



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**Síntesis y Caracterización de Complejos Ciclopaladados Derivados de un
Ligante Tridentado [C,N,N] de Piridilhidrazona.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA

FRANCISCO VALDERRAMA RAMÍREZ

ASESOR: DR. FERNANDO ORTEGA JIMÉNEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
 UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
 ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
 PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: TESIS

“Síntesis y Caracterización de Complejos Ciclopaladados Derivados de un Ligante Tridentado [C,N,N] de Piridilhidrazona.”

Que presenta el pasante: Francisco Valderrama Ramírez
 Con número de cuenta: 30419290-6 para obtener el Título de: Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
 “POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Agosto de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	QFB. Salvador Zambrano Martínez	
VOCAL	M. en C. Ma. Cristina Mayela García Ruíz	
SECRETARIO	Dr. Fernando Ortega Jiménez	
1er SUPLENTE	Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo	
2do SUPLENTE	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
 HHA/pm

DEDICATORIAS

A mis Padres:

Por el apoyo por la paciencia por todo este tiempo en que han estado a mi lado aconsejándome en los momentos malos y los buenos, y por la gran confianza que han brindado gracias por todo no tengo como pagárselos.

A mis Hermanos:

Por todo el tiempo que han estado ahí cuando más los necesite para darme un consejo, para apoyarme en esos momentos que no sabía que hacer gracias por las grandes palabras que me han dado.

A mis Abuelitos:

Porque siempre estaban preocupados de como estaba, las palabras de aliento que siempre me daban por todo lo que me han demostrado que siempre estarán ahí cuando más los necesite, por compartir conmigo lo más valioso de esta vida; la sabiduría que te han dado todos estos años, porque siempre estarán en mi corazón gracias.

A mis Jefes:

Por todo el tiempo que se han preocupado y han estado pendientes de mí, por las palabras de aliento, los consejos otorgados por su forma de demostrarme que en lo que necesite estarán ahí ayudándome en lo moral como en lo económico porque nunca me han dejado de dar su apoyo por todo gracias.

A mis Padrinos:

Por todo el apoyo que han brindado y me han demostrado que cuando necesite un consejo o apoyo estarán ahí incondicionalmente, y se todo lo que me aprecian como yo también lo hago gracias los quiero mucho.

A mi tía Alejandra:

Por la paciencia, cariño, los consejos, el apoyo, el valioso tiempo que me ha brindado al ayudarme en lo que puede y que me ha demostrado que estará ahí cuando necesite apoyo como palabras de aliento muchísimas gracias la quiero mucho.

AGRADESIMIENTOS

Gracias a Dios por permitirme culminar este trabajo.

A mis padres y a mi hermana por enseñarme que lo que más trabajo cuesta es lo que más vale y se aprecia mucho más.

A mis amigos Jacqueline, Sara, Leticia, Gustavo, Alejandro, Luis, Lee y Oscar por todas las experiencias vividas, por brindarme su amistad y aceptarme como soy, por preocuparse y el apoyo incondicional.

Agradezco enormemente al Dr. FERNANDO ORTEGA JIMÉNEZ por haberme brindado la oportunidad de trabajar a su lado, por sus valiosas aportaciones a mi formación como químico y principalmente como ser humano, por su paciencia, confianza, afecto y amistad.

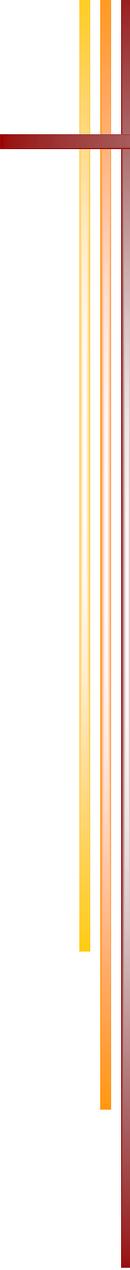
A los sinodales, por sus valiosos comentarios y observaciones hechas al presente trabajo.

Al Dr. Guillermo Penieres Carrillo por sus consejos y su valiosa ayuda brindada durante la realización de este trabajo.

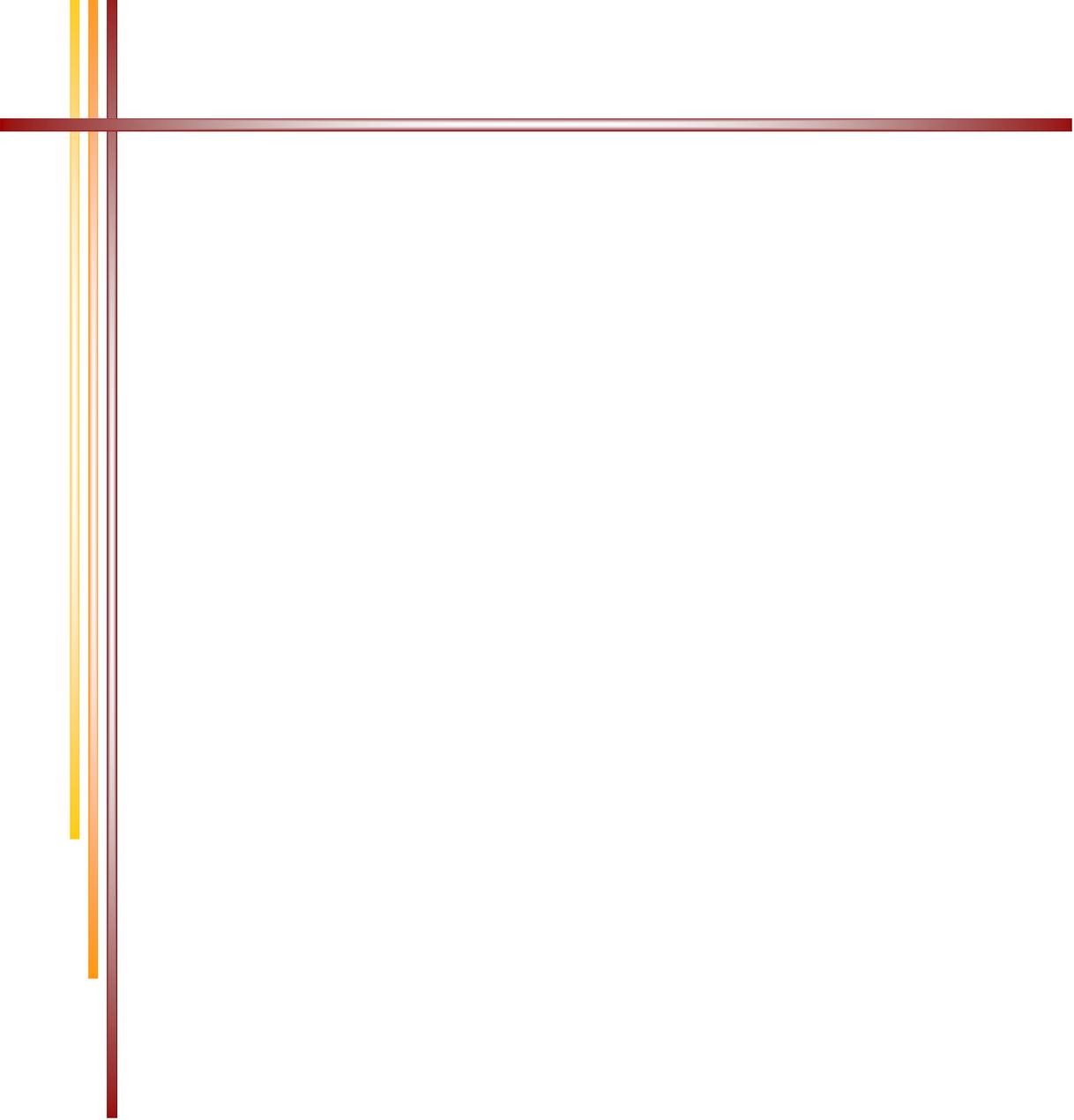
A mis amigos del laboratorio: Raúl y Laura, por todos los momentos pasados en el laboratorio, los consejos dados y experiencias vividas.

Se agradece a los proyectos DGAPA IA201112, CONACYT 153059 y a la cátedra PACIVE CONS-24 por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo



El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio L-121 en el área de Investigación de Química Orgánica en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, bajo la dirección de la Dr. Fernando Ortega Jiménez.



Hay tres etapas de todo descubrimiento científico. Primero, la gente rechaza lo que es verdad. Luego, niega lo que es importante. Finalmente, se atribuye el mérito a quien no le corresponde.

Alexander Von Humboldt Naturalista y Explorador Alemán 1769-id., 1859.

ÍNDICE

1 ABREVIATURAS	9
2 ÍNDICE DE COMPUESTOS	10
3 INTRODUCCIÓN	11
4 HIPÓTESIS	12
5 OBJETIVOS	13
5.1 Objetivo General.....	13
5.2 Objetivos Particulares.....	13
6 GENERALIDADES	14
6. 1 Hidrazonas y Derivados.....	14
6. 1.1. Definición y Estructura.....	14
6. 1.2. Preparación.....	15
6. 1.2.1. A partir de aldehídos y cetonas.....	15
6. 1.2.2. A partir de sales de diazonio en metilenos activados.....	16
6. 1.3. Aplicaciones.....	17
6. 2 Química Organometálica.....	20
6. 2. 1. Aspectos Generales.....	20

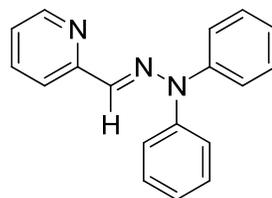
6. 2. 2. Regla de los 18 Electrones y Tipos de Ligantes.....	21
6. 3 Complejos Ciclopaladados.....	25
6. 3. 1. Definición.....	25
6. 3. 2. Clasificación.....	26
6. 3. 3. Métodos de preparación.....	28
6. 3.3.1. Paladación directa.....	28
6. 3.3.2. Adición Oxidativa.....	30
6. 3.3.3. Transmetalación.....	31
7 PARTE EXPERIMENTAL.....	33
7. 1. Material y Equipo.....	33
7. 2. Metodología Experimental.....	34
7. 2.1.Preparación de <i>N,N</i> -difenilhidrazona del 2-piridincarboxialdehído compuesto 1	34
7. 2. 2. Síntesis de los complejos ciclopaladados, compuesto 2a-b	36
8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
8.1. Síntesis de la <i>N,N</i> -difenilhidrazona del 2-piridincarboxialdehído.....	38
8.2. Síntesis de complejos ciclopaladados derivado de la <i>N,N</i> -difenilhidrazona del 2-piridincarboxialdehído.....	44
9 CONCLUSIONES.....	56
10 BIBLIOGRAFÍA.....	57

1 ABREVIATURAS

❖ AcO	Acetato
❖ Amb.	Ambiente
❖ ar.	Abundancia Relativa
❖ Ar.	Aromático
❖ cm	Centímetros
❖ cod	Ciclooctadieno
❖ dba	Dibenzalacetona
❖ Desc.	Descompone
❖ DMSO	Dimetilsulfóxido
❖ e ⁻	Electrón
❖ EM	Espectrometría de Masas
❖ Et	Etilo
❖ EtOH	Etanol
❖ FAB	Bombardeo de Átomos Rápidos (por sus siglas en ingles)
❖ h	Horas
❖ Hz	Hertz
❖ IR	Espectro de Infrarrojo
❖ m/z	Relación Masa Carga
❖ Me	Metilo
❖ mL	Mililitros
❖ NAE	Número Atómico Efectivo
❖ Ph	Fenilo
❖ ppm	Partes por Millón
❖ RMN	Resonancia Magnética Nuclear
❖ T	Temperatura
❖ TMS	Tetrametilsilano
❖ TMSCN	Cianuro de Tetrametilsilano
❖ THF	Tetrahidrofurano
❖ OTf	Triflato
❖ DEAD	Azodicarboxilato de Dietilo

2 ÍNDICE DE COMPUESTOS

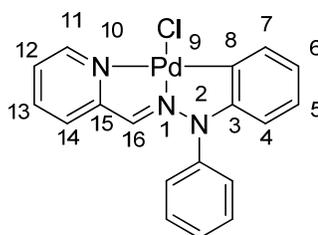
Difenilhidrazona de piridina-2-carboxaldehído.



1

9-Cloro-1,2,10-triaza-2-fenil-9-paladatetraciclo[7.7.0.0^{3,8}.0^{10,15}]-3,5,7-

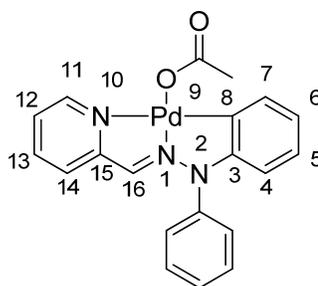
10(15),11,13,16(1)hexadecahepteno



2a

9-Acetoxi-1,2,10-triaza-2-fenil-9-paladatetraciclo[7.7.0.0^{3,8}.0^{10,15}]-3,5,7-

10(15),11,13,16(1)hexadecahepteno



2b

3 INTRODUCCIÓN

El acelerado desarrollo que ha experimentado la química organometálica de los metales de transición durante las últimas décadas en los ámbitos científico y tecnológico, ha hecho que esta disciplina sea considerada en la actualidad como una de las áreas más importantes de la química.^{1,2} Al incluir en su ámbito de estudio a todos los compuestos en los que un metal se une a una especie orgánica, la química organometálica es extraordinariamente amplia.³

El desarrollo de esta disciplina científica ha sido tanto en áreas de investigación, así como en aplicaciones industriales, esto debido principalmente a los diferentes usos que presentan los compuestos organometálicos como catalizadores y como precursores de nuevos compuestos.

Uno de los sistemas organometálicos de mayor interés son los denominados complejos organopaladados, debido a que poseen una química muy vasta, y dentro de la gran cantidad de estos compuestos, hay un enorme interés por los sistemas denominados paladaciclos o ciclopaladados.⁴

Este tipo de compuestos organometálicos han sido ampliamente estudiados en las últimas tres décadas, debido a la actividad biológica que poseen algunos de estos complejos,⁵ a su uso como drogas antitumorales⁶ y principalmente por sus aplicaciones como sistemas catalíticos.^{3,7}

Dado lo anterior en esta tesis se describe la síntesis de complejos ortopaladados derivados de ligantes tridentados [C,N,N] de piridilhidrazonas, para lo cual en primera instancia nos enfocamos en realizar la síntesis del ligante tridentado, para posteriormente llevar a cabo la reacción de ciclopaladación, lo que permite la formación de los sistemas ortopaladados de interés.

4 HIPÓTESIS

Es conocido que un complejo ciclopaladado se forma cuando un ligante reacciona con una fuente de paladio, experimentando una paladación intermolecular con la formación generalmente de un anillo de cinco miembros y un enlace σ -Pd-C.

Por lo tanto es posible que un ligante tridentado [C,N,N] derivado de una piridilhidrazona reaccione con una fuente apropiada de paladio y experimente una paladación intermolecular, conduciendo a la formación de complejos ciclopaladados.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo General.

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de compuestos ciclopaladados derivados de un ligante tridentado [C,N,N] de una piridilhidrazona, por medio de una reacción de ciclopaladación con la finalidad de obtener un compuesto de interés catalítico, biológico y/o sintético.

5.2 Objetivos Particulares.

- Realizar la síntesis de la *N,N*-difenílhidrazona del 2-piridilcarbixialdehído, por medio de una reacción adición eliminación, para obtener un ligante tridentado [C,N,N].
- Llevar a cabo la reacción de ciclopaladación entre el ligante tridentado [C,N,N] y ($\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$) y/o ($\text{Pd}(\text{AcO})_2$), empleando metanol como disolvente a temperatura ambiente, con la finalidad de obtener 2 nuevos complejos ciclopaladados.
- Utilizar técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , Espectrometría de Masas y Espectrofotometría de Infrarrojo, para realizar la elucidación de la estructura de los compuestos obtenidos.

6 GENERALIDADES

6.1 Hidrazonas y Derivados

6.1.1. Definición y Estructura

Las hidrazonas son derivados del amoniaco, las cuales provienen de la condensación de hidrazinas y compuestos carbonílicos (cetonas y aldehídos).⁸ Las hidrazonas cuya estructura general se muestra en la figura 1, comúnmente suelen ser sólidas, de modo que una reacción que se lleva acabo con una hidrazina sirve para convertir un compuesto carbonílico líquido en un derivado sólido cuya caracterización es más fácil.⁹

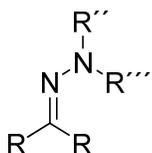


Figura 1

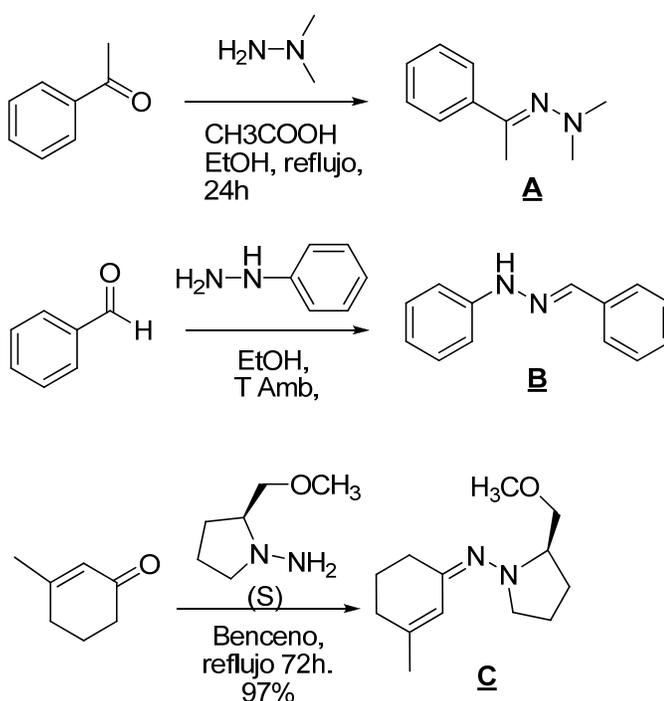
Estos compuestos pueden ser clasificadas de acuerdo a la combinación de los grupos R sobre el átomo de nitrógeno; de esta manera se hace referencia a hidrazonas ($\text{R}'' = \text{R}''' = \text{H}$), hidrazonas *N*-sustituidas ($\text{R}'' = \text{H}$ y $\text{R}''' =$ alquilo o arilo) e hidrazonas *N,N*-disustituidas ($\text{R}'' = \text{R}''' =$ alquilo o arilo).

Como ya se mencionó, las hidrazonas pueden prepararse por una condensación simple entre hidrazina y compuestos carbonílicos (aldehído o cetona), o bien, en un caso muy particular para fenilhidrazonas, por reacciones de acoplamiento entre sales de diazonio y un metileno activado.

6. 1.2. Preparación

6. 1.2.1. A partir de aldehídos y cetonas.

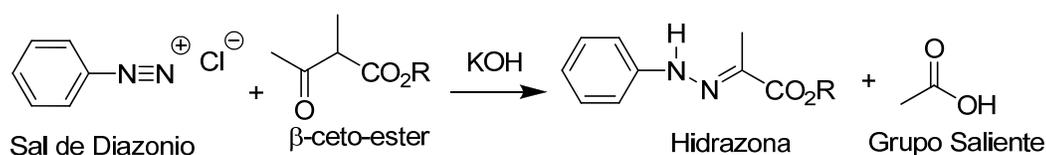
La formación de hidrazonas *N,N*-sustituidas a partir de compuestos carbonílicos ya sea, aldehídos y/o cetonas, son procedimientos habituales. La mayoría de los métodos de reacción descritos hasta la fecha implican el uso de metanol o etanol como disolvente sin catalizadores a reflujo, aunque a veces es necesario emplear una catálisis ácida. La formación de dimetilhidrazonas (A), difenilhidrazonas (B) e hidrazonas quirales (C) son un ejemplo típico de este procedimiento (**Esquema 1**).



Esquema 1

6. 1.2.2. A partir de sales de diazonio y metilenos activados.

En particular la reacción de Japp-Klingemann,^{10,11,12,13} es un procedimiento por el cual se forman compuestos fenilazóicos por la reacción de sales de diazonio con compuestos de metilenos activados. Típicamente no se aísla el compuesto fenilazóico, sino que se hace reaccionar in situ con una base, dando como resultado la pérdida de un grupo saliente y la formación de la fenilhidrazona correspondiente (**Esquema 2**).

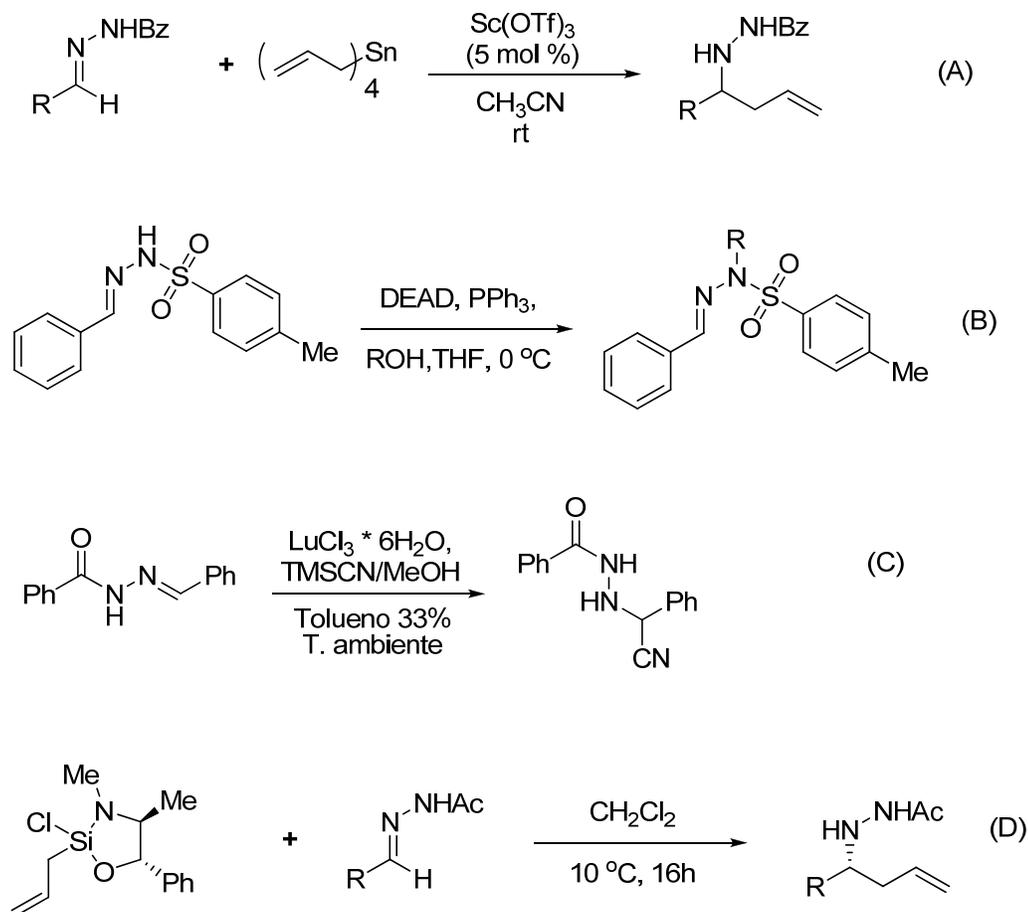


Esquema 2

Cuando se tiene un metileno que tiene dos grupos activadores débiles, en primera instancia se forma un azocompuesto inestable, el cual es transformado en arilhidrazona por hidrólisis de uno de los grupos atractores de electrones, los compuestos que experimentan dicha reacción son: grupos carboxilo, acilo y alcóxicarbonilo.

6. 1.3 Aplicaciones

Las hidrazonas son una clase importante de productos químicos intermedios, que pueden actuar como electrófilos y como nucleófilos en reacciones de tipo Mannich **A**,¹⁴ reacciones Mitsunobu **B**,¹⁵ hidrocianación asimétrica **C**,¹⁶ alilación **D**,¹⁷ (**Esquema 3**) entre otras.

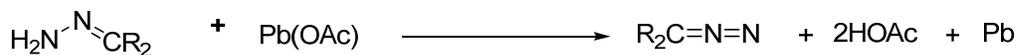


Esquema 3

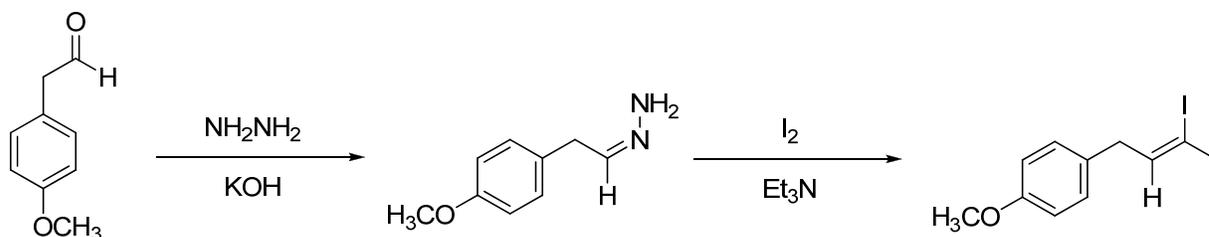
Así mismo este tipo de compuestos presentan innumerables aplicaciones farmacológicas como antimicrobianos, anticonvulsivos, analgésico, antiinflamatorio, antiplaquetario, antituberculosos, y como agentes antitumorales.^{18,19,20}

De igual forma suelen actuar como intermediarios sintéticos en la preparación de compuestos diazo,^{21,22,23} yoduros de vinilo,^{24,25} seleniuros de vinilo,²⁶ y son sustratos para la reducción de Wolff-Kishner²⁷ (**Esquema 4**).

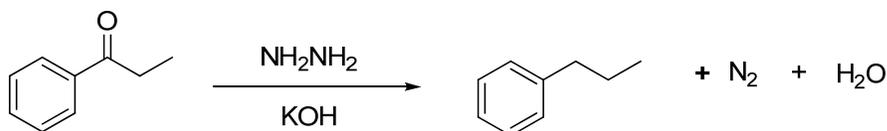
DIAZO



YODUROS DE VINILO

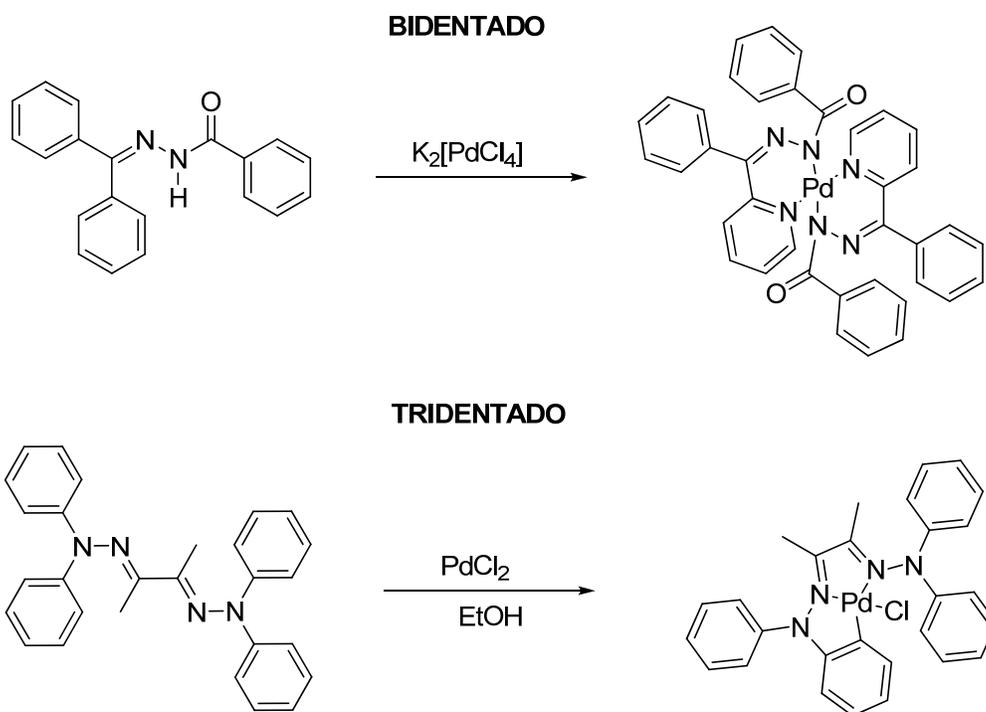


WOLFF-KISHNER



Esquema 4

De manera particular las fenilhidrazonas son ligantes versátiles que suelen emplearse en química de coordinación y química organometálica, de acuerdo a la forma de unirse al metal puede actuar como ligante bidentado²⁸ y/o tridentado²⁹ (**Esquema 5**).



Esquema 5

En este contexto es conocido que las hidrazonas α,β -insaturadas han sido empleadas como ligantes para formar complejos con varios compuestos metálicos para la formación de sistemas dinucleares.³⁰

Las fenilhidrazonas suelen ser compuestos sólidos y sus puntos de fusión pueden utilizarse para identificar su respectivo compuesto carbonílico. Las mono y las difenilhidrazonas también se utilizan en síntesis orgánica para formar varios derivados heterocíclicos, tales como pirrolidina e indol.³¹

6. 2. Química Organometálica

6. 2.1. Aspectos Generales

La química organometálica se encarga del estudio de aquellos complejos que presentan enlaces metal-carbono, de su síntesis y de su reactividad. El compuesto organometálico presenta un enlace directo σ_{M-C} , o en su defecto se encuentra que en muchos casos gran número de ligantes organometálicos pueden enlazarse al metal con participación de un enlace π .³²

Muchos compuestos organometálicos son altamente tóxicos, especialmente los que son volátiles. Las características físicas y químicas de los compuestos organometálicos varían considerablemente. La mayoría son sólidos, particularmente aquellos en los que los ligantes son aromáticos o forman anillos, pero también los hay líquidos. Algunos son muy estables, pero un número de compuestos organometálicos de elementos electropositivos tales como litio, sodio y aluminio pueden ser pirofóricos.

Muchos compuestos orgánicos son capaces de coordinarse con un metal de transición y generalmente, la reactividad del grupo funcional a menudo se altera drásticamente. Las especies electrofílicas pueden convertirse en nucleófilos y viceversa pero también las transformaciones no convencionales se pueden lograr con facilidad.

6. 2. 2. Regla de los 18 Electrones y Tipos de Ligantes

La regla de los 18 electrones, define, que el átomo metálico del compuesto se rodea con un número de ligantes suficientes para alcanzar la configuración del gas noble siguiente. Esto significa que el número de electrones de valencia del metal, más el número de electrones que donan los ligantes circundantes deben sumar 18 electrones si esto sucede se dice que el metal cumple la regla de los 18 electrones.

Esta regla es de suma importancia ya que al saber de cuántos electrones dispone un metal en un complejo, permite predecir los posibles mecanismos de reacción que experimentan los compuestos organometálicos.

Existen dos modos para contar los electrones del metal en un complejo, el método neutro o covalente y el método iónico. Aunque esto parece complicar la situación, en realidad se trata de dos formas equivalentes de llegar al mismo resultado.

Para poder aplicar esta regla utilizando cualquier de los dos métodos antes mencionados, es importante conocer los tipos de ligantes más comunes que existen así como su donación electrónica, es decir, cuántos electrones donan al átomo metálico.

Los ligantes a veces se llegan a clasificar como:³³

- 1.- Ligantes neutros que ceden uno o varios pares de electrones al metal, estos ligantes se indican como L o L_n , donde n representa el número de pares de electrones cedidos al metal.
- 2.-Ligantes que ceden un electrón o un número impar de electrones al metal, es decir se consideran como radicales, indicados como X (un electrón) o L_nX_n (número impar de electrones).

En la Tabla 1, se muestran los ligantes más comunes y el número de electrones que cada uno de ellos es capaz de donar al metal, algunos de ellos son capaces de donar diferentes números de electrones, se ilustra también la forma de contarlos para ambos métodos.

Tabla 1. Tipos de ligantes más comunes.

Ligante	Tipo	Modelo Covalente	Modelo Iónico
F, Cl, Br, I. H, OH, OR, SR, NH ₂ , AsR ₂ , NR ₂ , PR ₂ , Alquilo, Ariilo, Vinilo, Acilo	X	1 e ⁻	2 e ⁻
Carbenos o Alquilenos =CH ₂ Nitrenos =NR ₂ Fosfonidienos =PR	X ₂	2 e ⁻	2 e ⁻
Dadores de un par libre: H ₂ O, H ₂ S, THF, CS, CO, NR ₃ , SR ₂	L	2 e ⁻	2 e ⁻
O ₂ CNR ₂ , S ₂ CNR ₂ , η ³ -alilo, η ³ -acetato	LX	3 e ⁻	4 e ⁻
Dimetoxietano (CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) Disulfuros Diaminas Difosfinas η ⁴ -Dienos	L ₂	4 e ⁻	4 e ⁻
η ⁵ -Ciclopentadieno	L ₂ X	5 e ⁻	6 e ⁻
η ⁶ -Arenos	L ₃	6 e ⁻	6 e ⁻

Para el conteo de electrones es importante conocer el número de electrones d que posee el metal en cuestión así como su estado de oxidación (en particular para el modelo iónico).

La Tabla 2 muestra los elementos de transición junto con su número de electrones d así como su estado de oxidación.

Tabla 2. Electrones d en los Metales de Transición en Función de su Estado de Oxidación.

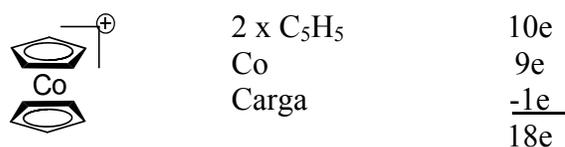
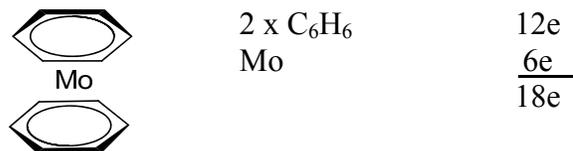
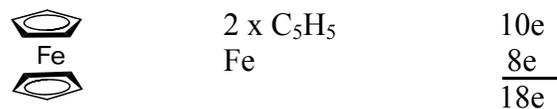
Número del Grupo	4	5	6	7	8	9	10	11	
Primer Periodo	3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Segundo Periodo	4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Tercer Periodo	5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Estado de oxidación (d^n)	0	4	5	6	7	8	9	10	-
	I	3	4	5	6	7	8	9	10
	II	2	3	4	5	6	7	8	9
	IV	1	2	3	4	5	6	7	8

La aplicación de la regla es simple a continuación se muestran algunos ejemplos empleando ambos métodos.

Modelo Iónico

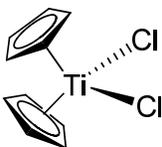
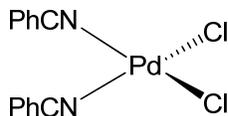


Modelo Covalente



No obstante como toda regla tiene sus excepciones y algunos metales son estables a $16e^-$ en lugar de $18e^-$, esto se debe a que uno de los nueve orbitales de muy alta energía y tiene a permanecer vacío. Esto suele ocurrir para los compuestos de los metales d^8 de los grupos 8-11 (**Tabla 2**). Siendo el grupo 10 el que muestra la mayor tendencia a formar compuestos estables a $16e^-$. Estos complejos normalmente adoptan la geometría cuadrada, lo que hace que el orbital $d_{x^2-y^2}$ sea de muy alta energía ya que sufre la repulsión provocada por los 4 ligantes.³⁴

A continuación se muestra algunos ejemplos de compuestos organometálicos que son estables a 16 electrones:

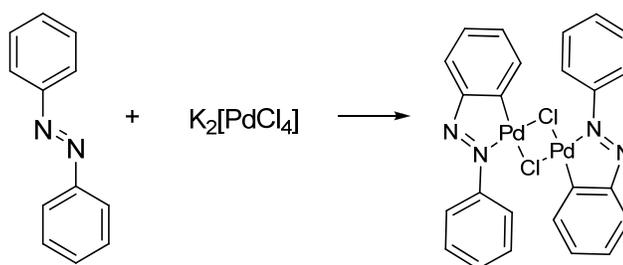
Modelo Iónico			Modelo Covalente	
$2 \times C_3H_5^-$ Ni^{2+}	$8e$ $\frac{8e}{16e}$		$2 \times C_5H_5$ Ni	$6e$ $\frac{10e}{16e}$
$2 \times Cl^-$ Ti^{4+} $2 \times C_5H_5^-$	$4e$ $0e$ $\frac{12e}{16e}$		$2 \times Cl$ Ti $2 \times C_5H_5$	$2e$ $4e$ $\frac{10e}{16e}$
$2 \times Cl^-$ Pd^{2+} $2 \times PhCN$	$4e$ $8e$ $\frac{4e}{16e}$		$2 \times Cl$ Pd $2 \times PhCN$	$2e$ $10e$ $\frac{4e}{16e}$

6. 3. Complejos Ciclopaladados

6. 3. 1. Definición

Cuando un ligante reacciona con una fuente de paladio y experimenta una paladación intermolecular con la formación de un enlace σ -Pd-C y un anillo generalmente de cinco miembros el compuesto formado es conocido como un complejo ciclopaladado o paladaciclo y/o ortopaladaciclo cuando hablamos de ligantes aromáticos.

El primer complejo ciclopaladado que se sintetizó fue hecho por A.C Cope³⁵ en 1965 al hacer reaccionar al azobenceno en presencia de $K_2[PdCl_4]$ (**Esquema 6**).

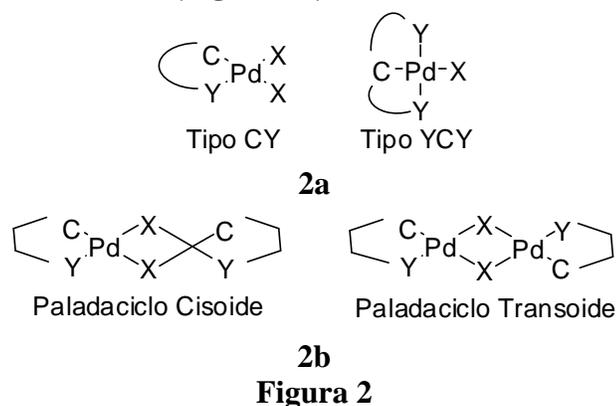


Esquema 6

Fue a partir de este informe que se han publicado infinidad de trabajos en los cuales se describe la preparación de esta clase de compuestos.³⁶ Inicialmente fueron utilizados en síntesis orgánica, sin embargo fueron encontradas diversas aplicaciones en medicina, como dispositivos electrónicos y ópticos, y en catálisis, donde han resultado fundamentales en el desarrollo de la catálisis homogénea, particularmente en reacciones de acoplamiento.³²

6. 3. 2. Clasificación

Los paladaciclos, pueden ser clasificados en dos tipos: tipo CY donador aniónico de 4 electrones; o YCY donador aniónico de 6 electrones (**Figura 2a**). Los primeros existen usualmente como dímeros unidos por halógenos o el ión acetato como puente, con dos posibles conformaciones: *cisoide* o *transoide* (**Figura 2b**).⁴



Los paladaciclos CY pueden ser neutros, catiónicos o aniónicos. Algunas especies neutras pueden ser monoméricas, diméricas o *bis*-ciclometalados (**Figura 3**), dependiendo de la naturaleza de los otros ligantes X (ver figura 2a) o bien de la fuente de paladio.

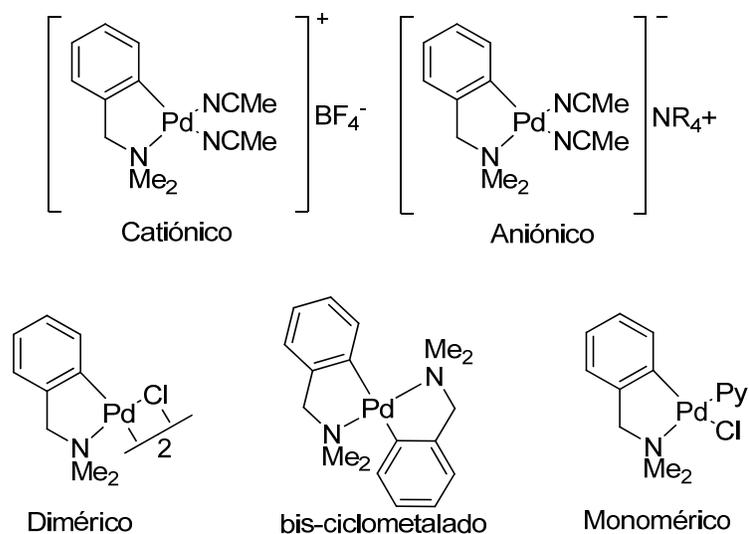


Figura 3

El átomo de carbono unido al metal es usualmente aromático y menos común un carbono sp^3 alifático o un sp^2 vinílico (**Figura 4**).

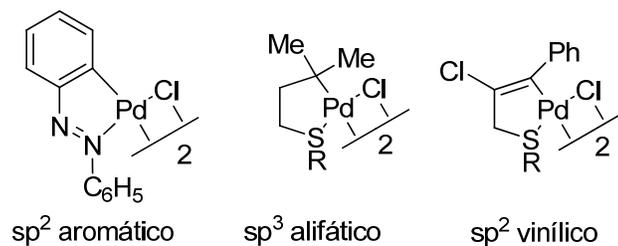


Figura 4

Además el grupo donador puede provenir de una gran diversidad de grupos funcionales, adicionalmente a los azobencenos están las aminas, iminas, piridinas, tioacetonas, amidas, oxazolinas, éteres, tioéteres, oximas, hidrazonas, etc.

Los paladacillos YCY de tipo pinza suelen ser simétricos (usualmente con anillos equivalentes de 5 miembros) o asimétricos (anillos de 5 miembros combinados) (**Figura 5**).

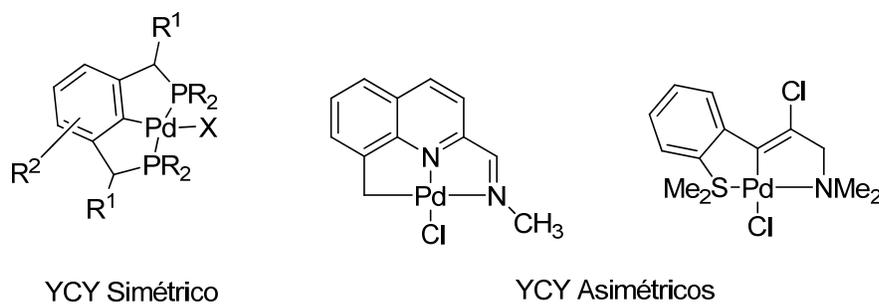
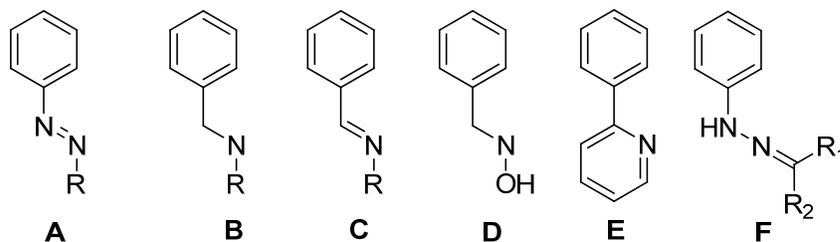


Figura 5

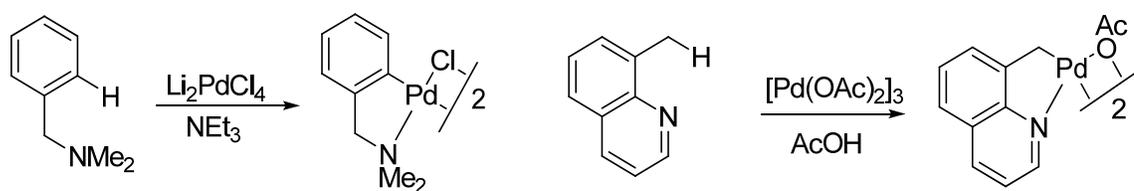
El tipo de ligantes que sufren ortopaladación no incluye solamente a azobencenos **A**, si no también otras especies tales como, benzilaminas **B**, benzilideaminas **C**, oximas **D**, 2-fenilpiridinas **E** e hidrazonas **F**,^{37,38,39} entre otros.



6. 3. 3. Métodos de Preparación

6. 3. 3. 1. Paladación Directa.

El proceso de paladación (también llamado ortopaladación) usualmente involucra la interacción de un ligante orgánico con una sal de paladio, es la forma para la construcción de paladacilos más simple y directa.⁴⁰ Los agentes de ortopaladación comunes incluyen sales de tetracloropaladato (las más usadas dado su costo y su facilidad de uso) en presencia de una base apropiada,⁴¹ o el acetato de paladio en ácido acético o benceno (**Esquema 7**).

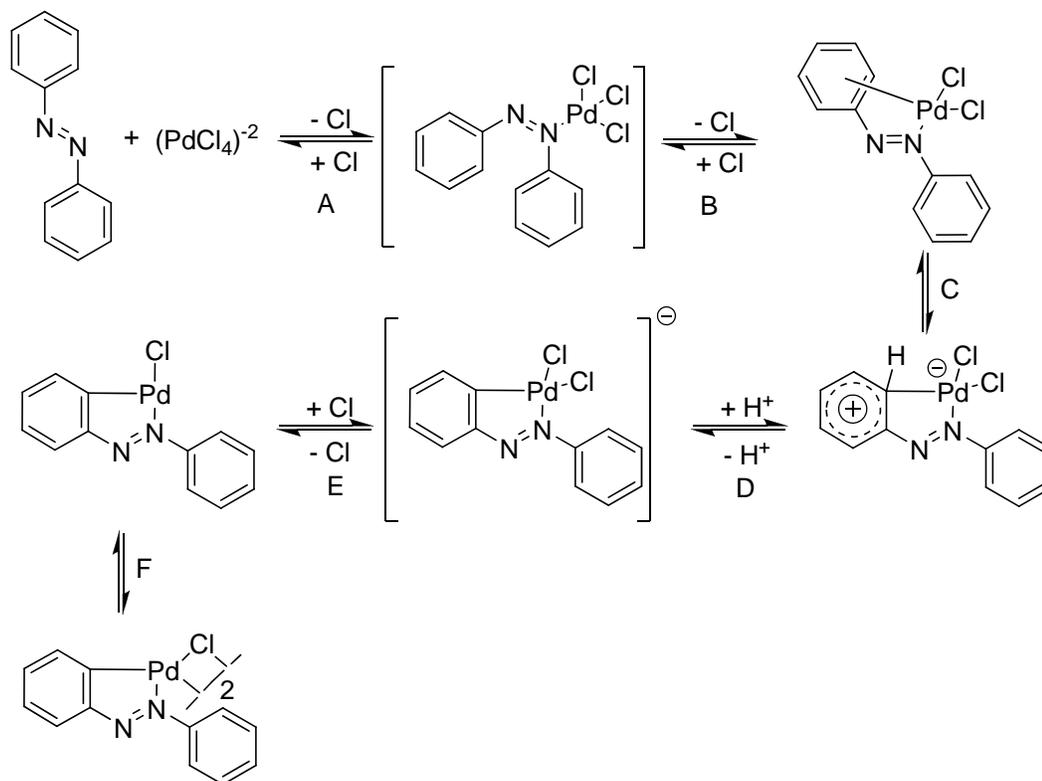


Esquema 7

La reacción de paladación suele llevarse rápidamente a temperatura ambiente, sin embargo, en ciertos casos se requiere de un calentamiento.

Las reacciones de ciclopaladación se proceden por un mecanismo de Sustitución Electrofilica Aromática.⁴² Existe evidencia que indica que la activación del enlace C-H solamente ocurre en el plano de coordinación del centro metálico.⁴³

Parshall⁴³ describe el mecanismo de la ortopaladación del azobenceno (**Esquema 8**), que involucra la formación de HCl, frecuentemente esta reacción se lleva a cabo más rápido en la presencia de una base débil como acetato de sodio. Los pasos A y B del mecanismo muestran un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno sobre el átomo de paladio seguida de la formación del complejo π -areno entre el paladio y el anillo aromático.



Esquema 8

Los pasos C-E muestran una reacción clásica de sustitución electrofílica aromática con la formación de un complejo coordinativamente insaturado a 14 electrones. Finalmente en el paso F el paladio restaura su número de coordinación normal para la especie divalente, concluyendo con la formación del complejo dimérico.

6. 3. 3. 2. Adición oxidativa

La adición oxidativa de halogenuros de arilo y en mucha menor medida, de los halogenuros de alquilo, que poseen uno o más grupos donadores de electrones, es también un método práctico para generar paladaciclos que no pueden obtenerse por el método general de activación del enlace C-H. Las fuentes de paladio usuales son $\text{Pd}(\text{dba})_2$ o $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, que generan especies diméricas de paladio con halogenuros puente, paladaciclos neutros tipo pinza dependiendo del agente paladante y el ligante empleados.

Este procedimiento ha sido aplicado exitosamente para preparar paladaciclos con anillos de 3 o 4 miembros (**Figura 6**), que no sería posible obtenerlos por el método de activación del enlace C-H.^{44,45}

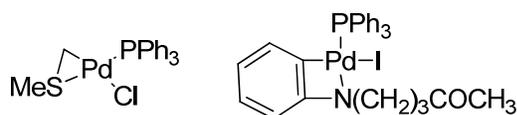
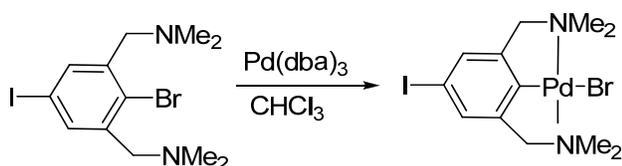


Figura 6

Además este método es importante porque permite obtener paladaciclos que tienen grupos funcionales reactivos sobre el ligante, que posteriormente pueden sufrir reacciones sobre éste último (**Esquema 9**).

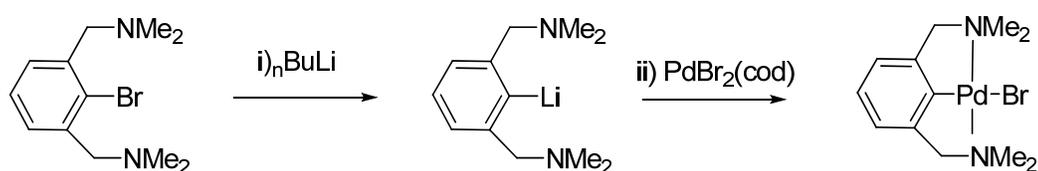


Esquema 9

6. 3. 3. 3. Transmetalación

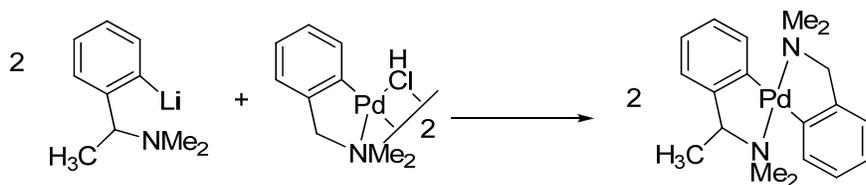
La reacción de transmetalación es un método interesante para preparar paladaciclos. En la mayoría de los casos, los agentes de transmetalación son compuestos organolitiados o organomercurados.

Los agentes organolitiados pueden ser preparados directamente por la litiación selectiva del ligante o por un intercambio Li/halógeno, que suele ser cuantitativo (**Esquema 10**).⁴⁶



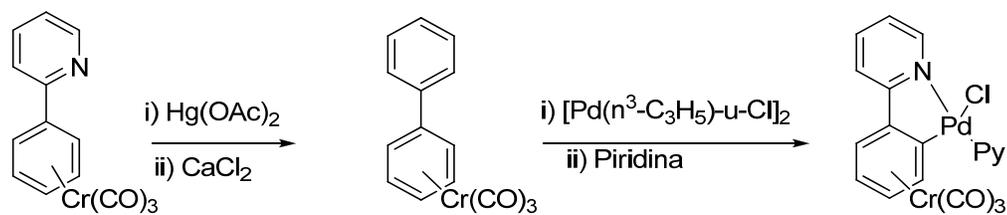
Esquema 10

Compuestos *bis*-ciclopaladados se pueden preparar fácilmente por transmetalación entre compuestos organolitiados u organomercurados con ligantes que contienen N u O, y paladaciclos diméricos halogenados (**Esquema 11**).⁴⁷



Esquema 11

La transmetalación vía compuestos organomercurados es útil para la generación de paladaciclos con quiralidad planar que contengan un fracción $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**Esquema 12**).⁴⁸



Esquema 12

Cabe mencionar que las investigaciones químicas en síntesis de compuestos organometálicos, son importantes para producir materiales potencialmente útiles, para las nuevas tecnologías. En este sentido, los complejos ciclopaladados han sido ampliamente estudiados^{49,50} lo cual genera mucho interés sobre su síntesis.

7 PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Material y Equipo

Los reactivos 2-piridincarboxialdehído, *N,N*-difenilhidrazina, cloruro de paladio, acetato de paladio y cloruro de sodio, fueron marca Aldrich y se utilizaron sin ningún tratamiento previo .

Para la cromatografía de capa fina se utilizaron cromatofolios de silica gel marca Merck de 0,25 mm de espesor.

En la purificación por cromatografía en columna se empleó alúmina neutra marca Aldrich.

Los disolventes utilizados (hexano, acetato de etilo y diclorometano) fueron destilados previamente a su uso. El metanol empleado en las reacciones fue marca Aldrich con una pureza del 99.96%.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (300 MHz y 500 MHz) y ^{13}C (75MHz y 125 MHz) se realizaron en un espectrómetro Varian +300 MHz y en un espectrómetro Varian +500 MHz, utilizando como disolventes cloroformo y DMSO deuterados y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo se efectuaron en un espectrofotómetro BRUKER TENSOR 27, usando la técnica de pastilla.

La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOLJ MS-AX505, utilizando las técnicas de impacto electrónico y FAB^+ .

La cuantificación del rendimiento de las reacciones estudiadas se hizo mediante el peso de los productos (peso seco) usando una balanza analítica METTLER-TOLEDO.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato MEL-TEM II y no están corregidos.

7.2 Metodología Experimental

7.2.1 Preparación de *N,N*-difenilhidrazona del 2-piridincarboxialdehído (compuesto 1).

En un matraz de bola de 50 mL, se adiciona 1 mol de *N,N*-difenilhidrazina hidrociorada en 10 mL de metanol y se pone en agitación durante 10 min, posteriormente se agrega 1mol de 2-piridincarboxialdehído, la mezcla de reacción se deja en agitación por 24 h a temperatura ambiente.

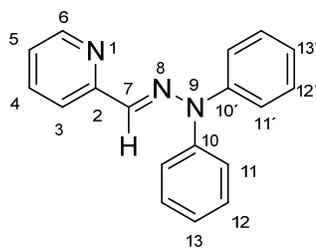
Pasado el tiempo se elimina el disolvente, se agrega 15 mL de agua y se extrae con acetato de etilo (3x10 mL), la fase orgánica se seca con sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación a vacío.

El producto se purifica por medio de cromatografía en columna de silica gel como fase estacionaria y un gradiente de Hexano-Acetato de Etilo (99:1) como fase móvil.

Nota: La numeración en la molécula fue colocada para correlacionar la espectroscopia correspondiente y no tiene relación alguna con su nomenclatura.

Compuesto 1

Difenilhidrazona de piridina-2-carboxaldehído.



Propiedad Física:	Sólido
Color:	Amarillo
Fórmula molecular:	C ₁₈ H ₁₅ N ₃
Peso molecular:	273g/mol
Punto de Fusión:	95-96 °C

IR (pastilla cm⁻¹): 3052 y 3006 (H-C_{sp²}), 1568 (C=N), 1492 (C=C_{Ar}).

EM (EI) m/z (% ar.): 273 [M]⁺ (77), 195 [M-C₆H₆]⁺ (23), 168[M-C₁₂H₁₀N]⁺ (100).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): 7.10 (t, 1H, H-5); 7.21 (d, 6H, H-11, H-11', H-13, H-13'); 7.30 (s, 1H, H-7); 7.41 (t, 4H, H-12, H-12'); 7.68 (t, 1H, H-4); 8.09 (d, 1H, H-3); 8.44 (d, 1H, H-6).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): 119.4 (C-3); 122.2 (C-5); 122.4(C-11, C-11'); 124.9 (C13, C13'); 129.8 (C-12, C-12'); 135.8 (C-7); 136.1 (C-4); 143.0 (C-10, C-10'); 148.9 (C-6); 155.3 (C-2).

7.2.2 Síntesis de los complejos ciclopaladados, compuesto 2a-b.

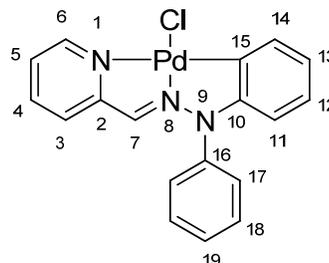
Compuesto 2a.

En un matraz de bola de 50 mL se coloca 1 mol de PdCl₂ y 2 moles de NaCl en 10 mL de Etanol la mezcla se deja en agitación por 1h. Posteriormente se adiciona 1 mol de ligante (1) disuelto en 2 mL de diclorometano, la reacción se deja en agitación por 48 horas a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtra y se lava con etanol frío. **Nota:** La numeración en la molécula fue colocada para correlacionar la espectroscopia correspondiente y no tiene relación alguna con su nomenclatura.

Compuesto 2a.

9-Cloro-1,2,10-triaza-2-fenil-9-paladatetraciclo[7.7.0.0^{3,8}.0^{10,15}]-3,5,7-10(15),11,13,16(1)hexadecahepteno

Hibridación en el Paladio:	dsp ²
Geometría en el Paladio:	Cuadrado plana
Propiedad Física:	Sólido cristalino
Color:	Naranja
Formula Molecular:	C ₁₈ H ₁₄ N ₃ PdCl
Peso Molecular:	413.87 g/mol
Punto de Fusión:	280-282 °C (desc.)
Rendimiento:	81%



IR (pastilla cm⁻¹): 3055 (H-C_{sp}²), 1590 (C=N), 1489 (C=C_{Ar}).

EM (EI) m/z (100% ar): 413 [M]⁺ (3); 378 [M-Cl]⁺ (15); 273 [M-PdCl]⁺ (15); 195 [M-C₆H₅PdCl]⁺ (5); 168 [M-C₆H₅N₂PdCl]⁺ (58).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, ppm): 5.70 (d, 1H, H-14); 6.59 (t, 1H, H-13); 6.78 (t, 1H, H-12); 7.25 (d, 1H, H-11); 7.35 (s, 1H, H-7); 7.50-7.53 (m, 1H, H-19); 7.55 (d, 2H, H-17); 7.62 (d, 1H, H-3); 7.66 (t, 1H, H-5); 7.73 (t, 2H, H-18); 7.95 (t, 1H, H-4); 8.31 (d, 1H, H-6).

RMN ¹³C (175 MHz, CDCl₃, ppm): 109.9 (C-5); 120.7 (C-4); 124.7 (C-3); 125.2 (C-14); 125.5 (C-13); 128.8 (C-18); 130.6 (C-11); 131.2 (C-17, C-19); 133.96 (C-7); 134.4 (C-15); 135.4 (C-12); 140.3 (C-2); 148.4 (C-6); 156.5 (C-10); 157.1 (C-16).

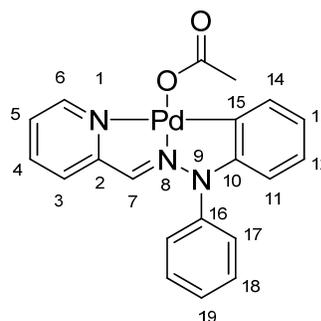
Compuesto 2b

En un matraz de bola de 50 mL se coloca 1.1 equivalentes de Pd(AcO)₂ en 10 mL de Metanol se deja en agitación por 1 hora. Posteriormente se adiciona 1 equivalente de ligante (1) disuelto en 2 mL de diclorometano se deja en agitación por 48 horas. Pasado el tiempo de reacción se elimina el disolvente y se purifica por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y acetato de etilo como fase móvil. **Nota:** La numeración en la molécula fue colocada para correlacionar la espectroscopia correspondiente y no tiene relación alguna con su nomenclatura.

Compuesto 2b.

9-Acetoxi-1,2,10-triaza-2-fenil-9-paladatetraciclo[7.7.0.0^{3,8}.0^{10,15}]-3,5,7-10(15),11,13,16(1)hexadecahepteno

Hibridación en el Paladio:	dsp ²
Geometría en el Paladio:	Cuadrado plano
Propiedad Física:	Sólido cristalino
Color:	Rojo-Naranja
Formula Molecular:	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ PdO ₂
Peso Molecular:	437.42 g/mol
Punto de Fusión:	294-296 °C (desc.)
Rendimiento:	64%



IR (pastilla cm⁻¹): 3043 (H-C_{sp²}), 1620 (C=O), 1586 (C=N), 1487(C=C_{Ar}).

EM (EI) m/z (100% ar): 378 [M-C₂O₂H₃]⁺ (8.5); 272 [M-Pd(AcO)]⁺ (5); 168 [M-C₆H₅N₂Pd(AcO)]⁺ (28).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): 2.20 (s, 3H, H₃COO) 5.79 (d, 1H, H-14) 6.65 (t, 1H, H-13); 6.80 (t, 1H, H-12); 7.11 (d, 1H, H-11); 7.23 (s, 1H, H-7); 7.21 (d, 2H, H-17); 7.39 (d, 1H, H-3); 7.59-7.72 (m, 4H, H-5, H-18, H-19); 7.84 (t, 1H, H-4); 8.39 (d, 1H, H-6).

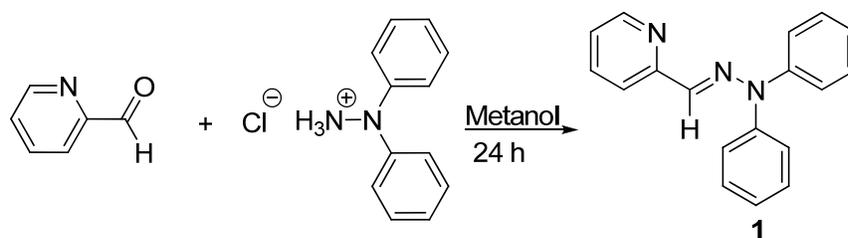
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): 109.9 (C-5); 121.3 (C-4); 122.8 (C-3); 124.7 (C-14); 125.3 (C-13); 128.8 (C-18); 131.1 (C-11); 132.0 (C-7); 132.9 (C-17, C-19); 133.2 (C-15); 135.7 (C-12); 138.5 (C-2); 150.5 (C-6); 155.8 (C-10); 156.0 (C-16).

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. Síntesis de la *N, N*-difenilhidrazina del 2-piridincarboxialdehído, compuesto **1**.

Es conocido que el arreglo estructural de un compuesto organometálico depende mucho de las características del ligante utilizado para su síntesis, es por ello que el desarrollo de la síntesis de ligantes orgánicos que tengan una estructura favorable para poder llevar a cabo reacciones con metales, es de suma importancia y se ha vuelto una rama fundamental para el trabajo del químico.

En este sentido y en la finalidad de obtener un ligante apropiado que pueda llevar a cabo una reacción de ciclopaladación se realizó en primera instancia la síntesis del compuesto **1**, la cual se llevó a cabo por medio de una reacción de adición-eliminación entre la *N,N*-difenilhidrazina hidrocloreada y del 2-piridincarboxialdehído (**Esquema 13**).



Esquema 13

La difenilhidrazona de piridina-2-carboxialdehído compuesto **1** fue obtenido como un sólido cristalino de color amarillo con un punto de fusión de 96 °C y un rendimiento del 70% y fue caracterizado utilizando técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y ^{13}C), Espectrometría de Masas (EM) y Espectrofotometría de Infrarrojo (IR).

El compuesto **1** en su espectrometría de masas (**Figura 8**) realizado por la técnica de impacto electrónico muestra el ion molecular en 273 m/z con un 70% de abundancia relativa el cual corresponde al peso molecular del compuesto esperado, 195 m/z se aprecia la fragmentación $[M-C_6H_6]^+$ y en 168 m/z se logra apreciar un ion que tiene 100% abundancia relativa que corresponde a la fragmentación $[M-C_6H_5N_2]^+$ el cual corresponde al pico base, siendo este el fragmento más estable de la molécula.

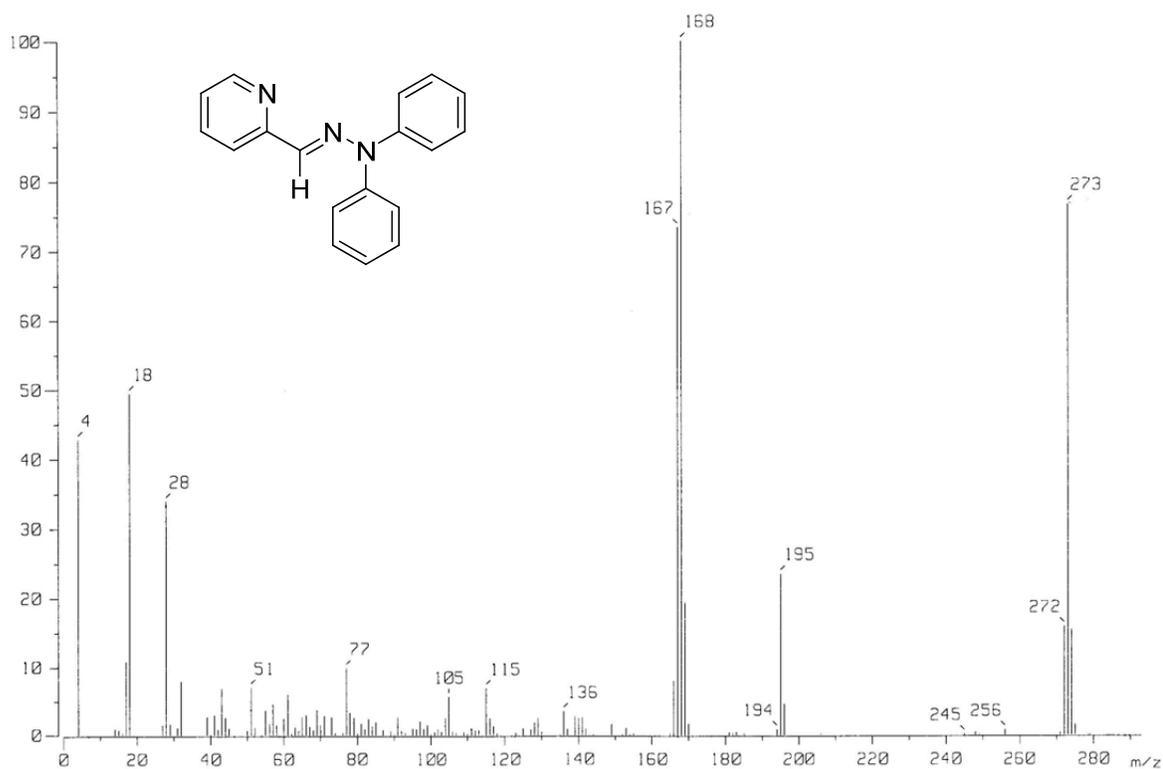


Figura 8. Espectro de Masas para el compuesto **1** realizado por impacto electrónico.

El espectro infrarrojo del compuesto **1** (**Figura 9**) muestra las bandas características para la vibración del enlace H-C_{sp}² en 3052 y 3006 cm⁻¹, hacia la región de enlaces múltiples, se logra observar dos bandas en 1568 y 1492 cm⁻¹ las cuales son debidas a los enlaces C=N y C=C_{Ar} respectivamente.

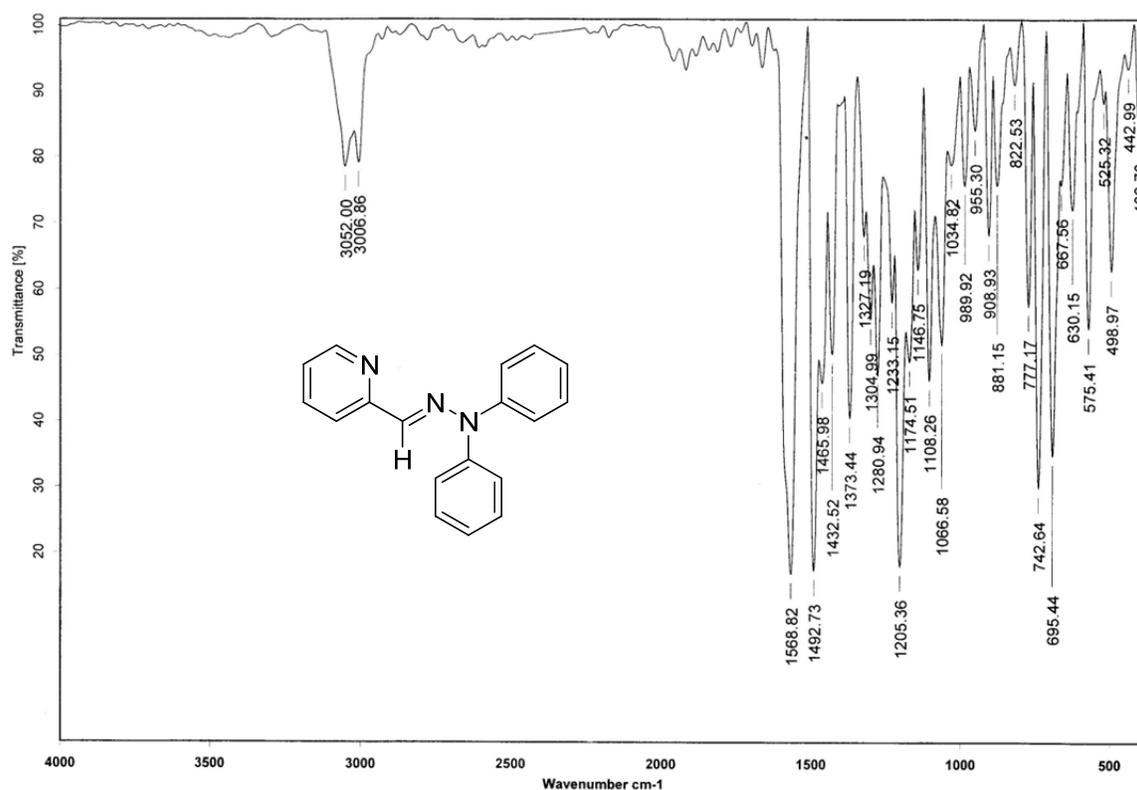


Figura 9. Espectro de infrarrojo (pastilla) para el compuesto **1**.

El espectro de RMN ^1H (**Figura 10**) del compuesto **1** muestra las señales para esta molécula. En 7.10 ppm se centra una señal triple, que integra para 1 hidrógeno la cual corresponde al H-5; la señal doble que aparece en 7.21ppm que integra para 6 hidrógenos, fue asignada a los protones H-11, H-13; en 7.3 ppm aparece una señal simple que integra para 1 hidrógeno que pertenece al protón imínico $\text{HC}=\text{N}$; la señal triple que aparece 7.41 ppm y que integra para 4 hidrógenos corresponde al H-12; en 7.68 ppm aparece una señal triple que integra para un protón y pertenece al H-4; desplazada hacia campos más bajos se observa la señal doble del H-3 en 8.09 ppm. Por último en 8.44 ppm aparece un doblete que integra para un protón, el cual corresponde al H-6.

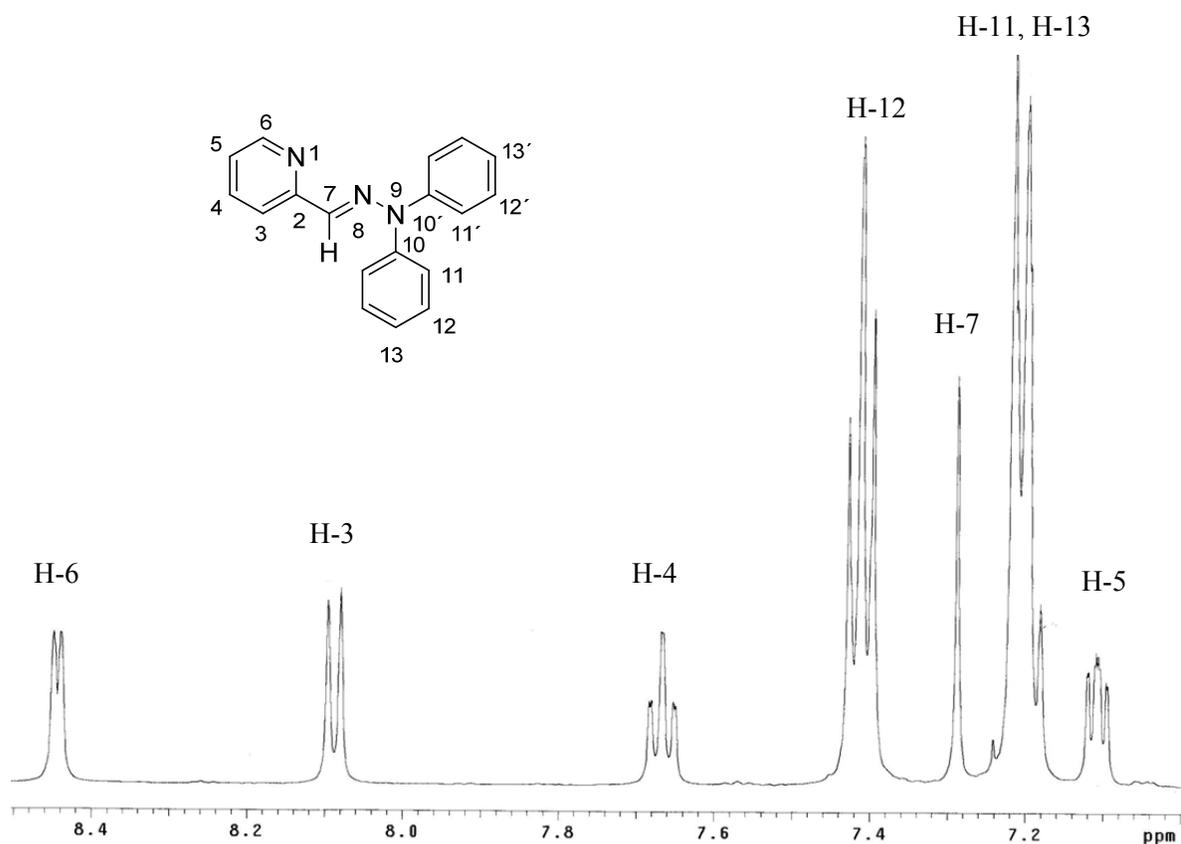


Figura 10. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el compuesto **1**.

Para el compuesto **1** se pudieron asignar con seguridad la totalidad de las señales de los átomos de carbono utilizando un experimento de correlación heteronuclear HETCOR, (**Figura 11**).

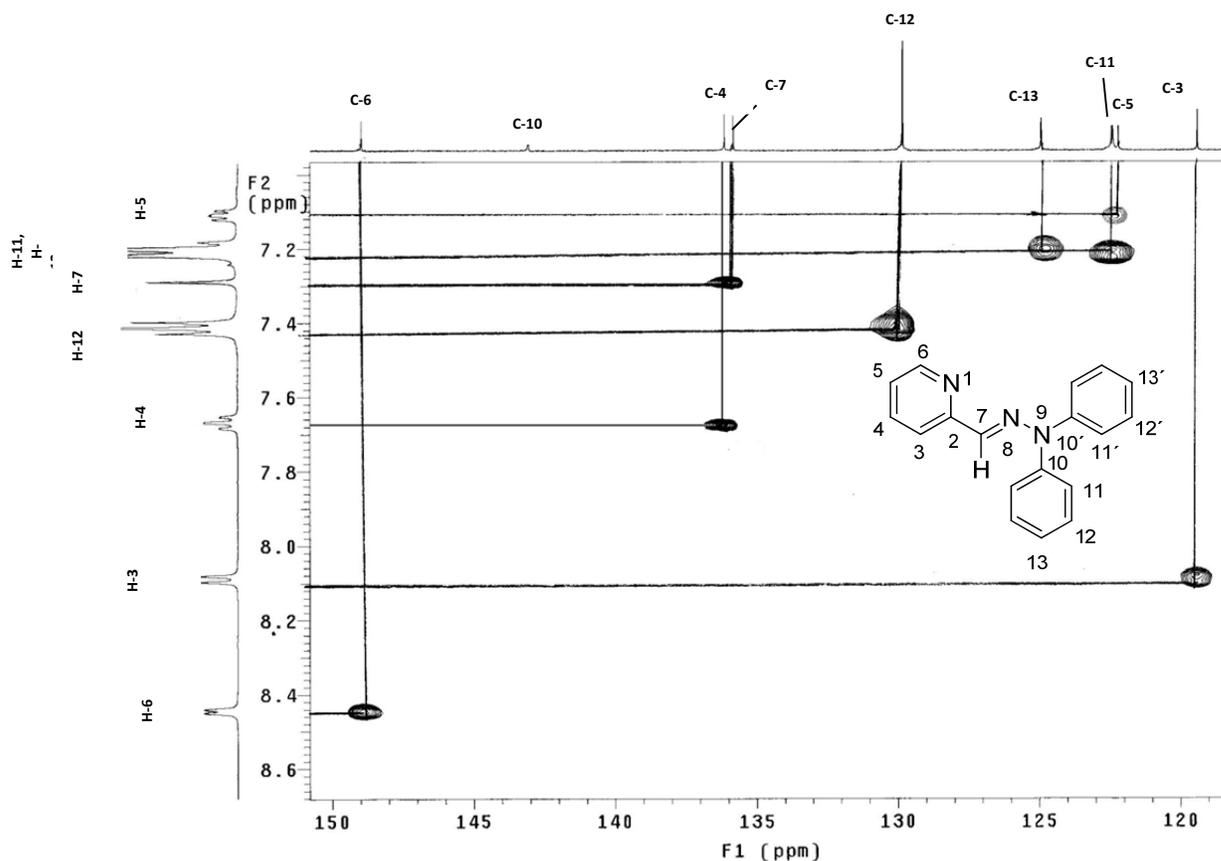


Figura 11. Espectro bidimensional de correlación carbono-hidrógeno tipo HETCOR para el compuesto **1**.

De esta forma se estableció que las señales debidas a los hidrógenos H-12, H-13, y H-11 que aparecen en 7.41 y 7.21 ppm tiene una correlación con los átomos de carbono, C-12, C-13 y C-11 del sistema aromático que se encuentra unido a la amina terciaria y aparecen en 129.8, 124.9 y 122.4 ppm respectivamente. Además se logra apreciar la correlación que existe entre la señal simple que aparece en 7.3 ppm para el hidrógeno H-7 y el carbono imínico C-7 en el cual se observa en 135.8 ppm. Por último se estableció la correlación de los hidrógenos H-6, H-3, H-4 y H-5 que aparecen en 8.44, 8.09, 7.68 y 7.10 ppm respectivamente a los carbonos C-6, C-3, C-

4 y C-5 del anillo de la piridina que aparecen en 148.9, 119.4, 136.1, y 122.2 ppm respectivamente.

Adicionalmente en el espectro de RMN ^{13}C (**Figura 12**) se observan desplazadas a campos bajos, las señales correspondiente a los átomos de carbono cuaternarios C-2, C-10 en 155.3 y 143.0 ppm respectivamente.

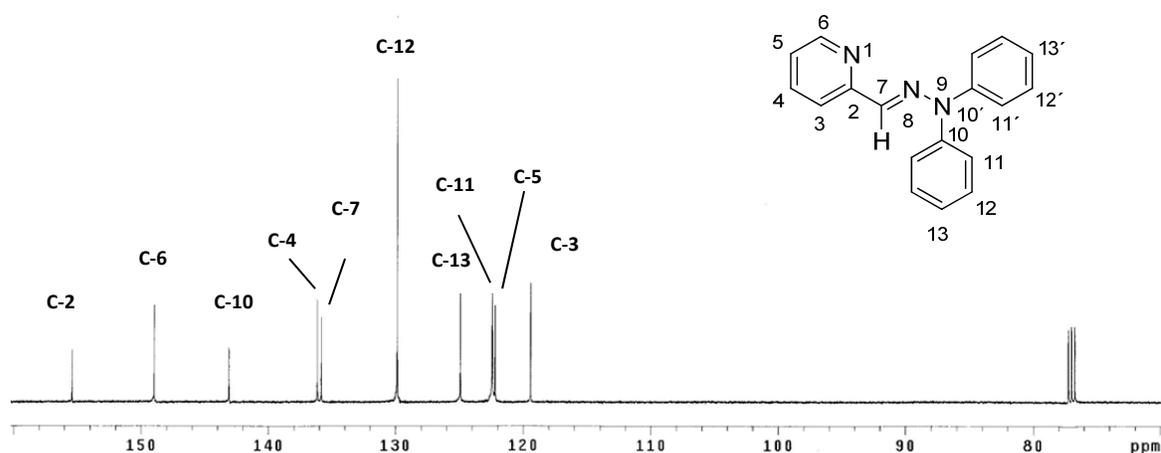
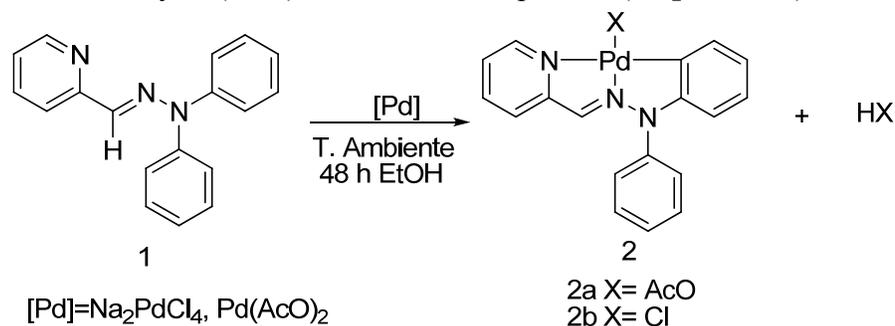


Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto 1.

8.2. Síntesis de complejos ciclopaladado derivados de la *N,N*-difenílhidrazina del 2-piridincarboxialdehído, complejos **2a** y **2b**.

Con base a lo mencionado en las generalidades sobre las reacciones de ciclopaladación y una vez sintetizado y caracterizado el compuesto **1** se llevó a cabo la reacción de ciclopaladación utilizando Na_2PdCl_4 y $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ como fuente de paladio (**Esquema 14**).



Esquema 14

La reacción da como resultado la formación de los complejos ortopaladados monoméricos, **2a** y **2b**, los cuales se obtuvieron como sólidos cristalinos estables al aire y presentan solubilidad en disolventes clorados como cloroformo y diclorometano, la Tabla 2 muestra las características físicas de los complejos obtenidos.

Tabla 2. Características físicas de los complejos ortopaladados.

Compuesto	Color	Punto de fusión [°C]	Rendimiento %
2a	Rojo-Anaranjado	294-296	64
2b	Anaranjado	280-282	81

En los complejos **2a** y **2b** el átomo del paladio tiene una geometría de plano cuadrada y una hibridación dsp^2 donde en la esfera de oxidación se encuentran los electrones de los átomos de cloro y carbono mientras que los electrones sin compartir de los átomos de nitrógeno se encuentran en la esfera de coordinación.

Los complejos fueron caracterizados utilizando técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , Espectrometría de Masas y Espectrofotometría de Infrarrojo.

En el espectro de masas (**Figura13**) realizado por la técnica de (FAB⁺) para el compuesto **2a**, se observa un pico en 413 m/z con un 3% de abundancia relativa correspondiente al ion molecular y nos indica el peso del compuesto esperado, un pico que aparece en 378 m/z con un 15 % abundancia relativa, representa la pérdida del fragmento [M-Cl]⁺, un pico en 273 m/z con un 15% de abundancia relativa, indica la pérdida del fragmento [M-PdCl]⁺ este pico corresponde al peso molecular del ligante libre, en 195 m/z con un 5 % de abundancia relativa se observa un pico que indica la pérdida del fragmento [M-C₆H₅PdCl]⁺, finalmente en 168 m/z con un 58 % de abundancia relativa se observa la pérdida del fragmento [M-C₆H₅N₂PdCl]⁺, estos dos últimos picos aparecen también en la espectrometría del ligante.

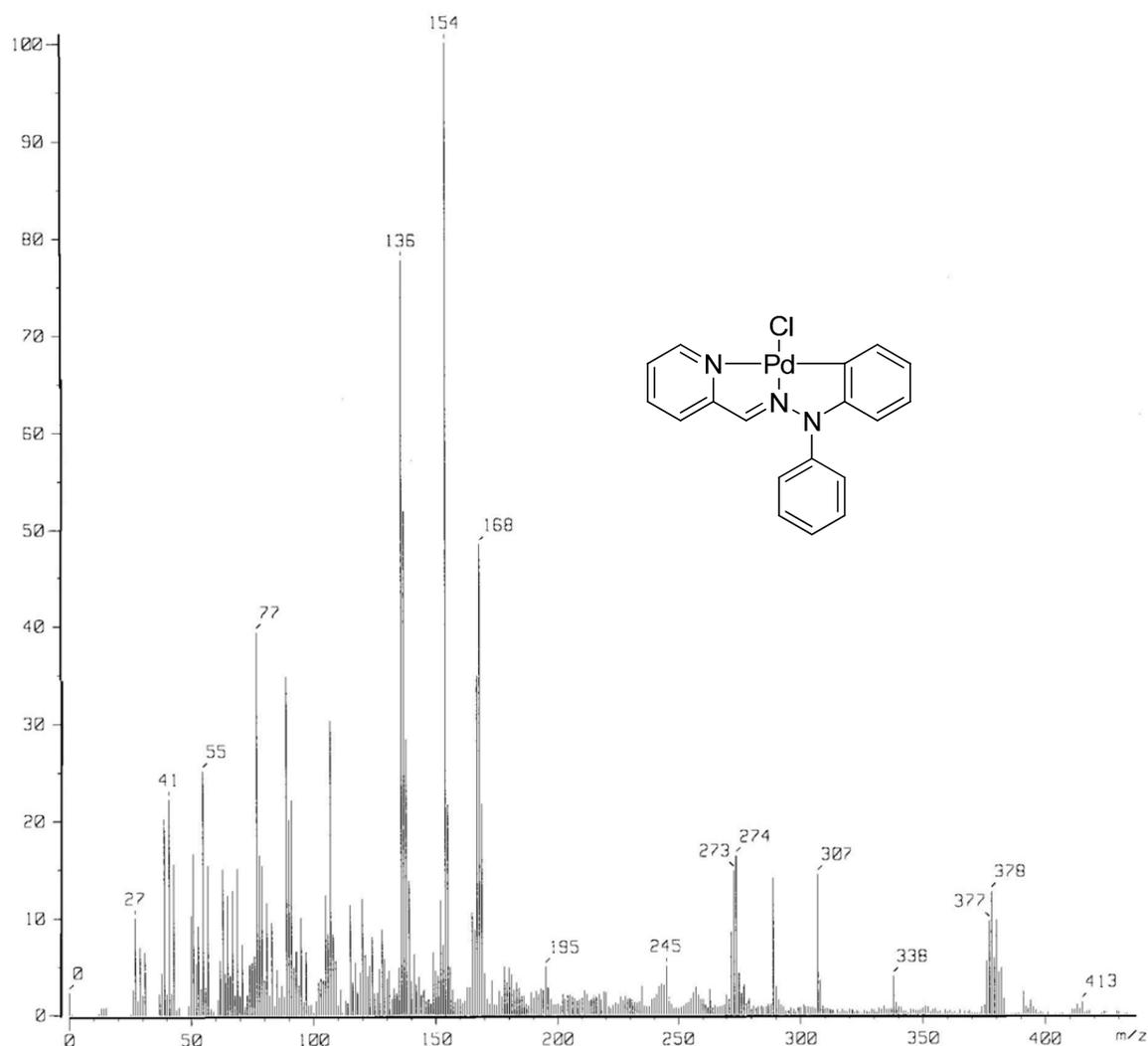


Figura 13. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto **2a**.

El espectro de infrarrojo del complejo **2a**, (**Figura 14**) muestra las bandas características de la vibración del enlace H-C sp² en 3055 cm⁻¹; en 1489 cm⁻¹ se observa la banda debida a la vibración del doble enlace C=C_{Ar}; en esta misma región, en 1590 cm⁻¹ aparece la banda correspondiente a la vibración del doble enlace C=N.

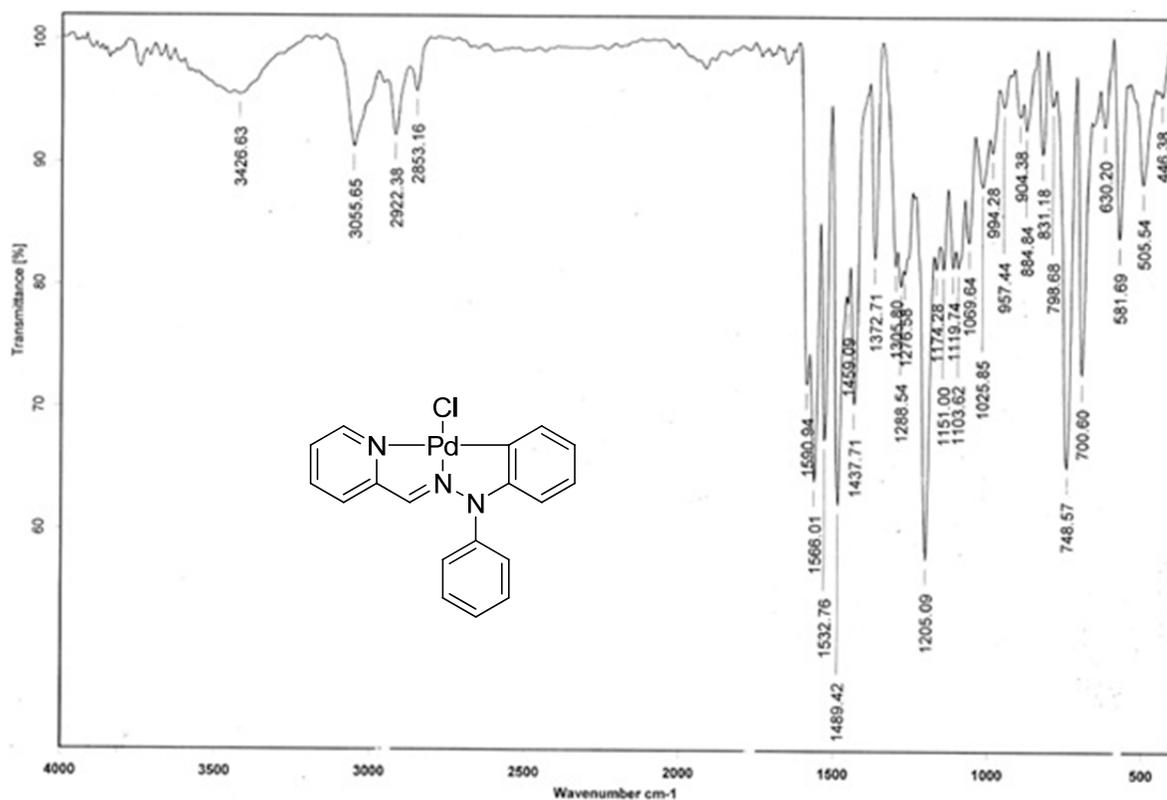


Figura 14. Espectro de infrarrojo (pastilla) para el compuesto **2a**.

El espectro de RMN ^1H (**Figura 15**) del compuesto **2a** muestra las señales características de un sistema aromático ortopaladado, apareciendo en 5.70 ppm una señal doble que integra para 1 hidrógeno la cual corresponde al protón H-14; hacia 6.59 ppm se encuentra una señal triple que integra para 1 protón la cual fue asignada al hidrógeno H-13; en 6.78 ppm aparece un sistema triple que integra para 1 hidrógeno el cual pertenece al protón H-12; la señal correspondiente al hidrógeno H-11 aparece como un doblete en 7.25 ppm. Una señal simple que integra para un hidrógeno aparece en 7.35 ppm se asigna al protón imínico H-7 ($\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$); la señal dada por H-19 que integra para un protón se muestra como un multiplete en 7.50-7.53 ppm; hacia 7.55 ppm se encuentra un doblete que integra para 2 protones la cual fue asignada al hidrógeno H-17; en 7.61 ppm aparece un sistema doble que integra para 1 hidrógeno el cual pertenece al protón H-3; en 7.66 ppm aparece un sistema triple que integra para 1 hidrógeno el cual pertenece al protón H-5; la señal correspondiente al hidrógeno H-18 que integra para 2 protones aparece como un triplete en 7.73 ppm.

Finalmente las señales debidas a los hidrógenos H-4 y H-6 aparecen como un sistema triple y un sistema doble en 7.95 ppm y 8.31 ppm respectivamente.

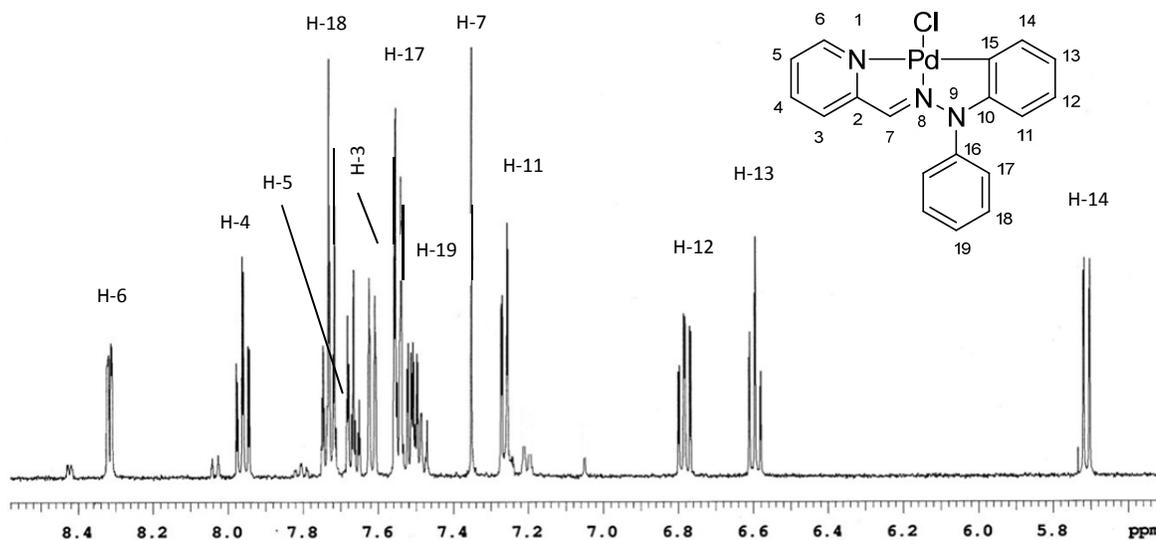


Figura 15. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el compuesto **2a**.

El espectro de RMN ^{13}C para **2a** (Figura 16) muestra las señales correspondientes a la estructura del complejo ciclopaladado, observado en 109.8 ppm la señal correspondiente al C-5; en 120.7 ppm la señal debida al C-4 en 124.7 ppm la señal para el C-3, en 140.2 la señal debida al C-2 en 148.3 ppm la señal del C-6, estas señales pertenecen a los átomos de carbono del anillo de la piridina, mientras que la señal debida al carbono imínico C-7 se observa en 133.9 ppm.

Las señales de los átomos de carbono correspondientes al anillo aromático ortopaladado, C-14, C-13, C-11, C-15, C-12 y C-10 aparece en 125.2, 125.5, 130.6, 134.3, 135.4 y 156.5 ppm respectivamente, lo cual está de acuerdo con datos previos de la literatura para sistemas ciclopaladados similares.^{51,52}

Finalmente en 128.8, 131.2 y 157.1 ppm aparecen las señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo aromático libre, C-18, C-17, C-19 y C-16 respectivamente.

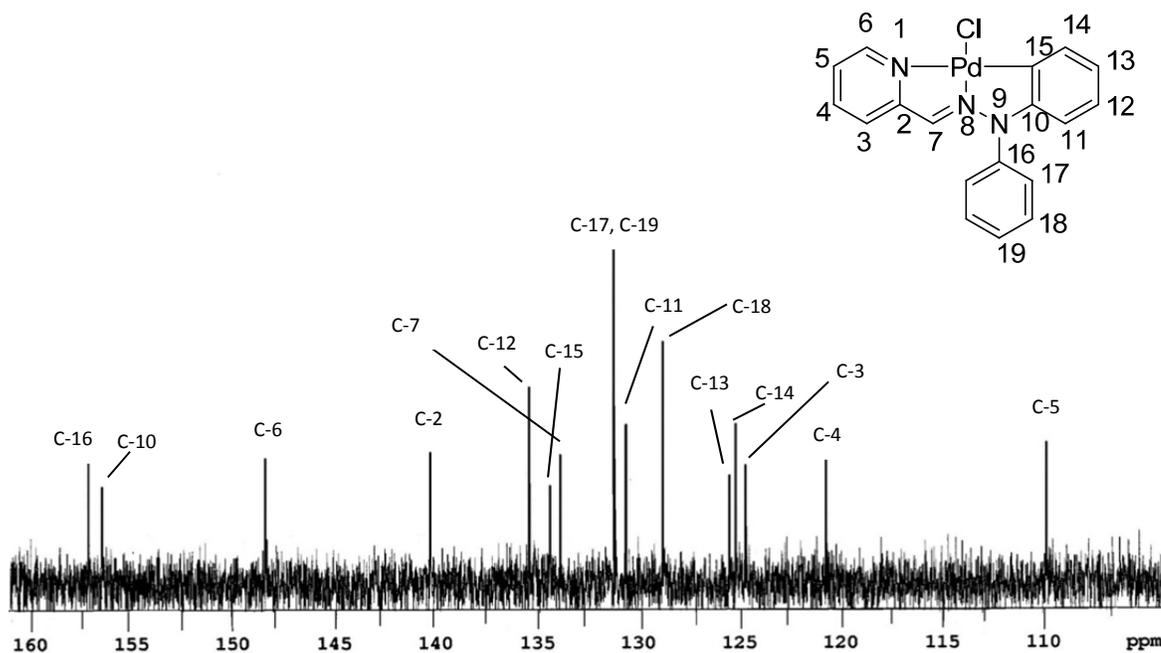


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C (DMSO) para el compuesto **2a**.

En relación al compuesto **2b**, su análisis espectroscópico nos da la siguiente información.

En el espectro de masas para **2b** (FAB⁺), no muestra el ion molecular, pero se aprecia un pico en 378 m/z el cual corresponde a la pérdida del fragmento [M-C₂O₂H₃]⁺ con 8.5% de abundancia relativa, un pico que aparece en 272 m/z con un 5% de abundancia relativa, representa la pérdida del fragmento [M-PdAcO]⁺, y corresponde al peso molecular del ligante, finalmente en 168 m/z con un 28% de abundancia relativa se observa la pérdida del fragmento [M-C₆H₅N₂PdAcO]⁺.

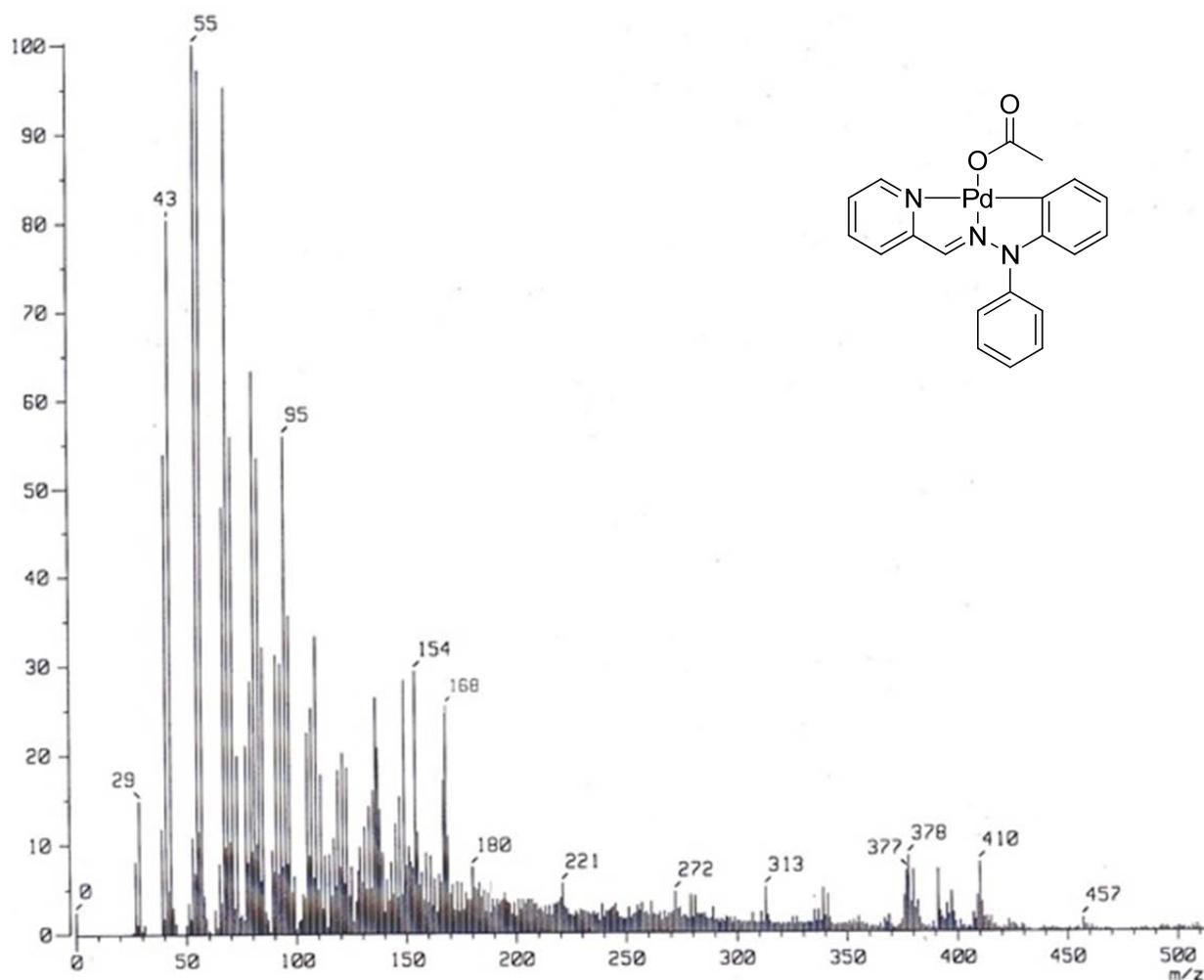


Figura 17. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto **2b**.

El espectro de infrarrojo para el compuesto **2b**, (**Figura 18**) muestra las bandas características de la vibración del enlace H-C sp^2 en 3043 cm^{-1} ; en 1487 cm^{-1} se observa la banda debida a la vibración del doble enlace $C=C_{Ar}$; en esta misma región, en 1586 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la vibración del doble enlace $C=N$; por último se encuentra en 1620 cm^{-1} la banda perteneciente al doble enlace $C=O$.

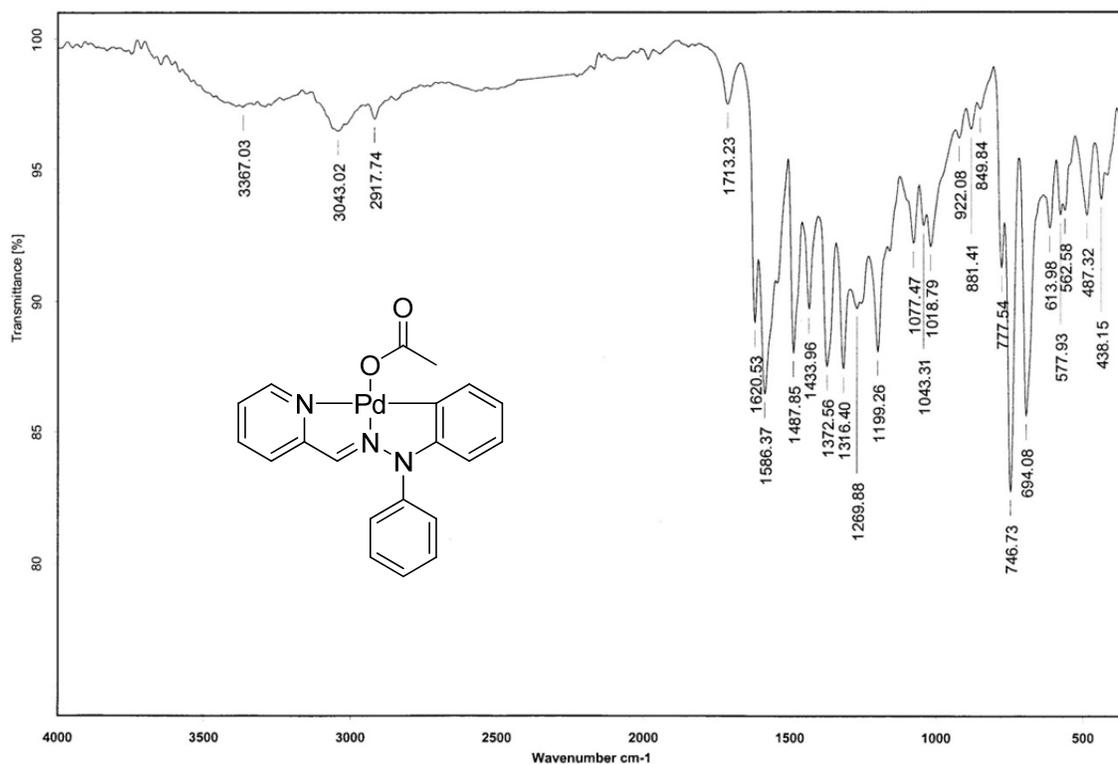


Figura 18. Espectro de infrarrojo (pastilla) para el compuesto **2b**.

El espectro de RMN ^1H (**Figura 19**) del compuesto **2b** muestra cambios significativos con respecto al ligante libre **1**. Apareciendo en campos altos una señal simple en 2.18 ppm la cual integra para 3 hidrógenos y que corresponde al CH_3 del grupo acetato unido al átomo de paladio; las señales de los hidrógenos del anillo aromático que se encuentra ortopaladado se ubican desplazados a campos altos observándose una señal doble en 5.79 ppm que integra para 1 protón que es debida al hidrógeno H-14; un sistema triple que aparece en 6.65 ppm que integra para 1 hidrógeno es asignada al protón H-13; ubicada en 6.80 ppm se observa una señal triple que integra para 1 protón pertenece al hidrógeno H-12, hacia 7.11 ppm se logra apreciar un doblete el cual integra para 1 hidrógeno y corresponde al H-11. Estas cuatro señales son características de un sistema ortopaladado. El resto de las señales para la molécula se ubican de la siguiente manera; en 7.23 ppm aparece una señal simple que integra para un protón y corresponde al hidrógeno imínico H-7 ($\text{HC}=\text{N}$); la señal dada por H-17 se muestra como un doblete en 7.21 ppm, mientras que los hidrógenos H-5, H-18 y H-19 parecen en una señal múltiple que integra para 4 protones y se ubica en un rango de 7.59-7.72 ppm. Finalmente desplazadas hacia campos bajos se encuentran las señales debidas a los hidrógenos H-3, H-4 y H-6, las cuales aparecen como un sistema doble, un sistema triple y un sistema doble e integran para un protón cada una, ubicándose en 7.39 ppm, 8.84 ppm y 8.39 ppm respectivamente.

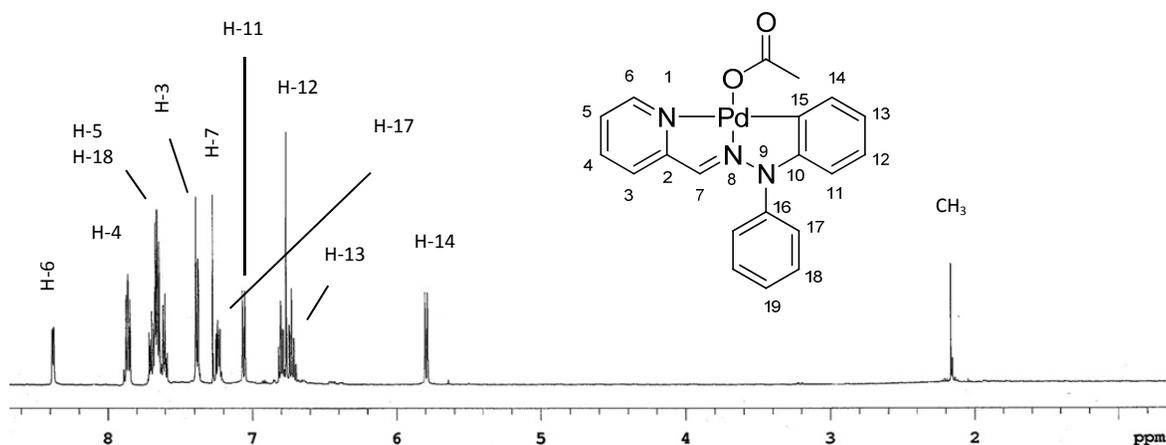


Figura 19. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el compuesto **2b**.

El espectro de RMN de ^{13}C para **2b** (Figura 20) muestra las señales correspondientes a la estructura del complejo ciclopaladado, desplazada a campos altos en 23.8 ppm se logra apreciar la señal debida al grupo CH_3 del grupo acetato, hacia campos más bajos se observa en 109.9 ppm la señal correspondiente al C-5; en 121.3 ppm la señal debida al C-4 en 122.8 ppm la señal para el C-3, en 138.5 la señal debida al C-2 en 150.9 ppm la señal del C-6, estas señales pertenecen a los átomos de carbono del anillo de la piridina el carbono imínico C-7 en el cual se observa en 132.0 ppm.

Las señales de los átomos de carbono correspondientes al anillo aromático ortopaladado C-14, C-13, C-11, C-15, C-12 y C-10 aparece en 124.7, 125.3, 131.1, 133.2, 135.7 y 155.8 ppm respectivamente, lo cual está de acuerdo con datos previos de la literatura para sistemas ciclopaladados similares.^{51,52}

En 128.8, 132.9 y 156.9 ppm aparecen las señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo aromático libre, C-18, C-17-C-19 y C-16 respectivamente. Finalmente desplazada a campos bajos se aprecia la señal correspondiente al átomo de carbono carbonílico $\text{C}=\text{O}$ del grupo acetato.

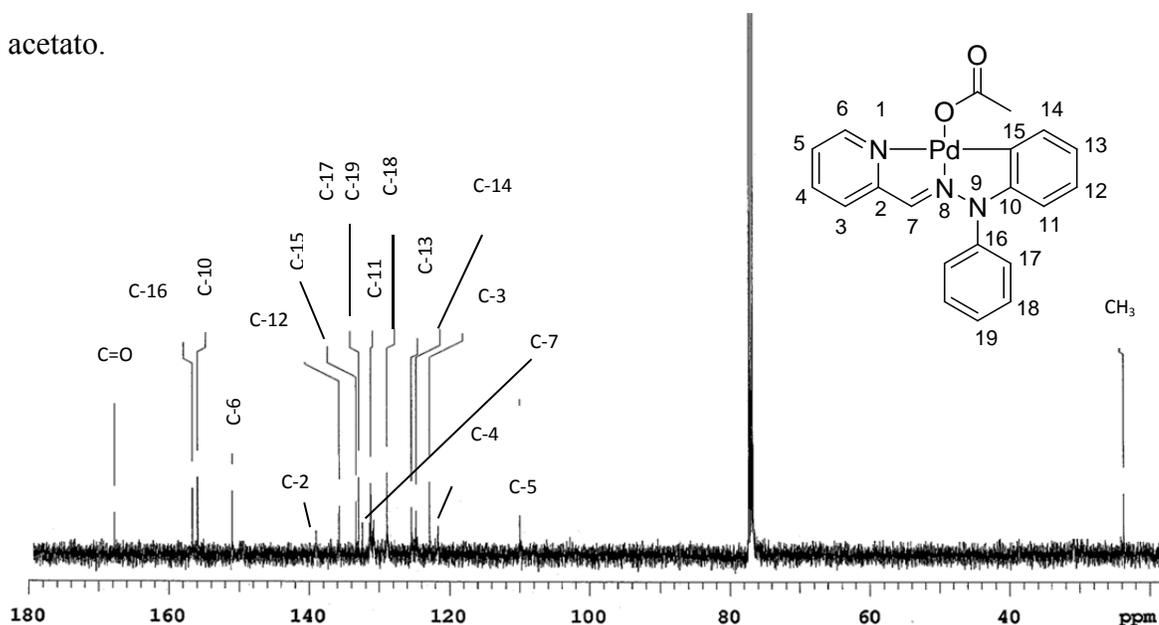


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto **2b**.

Es importante señalar que la mayoría de los compuestos ortopaladados se obtienen como sistemas diméricos,^{19,20,28} en este caso dada la estructura del ligante utilizado la formación de los complejos **2a** y **2b** da como resultado la formación de sistemas monoméricos.

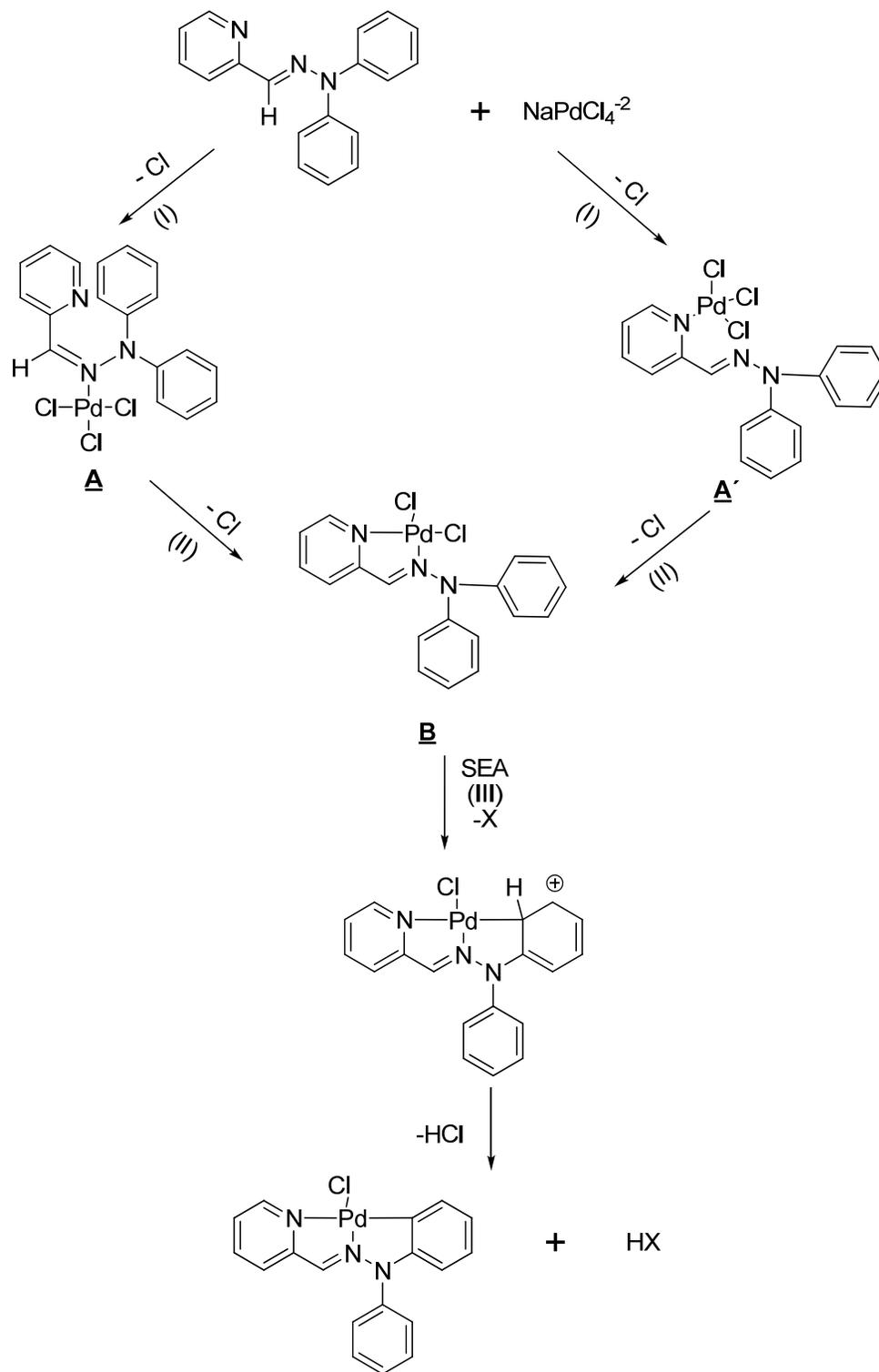
Este hecho se puede explicar por las características que presenta el ligante **1**, el cual tiene 2 átomos de nitrógeno los cuales facilitan la formación de un quelato de 5 miembros, el cual posteriormente experimenta una ciclopaladación de acuerdo al mecanismo propuesto por la literatura.⁴²

Por otro lado, es conocido⁴³ que el primer paso de una reacción de ortopaladación es la coordinación por parte de un grupo donador presente en el ligante hacia el átomo de paladio, estos compuestos son intermediarios importantes en la reacción de ortopaladación, debido a que evolucionan a la formación del complejo ciclopaladado, vía una sustitución electrofílica aromática.

Tomando en consideración lo antes mencionado, es probable proponer un posible mecanismo de reacción, con el propósito de explicar la formación de los complejos ortopaladados mononucleares obtenidos, el esquema 15 muestra el posible mecanismo y se ejemplifica cuando se emplea Na_2PdCl_4 como fuente de paladio.

El primer paso (I), es la coordinación de un átomo de nitrógeno, hacia el centro metálico, el cual puede ser por parte del átomo de nitrógeno de la piridina o bien por parte del átomo de nitrógeno imínico, lo cual da la formación de los intermediarios A y A' respectivamente.

El segundo paso (II) es la coordinación hacia el átomo de paladio por parte del átomo de nitrógeno de la piridina en el intermediario A' o del nitrógeno imínico en el intermediario A, en ambos casos se favorece la formación de un quelato de 5 miembros intermediario B. El cual experimenta una Sustitución Electrofílica Aromática paso (III) dando como resultado la formación del complejo ciclopaladado.



Esquema 15

Es de suma importancia aclarar que la propuesta del esquema 13, están sustentada única y exclusivamente con lo informado con la literatura.^{42,53,56}

Una comparación directa con los resultados obtenidos en este trabajo con informes previos,^{53,54,55,56} se ve reflejada con la formación de sistemas cíclicos de cinco miembros fusionados por un enlace Pd-N, este comportamiento se debe a que el ligante utilizado en este tipo de reacciones poseen grupos donadores que se encuentran estructuralmente en posiciones adecuadas para llevar este tipo de transformaciones.

Cabe señalar que los compuestos **2a** y **2b**, han sido preparados y totalmente caracterizados por primera vez en este trabajo, no obstante complejos con características estructurales parecidos han sido sintetizados previamente.^{51,52}

9 CONCLUSIONES

- Se logró por medio de la reacción de adición eliminación la síntesis de la difenilhidrazona de piridina-2-carboxaldehído ligante tridentado [C,N,N] en excelente rendimiento.
- Al ser evaluada la reacción de ortopaladación entre el ligante difenilhidrazona de piridina-2-carboxaldehído y la sal de paladio correspondiente, se logró la obtención de 2 nuevos complejos ciclopaladados monoméricos, **2a** y **2b**.
- Se observó que los complejos **2a** y **2b** presentan buena estabilidad y son poco sensibles al aire y la humedad, lo que permite su manipulación.
- Se logró la caracterización de todos los compuestos obtenidos, utilizando técnicas espectroscópicas de Espectrometría de Masas y Espectrofotometría de Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear ^1H y ^{13}C .
- La estructura de los complejos ortopaladados **2a** y **2b** está compuesta por dos metalociclos de cinco miembros, donde el ligante forma un enlace intramolecular Pd-C y además se coordina al centro metálico a través de dos átomos de nitrógeno, lo que le brinda a la molécula una gran estabilidad.

10 BIBLIOGRAFÍA.

- 1 (a) Kaminsky, W.; Funck, A.; Hähnsen, H. *Dalton Trans.*, **2009**, 8803. (b) Corbet, J.P.; Gérard, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651.
- 2 López, C.; Caubet, A.; Pérez, S.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 80
- 3 Chamizo, J.; Morgano, J. *Química Organometálica*. UNAM, México D.F., **1996**, pp. 1-6.
- 4 Dupont, J.; Consorti, C.S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.
- 5 Lo, K.K.; Chung, C.; Lee, T.K.; Lui, L.; Tang, K.H.; Zhu, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6886.
- 6 (a) Gómez, Q. A.; Navarro, R. C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 119. (b) Rodrigues, E. G.; Silva, L. S.; Fausto, D. M.; Hayashi, M. S.; Dreher, S.; Santos, E.I.; Pesquero J. B.; Travassos, L. R.; Caires, A. C.F. *Int. J. Cancer.* **2003**, *107*, 498.
- 7 (a) Hermann, W.A.; Bohm, V.P.W.; Reisinger, C.P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23. (b) Bedford, R.B.; Cazin, C.S.J.; Holder, D. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283. (c) Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis*, **2004**, *15*, 2419. (d) Beletskaya, I.P.; Cheprakov, A.V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055.
- 8 Wade, L. G. *Química Orgánica*. 2a ed. Prentice-Hall, México. **1993**, pp. 853.
- 9 Fox M. A.; Whitsell J. K. *Química Orgánica*. 2a ed. Prentice-Hall, México. **2000**, pp. 6171.
- 10 Chen, C. Y.; Resnik, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3514.
- 11 Klingemann-Japp, F. R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1888**, *247*, 190.
- 12 Phillips, R. R. *Org. Reactions*, **1959**, *10*, 143.
- 13 Bülow, C.; Hailer, E. *Chem. Ber.* **1959**, *35*, 915.
- 14 Manabe, K.; Oyamada, H.; Sugita, K.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8054.
- 15 Keith, J. M.; Gomez, L. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7113.
- 16 Keith, J. M.; Jacobsen, E. N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 153.
- 17 (a) Tan, K. L.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1315. (b) Hirabayashi, R.; Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *39*, 9493. (c) Berger, R.; Rabbat, P. M. A.; Leighton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9596.
- 18 Rollas, S.; Küçükgülzel, S.G. *Molecules* **2007**, *12*, 1910.
- 19 Vicini, P.; Incerti, M.; Doytchinova, I.A.; La Colla, P.; Busonera, B.; Loddo, R. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 624.

- 20 Bezerra, N. H. J. C.; Lacerda, D.I.; Miranda, A.L.P.; Alves, H.M.; Barreiro, E.J.; Fraga, C.A.M. *Bioorg. Méd. Chem.* **2006**, *4*, 7924.
- 21 Holton, T. L.; Shechter, H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4725.
- 22 Regitz, M.; Mass, G. *Diazo Compounds Properties and Synthesis*; Academic Press: Orlando, **1986**.
- 23 Böshar, M.; Fink, J.; Heydt, H.; Wagner, O.; Regitz, M. *In Methoden Der Organischen Chemie (Höuben-Weyl)*; Klamann, D.; Hagemann, H.; Eds; Georg Thieme, New York, **1990**, *E14B*, 996.
- 24 Pross, A.; Sternhell, S. *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 989.
- 25 Barton, D.; Bashiardes, G.; Fourrey, J. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1605.
- 26 Barton, D.; Bashiardes, G.; Fourrey, J. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 147.
- 27 Todd, D. *Org. React.* **1948**, *4*, 378.
- 28 García, H. G.; Muñoz, A.; Miguel, D.; Garcia, G. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1775.
- 29 Bacchi, A.; Carcelli, M.; Costa, M.; Pelagatti, P.; Pelizzi, C.; Pelizzi, G.J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4239.
- 30 Ortega, C.; Gutiérrez, R.; Sharma, P.; Gómez, E.; Toscano, A.; López, J. G.; Penieres, G.; Álvarez, C. *Trends Organomet. Chem.* **2002**, *4*, 19.
- 31 Kollenz, G.; Labes, C. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1979.
- 32 Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th Ed. Wiley-Interscience. Connecticut, USA. **2005** pp. 29.
- 33 Austruc, D. *Química Organometálica*, Reverté, **2003**, *38*, pp. 33-36.
- 34 Ogasawara, M.; Macgregor, S. A.; Streib, W. E.; Folting, K.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8869.
- 35 Cope, A. C.; Siekman, R.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3272.
- 36 (a) Bruce, M.I. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1977**, *16*, 73. (b) Omae, I. *Syn. Org. Chem. Jp.*, **1982**, *40*, 47. (c) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, *97*, 28.
- 37 (a) Gómez, M.; Granell, J.; Martínez, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 2539. (b) Gómez, M.; Granell, J.; Martínez, M. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1998**, 37.
- 38 López, C.; Granell, J. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *555*, 211.

- 39 Newkome, G. R.; Fisel, D. L. *Org. Synth* **1970**, *50*, 103.
- 40 Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215.
- 41 Goel, A.B.; Pfeffer, M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 211.
- 42 Parshall, G.W. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139.
- 43 Dupont, J.; Beydoun, N.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1715.
- 44 McPherson, H.M.; Wardell, J.L. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, *75*, 37.
- 45 Sole, D.; Vallverdu, L.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Bonjoch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1587.
- 46 Grove, D.M.; van Koten, G.; Louwen, J.N.; Noltes, J.G.; Spek, A.L.; Ubbels, H.J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6609.
- 47 Dehand, J.; Mauro, A.; Ossen, H.; Pfeffer, M.; Santos, R.H.D.; Lechat, J.R. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 537.
- 48 Berger, A.; DeCian, A.; Djukic, J.P.; Fischer, J.; Pfeffer, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3230.
- 49 Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- 50 Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.
- 51 Fernández, A.; Gorrea Vázquez, D.; Fernández, J. J.; López Torres, M.; Suárez, A.; Vila, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3669.
- 52 Ghedini, M.; Arello, I.; Crispini, A.; La Deda, M. *Dalton Trans.* **2004**, 1386.
- 53 (a) Albert, J.; González, A.; Granell, J.; Moragasa, R.; Puerta, C.; Valegra, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 3775. (b) Albert, J.; González, A.; Granell, J.; Moragasa, R.; Puerta, C.; Valegra, P. *Organometallics.* **1997**, *16*, 3561.
- 54 Navarro, R. C.; Zamora, F.; López, S.I.; Monge, A.; Masaguer, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 149.
- 55 Navarro, R. C.; López, S. I.; González, V. M.; Pérez, J. M.; Alvarez, V. A.; Martín, A.; Raithby, P. R.; Masaguer, J. R.; Alonso, C. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5181.
- 56 a) Bombieri, G.; Caglioti, L.; Cattalini, L.; Forsellini, E.; Gasparrini, F.; Viato, P.A. *Chem. Comm.* **1971**, 1415. b) Caglioti, L.; Cattalini, L.; Gasparrini, F.; Ghedini, M.; Paolucci, G.; Vigato, P.A. *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 538. c) Bergbreiter, D. E.; Obsburn, P. L.; Yun, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531.