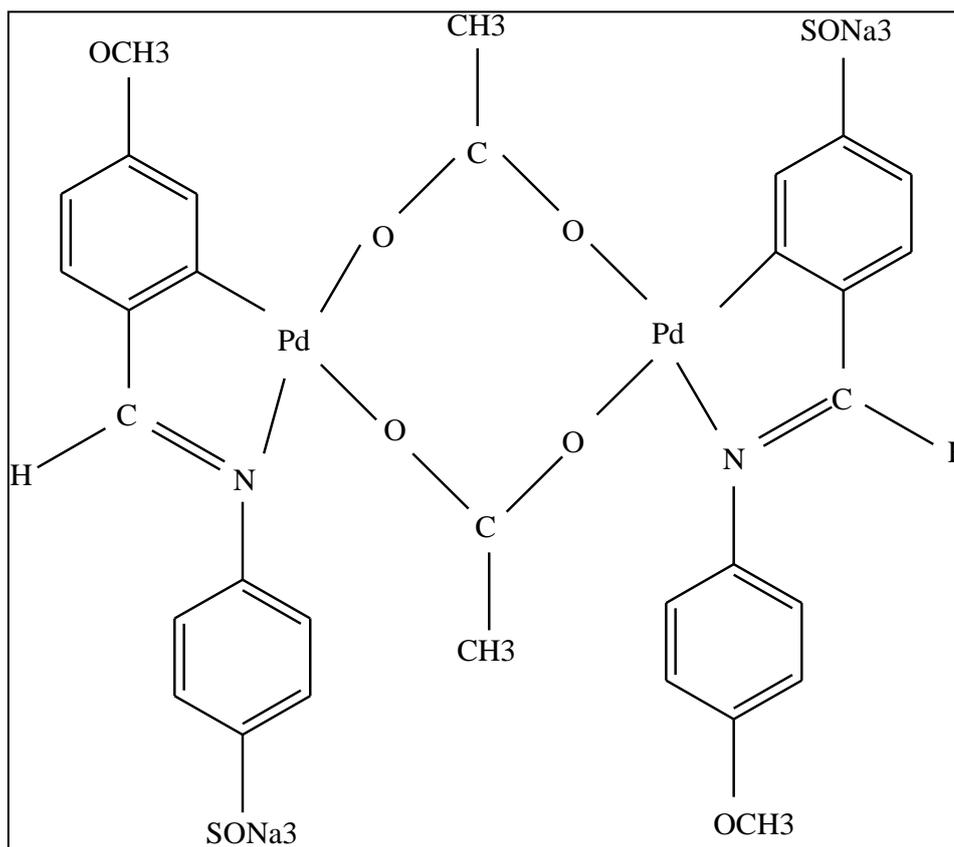
Igual que el anterior pero se utilizó 0.45 g de acetato de paladio (II) y se le añadió 0.66 g de **N-(4-Metoxibenciliden)-(p-sulfonato anilina)**. Se observa un cambio de color rojizo de la primera disolución a un color amarillo transparente una vez que se le añade la base de schiff. Se dejó agitar y calentar a 100°C hasta 15 minutos y se pudo observar como el color de la reacción se volvió más naranja y transparente.

La solución de reacción agitando, vigorosamente, en todo momento la ponemos a reflujo durante 2 horas y media. Después de este tiempo se pudo ver restos de un sólido negro en suspensión por lo que se procedió a pasar la disolución por una placa con celite para eliminar el posible residuo.

La disolución restante, totalmente disuelta con un aspecto anaranjado-transparente, se dejó en el frigo durante 24 horas.

Tras 24 horas, la reacción se dejó a temperatura ambiente para que se descongelase, se filtró, se lavó con éter y el producto se dejó secar.

Se consiguió un producto de peso 0.7591 g ($\mu = 79.4\%$).



La caracterización de este compuesto es la siguiente:

✓ Características generales:

Color	Naranja
Rendimiento	79,40%

✓ I.R (cm⁻¹):

CH₃COO	1644
	631
C=N	1587
	1568
sustitucion -para	1036
	846
SO₃	1312

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

✓ ¹H-R.M.N en Metanol deuterado:

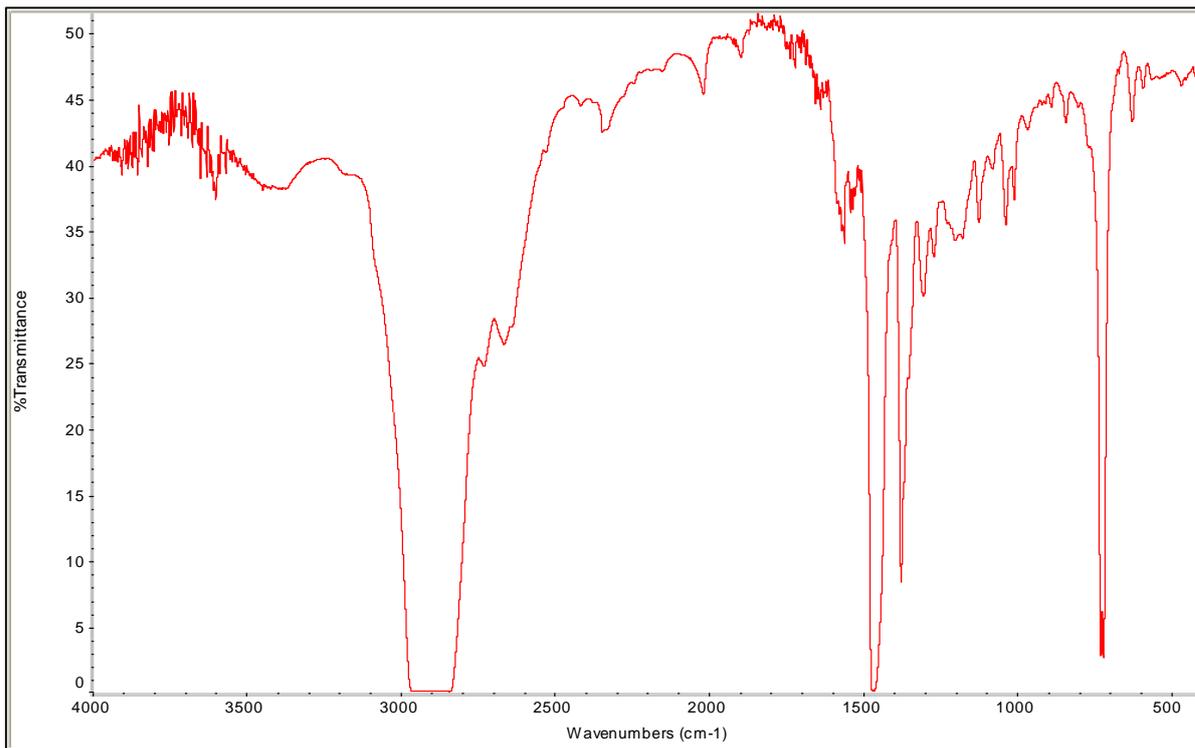
¹ H δ(SiMe ₄)			
7,73	s	1H	N=CH
7,54	d	2H	Hm-sulf, J= 8,4 Hz
7,25	d	1H	Ho-ald, J= 8,4 Hz
6,67	d	2H	Ho-sulf, J= 8,4 Hz
6,57	dd	1H	Hm-ald, J ₁ = 8,4 Hz J ₂ =2,4 Hz
5,84	d	1H	Hm-ald, J= 2,4 Hz
3,50	s	3H	OCH ₃
1,76	s	3H	CH ₃

✓ ¹³C-R.M.N en Metanol deuterado:

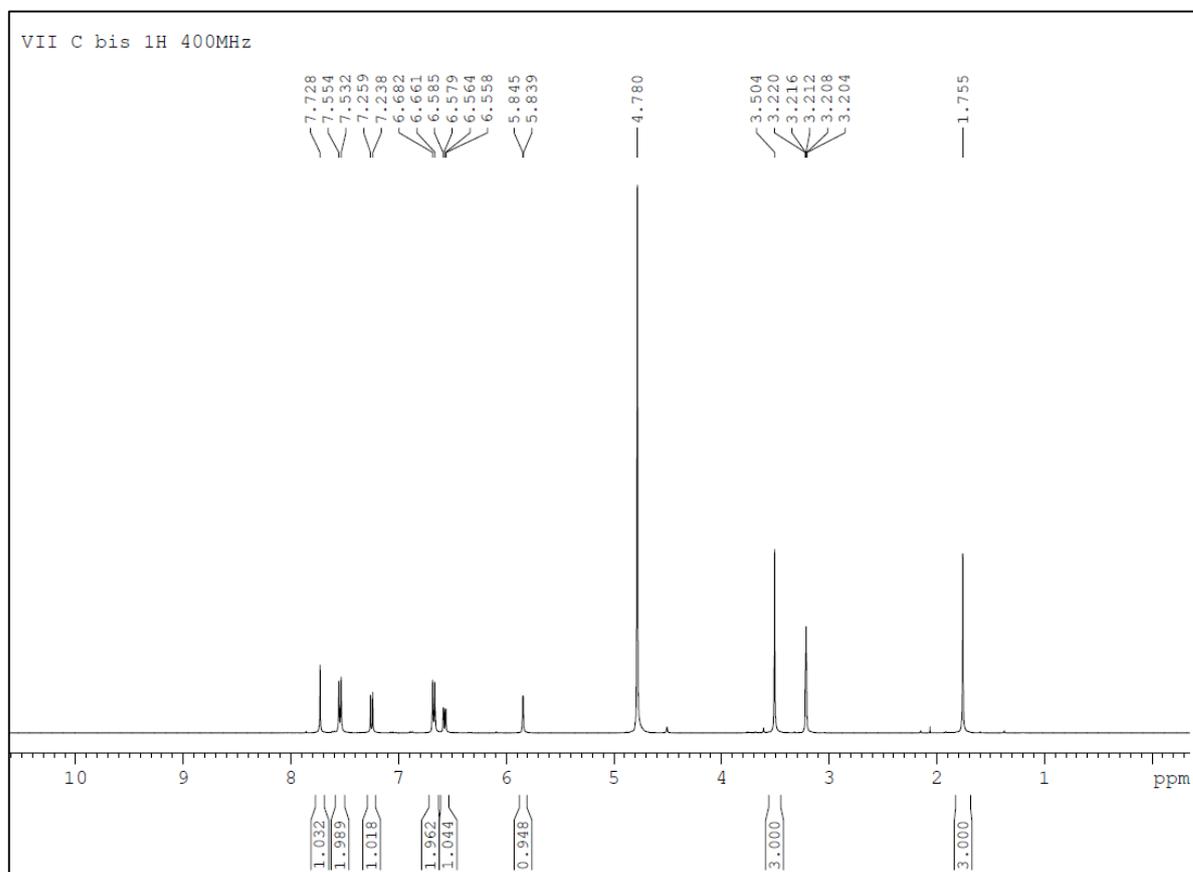
¹³ C δ(SiMe ₄)	
181,67	C=O
175	N=CH
162,3	cuat
159,24	cuat
150,16	cuat
144,86	cuat
139,88	cuat
131,47	C m-ald
126,94	C m-sulf
123,88	C o-sulf
117,22	C o-ald
112,51	C m-ald
56,02	OCH ₃
24,23	CH ₃

✓ E.S.I: Pm= 954 g/mol:

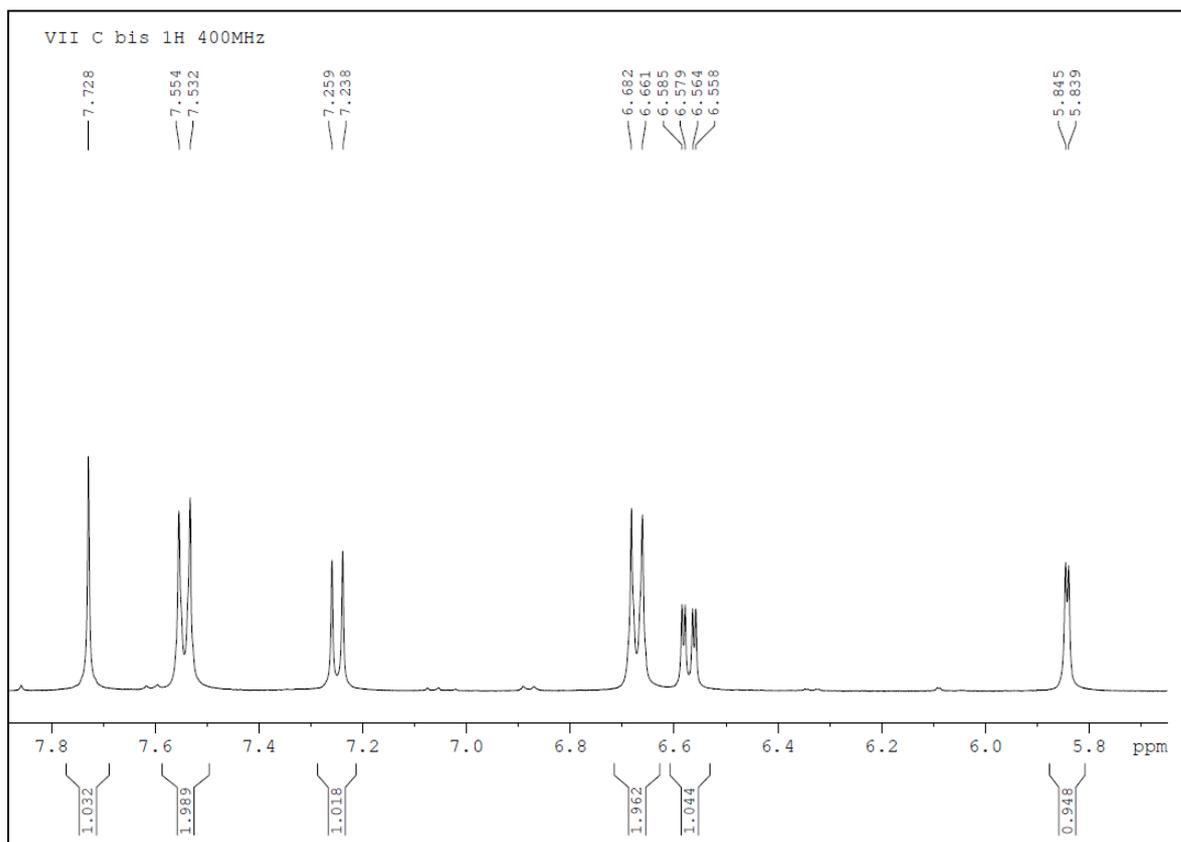
Fragmento	m/z
Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO ₂)	436,98
Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N-SO)	423,96
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N)] ₂ -SO ₃ Na	850,95
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N)] ₂ SO ₃	826,95
[Pd(μ-AcO)(CH ₃ O-C [^] N)] ₂ SO ₂	811,91
[Pd(μ-AcO)] ₂ -CH ₃ O-C [^] N ₂ -SO ₂ Na	792,89



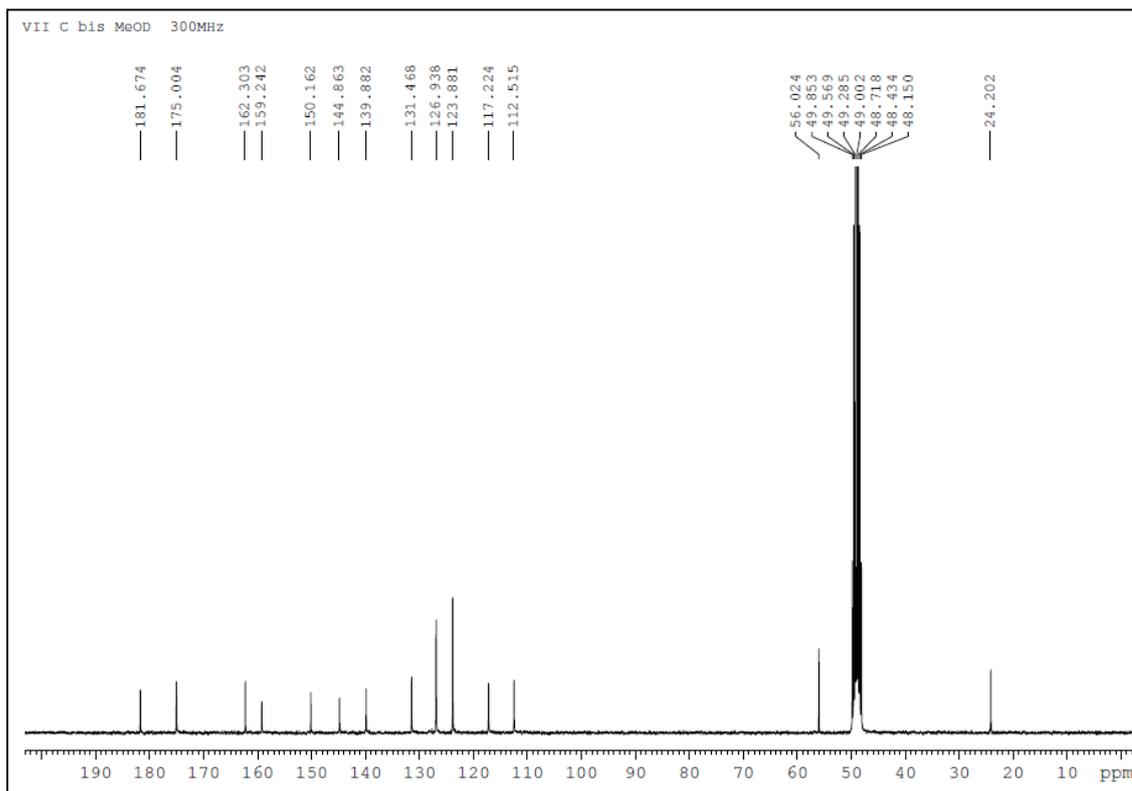
Espectro IR[Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-SO₃Na)]₂



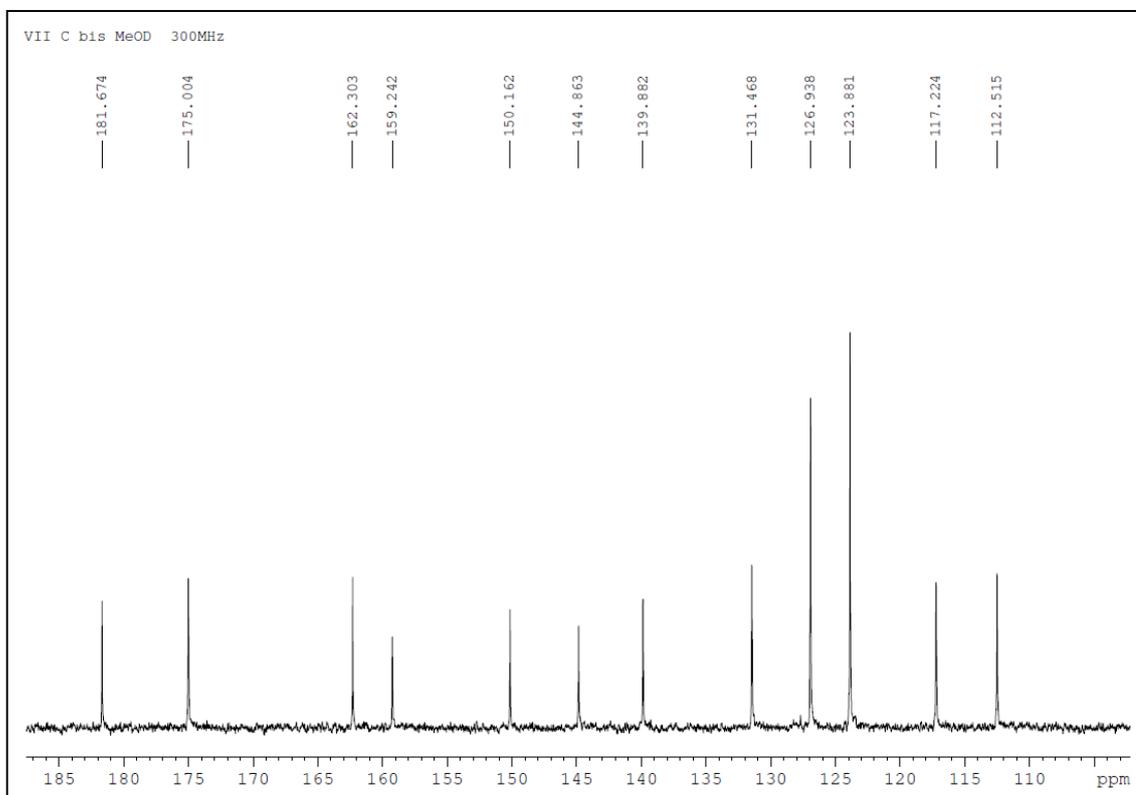
Espectro ¹H-RMN de [Pd(μ -AcO)(CH₃O-C[^]N-SO₃Na)]₂ en Metanol deuterado.



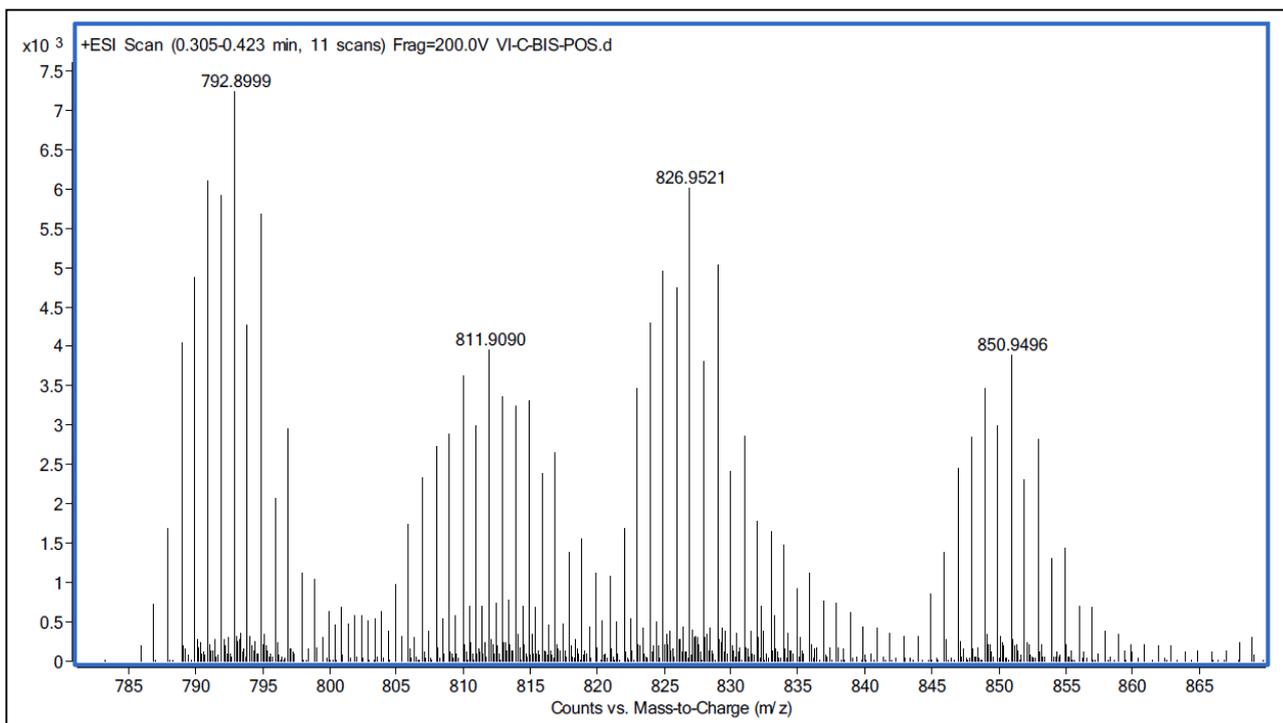
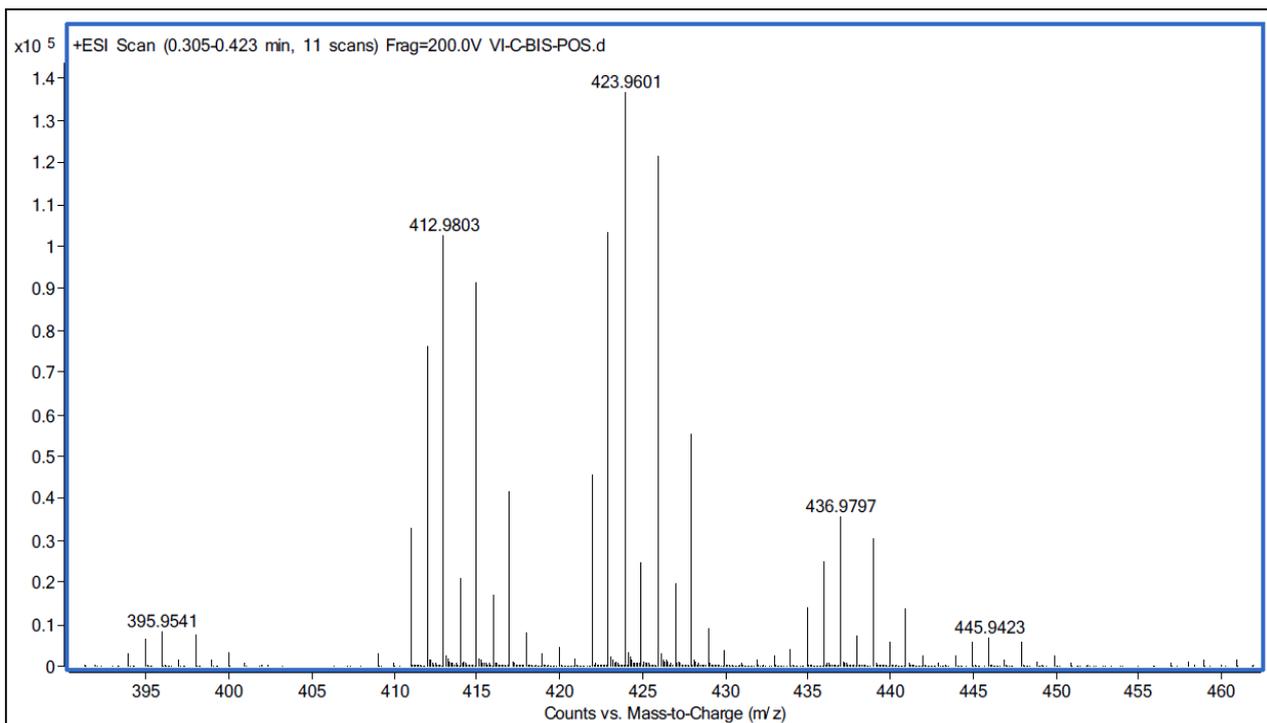
Ampliación Zona Aromática de Espectro ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})]_2$ en Metanol.



Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})]_2$ en Metanol.



Ampliación Zona Aromática ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\text{N}}\text{-SO}_3\text{Na})]_2$.



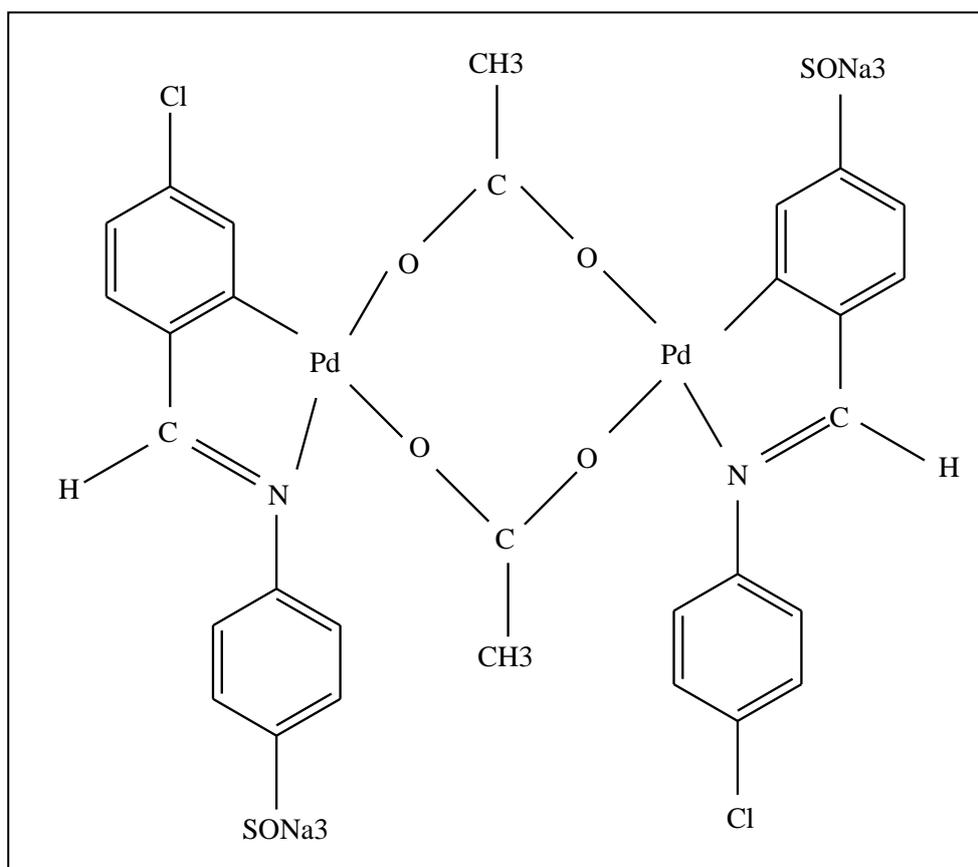
Espectro ESI de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})_2]$

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

Se calienta 60 ml de ácido acético glacial y una vez caliente se le añade 0.51 g de acetato de paladio (II) y se deja agitar hasta disolver. Aumentamos la temperatura de la placa para que ayude a disolverse ($T=235^\circ\text{C}$). La mezcla toma un color rojizo transparente.

Una vez disuelto el acetato se le añade rápidamente 0.75 g de **N-(4-Clorobenciliden)-(p-sulfonato anilina)** y se lava con ácido acético. Se deja agitar en reflujo durante 2 horas en un baño de aceite entre $350\text{-}450^\circ\text{C}$. Al principio se observa que el sulfonato no se disuelve bien pero gracias a las altas temperaturas y al reflujo, el cloro se disuelve y la disolución se espesa un poco, toma un color naranja intenso propio de los puentes de acetato. La disolución queda totalmente homogénea.

Tras estas dos horas, la mezcla se deja reposar y posteriormente se mete al frigo durante 1 hora. Posteriormente, se filtra y se lava con acetona. Para acelerar el secado lavamos el producto con éter. El color del producto final es naranja obteniendo un peso de 1,018 g ($\mu=93,44\%$).



CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización de este compuesto es la siguiente:

- ✓ Características generales:

Color	Rojizo
Rendimiento	93,44%

- ✓ I.R.(cm⁻¹):

CH₃COO	1733
C=N	1581
SO₃	1305
C-Cl	732
	720

- ✓ ¹H-R.M.N en Metanol deuterado:

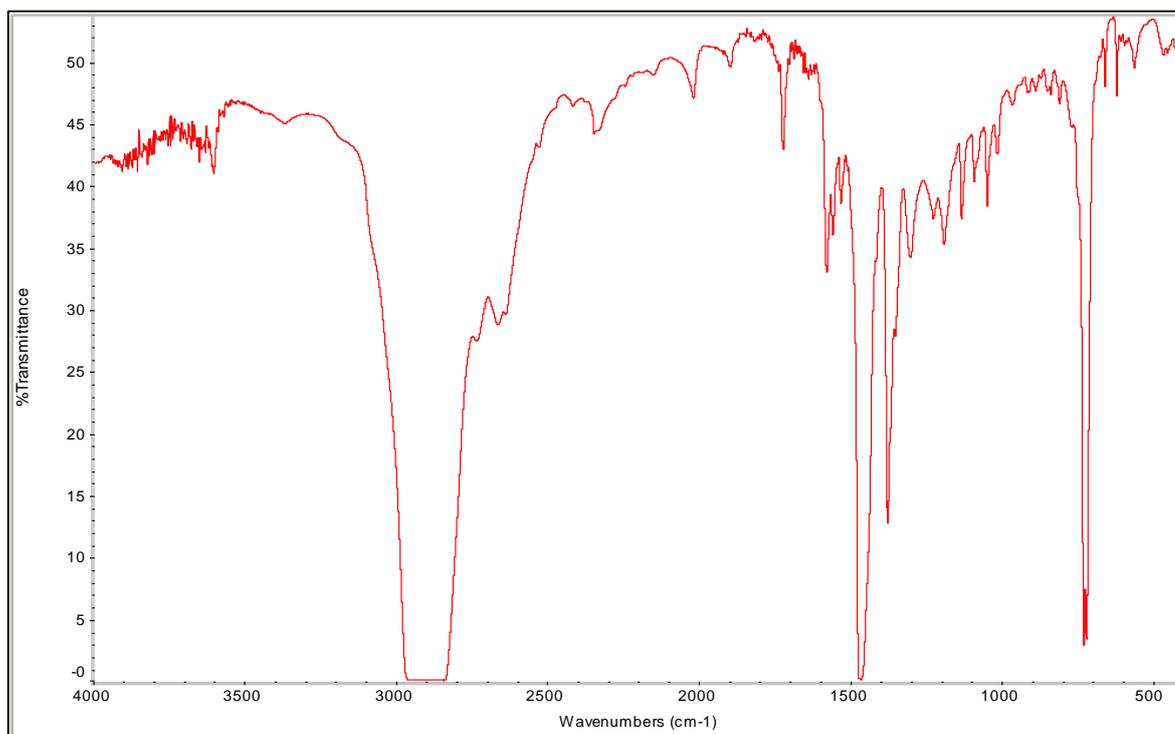
			¹ H δ(SiMe ₄)
7,88	s	1H	N=CH
7,74	d	2H	Hm-sulf, J= 8,4 Hz
7,28	d	1H	Ho-ald, J=8,1 Hz
7,11	d	2H	Hm-ald, J= 8,1 Hz
6,86	d	2H	Ho-sulf, J= 8,4 Hz
6,43	s	1H	Hm-ald
1,65	s	3H	CH ₃

- ✓ ¹³C-R.M.N en Metanol deuterado:

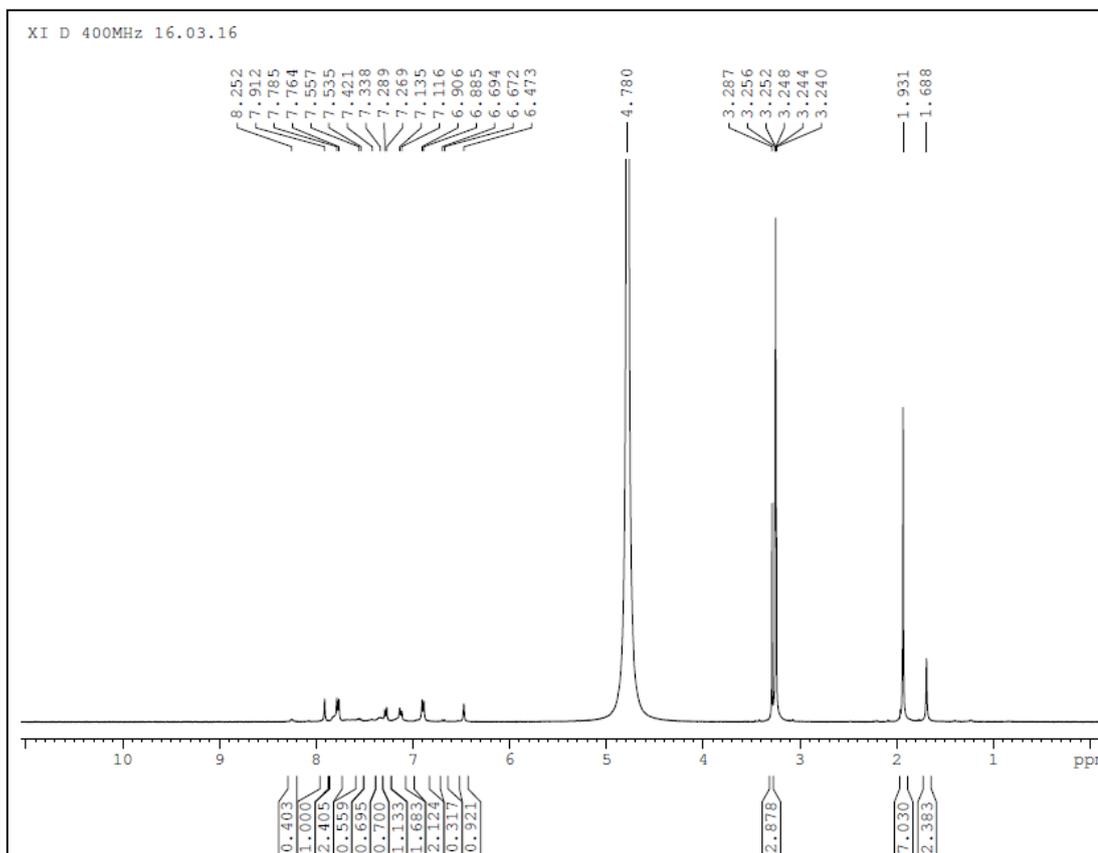
¹³ C δ(SiMe ₄)	
182,61	C=O
176,02	N=CH
175,26	cuat
157,34	cuat
149,52	cuat
145,94	cuat
137,61	cuat
132,89	C m-ald
130,88	C o-ald
127,46	C m-sulf
126,11	C m-ald
124,06	C o-sulf
24,06	CH ₃

✓ E.S.I: Pm= 962 g/mol

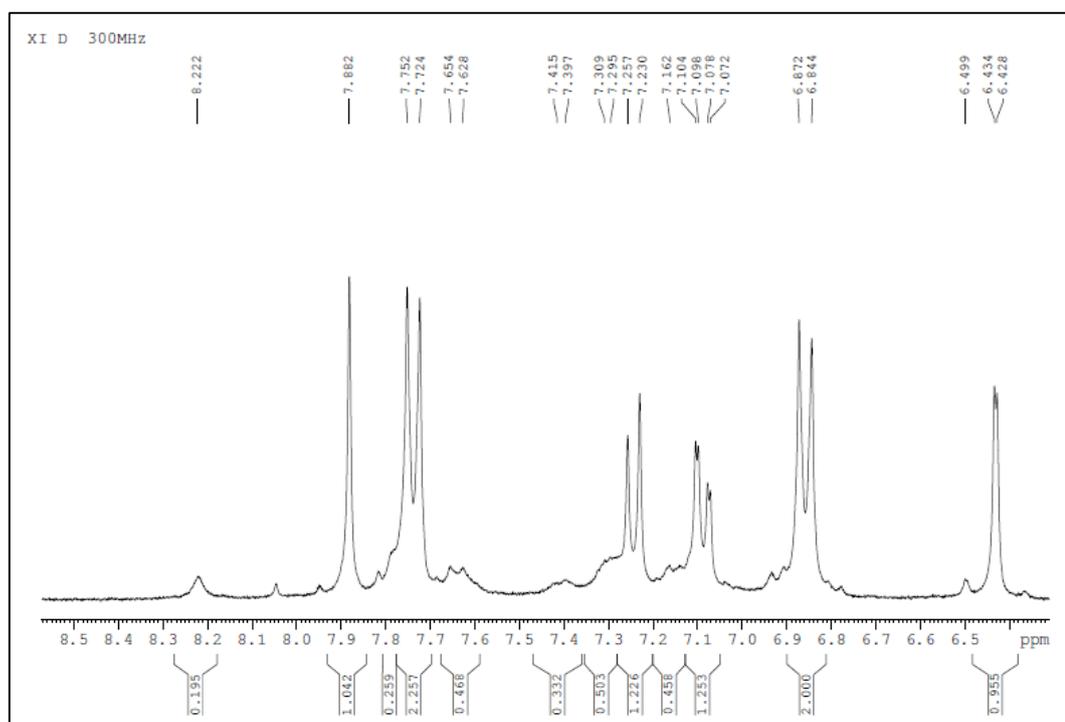
Fragmento	m/z
$\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_2)$	442,93
$\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO})$	429,91
$[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N})]_2\text{-SO}_3\text{Na}$	858,85
$[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N})]_2\text{-SO}_3$	834,85
$[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N})]_2\text{-SO}_2$	819,81
$[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N})]_2\text{-SO}$	803,55



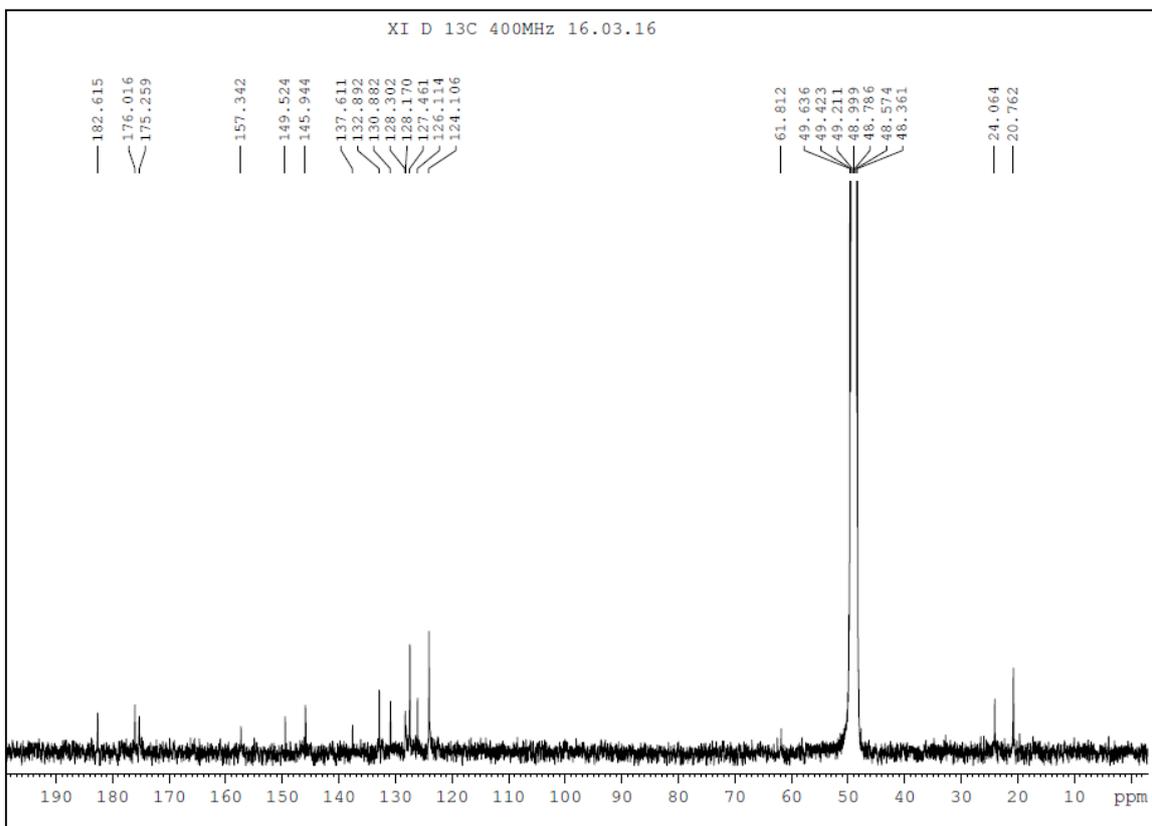
Espectro IR de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$



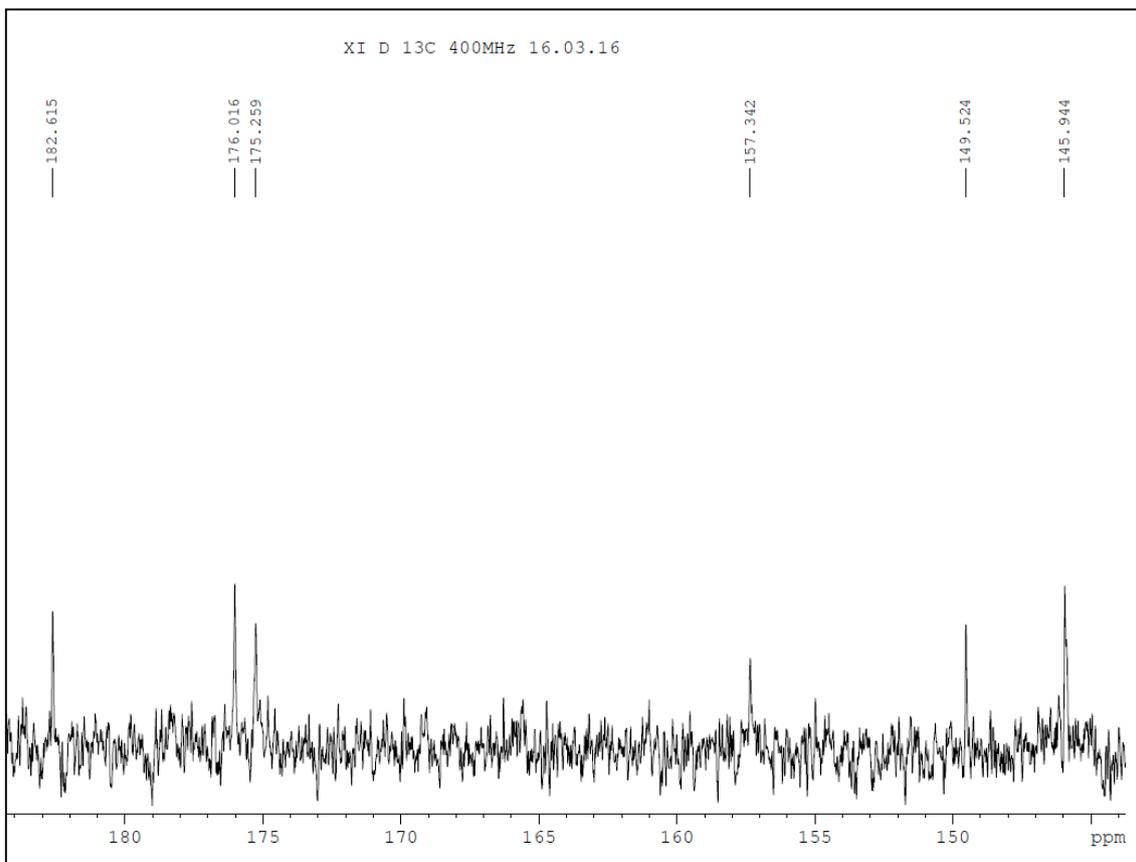
Ampliación alifática Espectro ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ en Metanol deuterado.

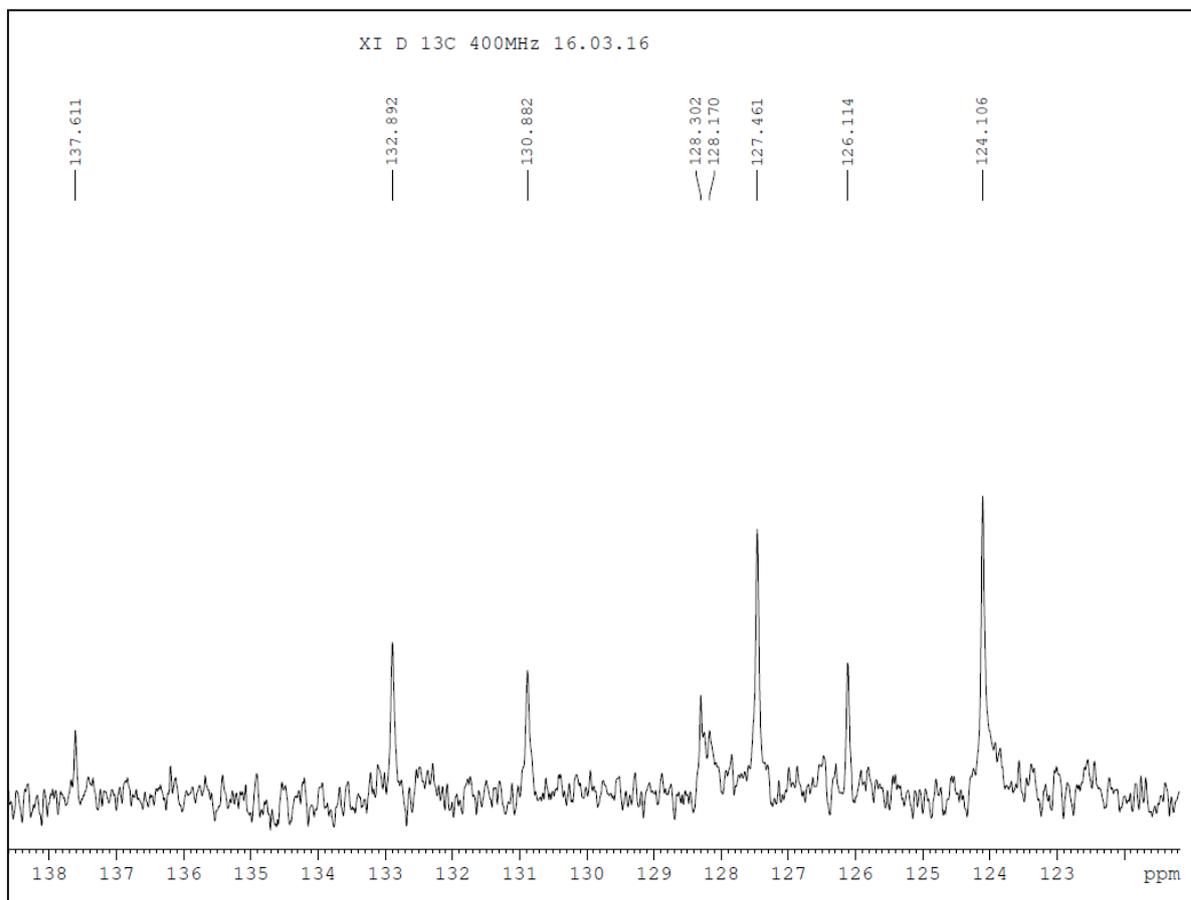


Zona Aromática Espectro ^1H -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ en Metanol deuterado.



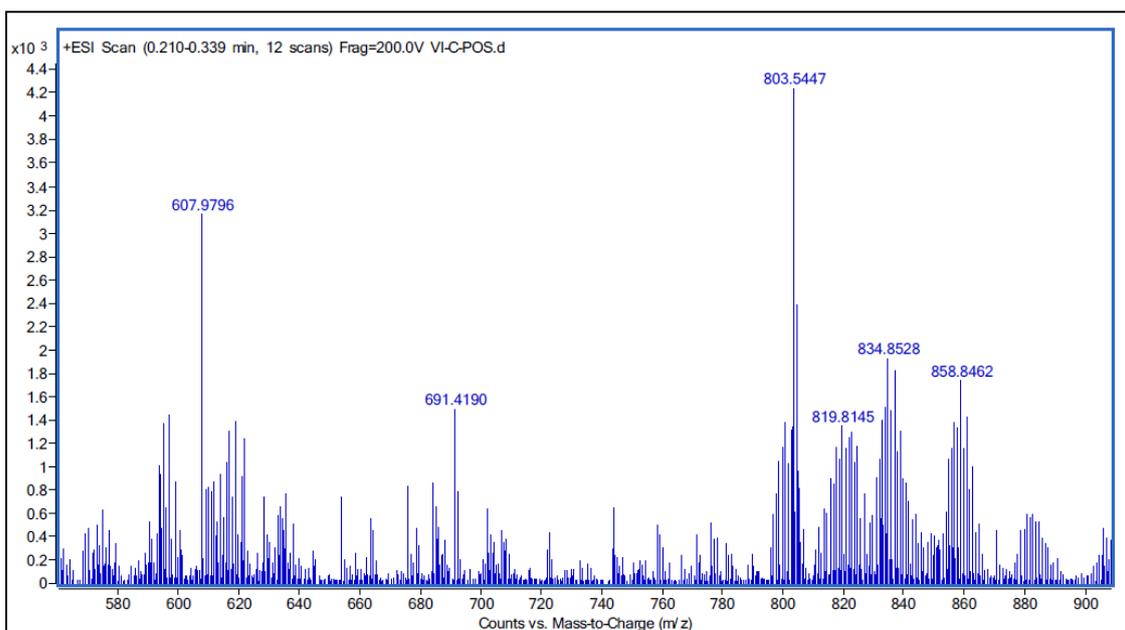
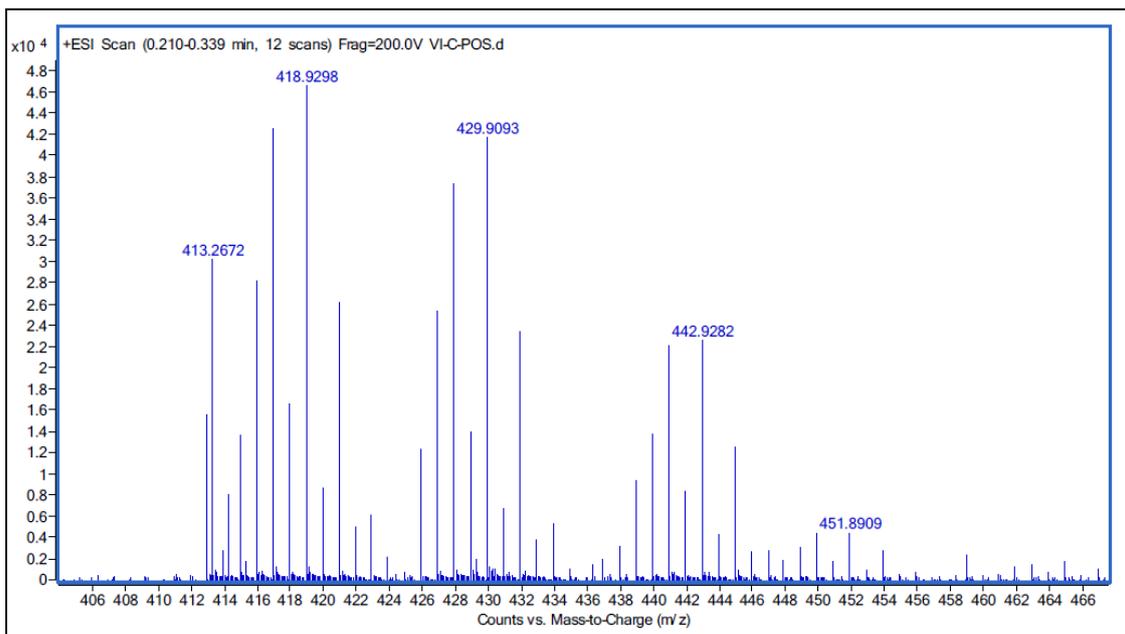
Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-OCH}_3)]_2$ en Metanol deuterado.





Zona Aromática Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\text{N}}\text{-OCH}_3)]_2$ en Metanol deuterado.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL



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

CAPÍTULO 4:

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 4

El proyecto que presentamos “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS PALADACICLOS SOLUBLES EN AGUA”, permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Se han preparado nuevos ligandos tipo bases de Schiff sintetizadas por condensación de ácido sulfanílico con Benzaldehído, con p-anisalaldehído y con 4-clorobenzaldehído. La presencia de un grupo sulfonato debería facilitar la solubilidad en agua de los complejos que se preparen con estos ligandos ortometalados. Los nuevos ligandos se han caracterizado por técnicas espectroscópicas en estado sólido y en disolución (IR y RMN).

2. La caracterización en disolución se vio dificultada por la interacción de los disolventes en los que eran solubles los nuevos ligandos, especialmente el DMSO que promueve la disociación de la imina en sus constituyentes.

3. Se han sintetizado los complejos ortometalados $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$; $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ y $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ por reacción de acetato de paladio y los ligandos tipo imina mencionados. Los nuevos compuestos se han caracterizado por técnicas espectroscópicas en estado sólido y en disolución (IR, RMN y ESI) y se podrían utilizar como precursores en reacciones ácido-base.

4. El complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ tiene un comportamiento distinto a los otros dos: por una parte no es soluble en agua, ya que tras solubilizarse inicialmente produce rápidamente un precipitado amarillo (antes de la disolución en agua el compuesto es naranja) y por otra parte su espectro en metanol deuterado sufre alteraciones con el tiempo de las señales observadas.

5. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C fueron determinantes para concluir si las reacciones habían tenido lugar. En los primeros espectros de $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ aparecieron mezclas de isómeros cisoide y transoide, lo que en algunos casos dificultó la asignación de hidrógenos de estos compuestos. Pero, tras cambiar de disolventes deuterados y mejorando la síntesis del complejo ortometalado, se pudo aislar el complejo anti-.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

6. Los espectros de masas (ESI) de los complejos mononucleares, son concordantes con las formulaciones propuestas y los modelos isotópicos formulados y encontrados para las señales más relevantes muestran concordancia. Sin embargo, el modelo de fragmentación que siguen los complejos en su espectro de masas resultó de gran dificultad, debido a que no aparecían todos los fragmentos esperados.

7. No pudimos obtener ningún monocristal de los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$; $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{CH}_3\text{O-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ y $[\text{Pd}(\mu\text{-AcO})(\text{Cl-C}^{\wedge}\text{N-SO}_3\text{Na})]_2$ a pesar de realizar numerosas siembras.

8. Se han realizado ensayos preliminares sobre la aplicación de los nuevos complejos como catalizadores organometálicos, susceptibles de ser soportados sobre matrices sólidas con líquidos iónicos inmovilizados (Supported Ionic Liquid-likePhase, SILLPs). Estos ensayos se han llevado a cabo en la Universidad Jaume I de Castellón, mediante una colaboración con el grupo de Química Sostenible y Supramolecular.

9. En los dos casos con $\mathbf{R} = \mathbf{H}$ (A) y $\mathbf{R} = \mathbf{OCH}_3$ (C), la adsorción sobre SILLPs de tipo imidazolio se puede considerar cuantitativa dada la decoloración total de la disolución.

10. Los mejores resultados (aprox. 60% rendimiento) para el acoplamiento de Suzuki del ácido fenilborónico y 1-Br 4-metoxibenceno se obtuvieron con los SILLPs que tenían aniones cloruro y bis(trifluoromethylsulfonyl)amida, en un medio acetonitrilo/agua.