



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**Síntesis y caracterización de nuevos complejos ciclopaladados derivados de
la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído**

TESIS

Que para obtener el título de Licenciado en Química

Presenta

Alumno: Luis Alberto Hernández García

Asesor: Dr. Fernando Ortega Jiménez

Cuautitlán Izcalli, Estado de México a 2016



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Síntesis y caracterización de nuevos complejos ciclopaladados derivados de la N-Fenil-N-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído.

Que presenta el pasante: Luis Alberto Hernández García

Con número de cuenta: 410045927 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura de Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Mayo de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
VOCAL	M.C. Ofelia Vega Vázquez	
SECRETARIO	Dr. Fernando Ortega Jiménez	
1er. SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	
2do. SUPLENTE	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

IHM/mmgm*

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio L-121 de la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. Fernando Ortega Jiménez.

Los resultados alcanzados en este trabajo fueron presentados en el 49° Congreso Mexicano de Química en Mérida, Yucatán.

Luis Alberto Hernández García.; Fernando Ortega Jiménez. *“Estudio de la reacción de ciclopaladación de la N-Fenil-N-Metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído”*. **49° Congreso Mexicano de Química**. Mérida, Yucatán. Septiembre de 2014.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Por ser el lugar que me dio las herramientas para forjarme como profesionista y poder aplicar lo aprendido en proyectos de importancia para la comunidad.

Al Dr. Fernando Ortega Jiménez

Por ser un asesor que no solamente me orientó en la realización de este proyecto, sino que también me enseñó a mejorar como compañero de equipo, planeador y líder en general. Parte de lo que logre como profesionista en un futuro será legado de todas sus enseñanzas. ¡Muchas Gracias!

A mis Compañeros del laboratorio L-121

Erick, Carmen, Germán, Miguel, Alberto, Lesslie, Marco, Osvaldo, Isabel, Francisco, Elia, Moisés, Amisadai y todos aquellos con los que tuve la oportunidad de colaborar.

A la Dra. Noelia

Por ser una persona accesible a la cual puedes acudir si necesitas un consejo.

Al Dr. Guillermo Penieres

Por ser un gran mentor durante la carrera y por fomentar la unión en el laboratorio L-121.

Al proyecto **CONACYT 153059** por la beca otorgada para realizar este trabajo.

A los proyectos **CONACYT 153059** y **DGAPA IN215116** por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

Al H.Jurado

Por sus excelentes observaciones durante la realización de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mi madre

Por ser uno de los motivos por los cuales me esfuerzo cada día más para ser una mejor persona y profesionalista.

A mis hermanas Samantha y Abigail

Por enseñarme que la unidad y el cariño son importantes para mantener en pie a una familia. Las quiero de gran manera. Gracias por su apoyo incondicional.

A mis amigos Donaldo, Pablo, Ivonne y Kenia

Por todas aquellas buenas enseñanzas, vivencias y experiencias que pasé con ustedes durante la carrera y ante todo por ser buenos amigos.

A Lourdes

Por motivarme a lograr mis metas y a valorar las pequeñas cosas de la vida.

“Vive como si fueras a morir mañana. Aprende como si fueras a vivir siempre”

Mahatma Ghandi

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Dedicatorias.....	ii
Abreviaturas y acrónimos	3
Lista de compuestos sintetizados	4
Introducción	5
Hipótesis.....	7
Objetivos	8
Objetivo General.....	8
Objetivos Particulares	8
1. Generalidades	9
1.1. Hidrazonas y derivados	9
1.2. Métodos de síntesis.....	10
1.2.1. Condensación de hidrazinas con compuestos derivados del grupo carbonilo.	10
1.2.2. Acoplamiento de sales de diazonio con compuestos de metilenos activados	11
1.3. Química Organometálica.....	11
1.3.1. Tipos de ligantes.....	12
1.3.2. Regla de los 18 electrones	13
1.4. Complejos Ciclopaladados.....	15
1.4.1. Reacción de ciclometalación (ciclopaladación)	15
1.4.2. Tipos de paladacilos	16
1.4.3. Métodos de preparación.....	18
1.4.3.1. Activación del enlace C-H.....	18
1.4.3.2. Adición oxidativa.....	19
1.4.3.3. Transmetalación.....	20
2. Parte Experimental	22
2.1. Material y Equipo	22
2.2. Metodología	23
2.2.1. Síntesis de la <i>N</i> -Fenil- <i>N</i> -metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído (1).....	23
2.2.2. Síntesis del complejo ciclopaladado con acetato de paladio (2a)	25

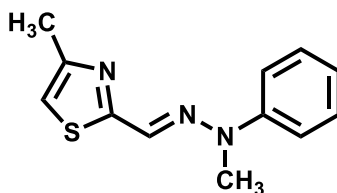
2.2.3. Síntesis del complejo ciclopaladado con tetracloropaladato de sodio (2b).....	27
3. Resultados y Discusión.....	29
3.1. Síntesis del ligante.....	30
3.2. Síntesis del complejo 2a.....	36
3.3. Síntesis del complejo 2b.....	42
4. Conclusiones.....	50
Perspectivas.....	51
Bibliografía.....	52

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AcOH	Ácido acético
ar	Abundancia relativa
cod	1,5-ciclooctadieno
d	Señal doble
dba	Dibenzalacetona
desc	Descomposición
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
EM	Espectrometría de masas
EtOH	Etanol
GEA	Grupo electroattractor
HETCOR	Experimento de Correlación Heteronuclear
m	Señal múltiple
m/z	Relación masa/carga
MeOH	Metanol
OAc	Acetato
OTf	Triflato
<i>p</i> -TsOH	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
SEA	Sustitución Electrofílica Aromática
t	Señal triple

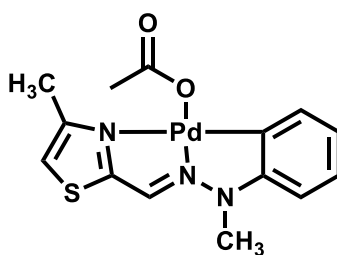
LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

Compuesto 1



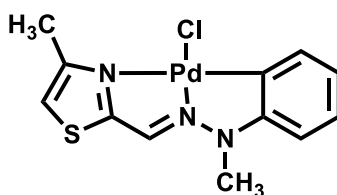
N-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído

Compuesto 2a



5-Acetoxi-3-metil-10-metiltiazolo[3'2':3,4][1,3,2]-diazapaladolo[1,2-b][1,2,3]-benzodiazapaladol

Compuesto 2b



5-Cloro-3-metil-10-metiltiazolo[3'2':3,4][1,3,2]-diazapaladolo[1,2-b][1,2,3]-benzodiazapaladol

INTRODUCCIÓN

Cuando uno piensa en Química de forma general tiende a interpretar esta rama de la Ciencia en términos de la Química Orgánica, o lo que es lo mismo, la Química de los compuestos que forma el carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno fundamentalmente, o en términos de la Química Inorgánica, es decir, la del resto de los elementos de la tabla periódica. Sin embargo, hay una modalidad de la Química que se sitúa en la frontera de estas dos especialidades y es conocida como la Química Organometálica. Esta es la disciplina que estudia las moléculas que forman un enlace entre un átomo metálico y, al menos, un átomo de carbono.

El comienzo de la Química Organometálica se remonta al año 1848 cuando Edward Frankland sintetizó la molécula conocida como dietil zinc, $Zn(C_2H_5)_2$.¹ Durante casi un siglo esta modalidad de la Química permaneció en un aparente olvido exceptuando los trabajos de Victor Grignard, Premio Nobel de Química en 1912, pero el descubrimiento en los años cincuenta de una molécula conocida como ferroceno, representaría el punto de partida del enorme desarrollo que esta área de la química ha tenido desde entonces.

En este sentido, una de las áreas de la Química Organometálica que ha suscitado mayor interés en los últimos 25 años, es el estudio de los procesos de activación de enlaces C-H, mediante compuestos que contengan elementos de transición.¹

Dentro de este contexto, los procesos conocidos como reacciones de ciclometalación o simplemente ciclometalaciones son unos de los más ampliamente estudiados en la actualidad.

Desde la síntesis de los primeros metalacíclos² un enorme número de compuestos de esta clase han sido obtenidos (mono-, bi- y tri-cíclicos, mono-, di- y tri-nucleares) utilizando diferentes metales (Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru, Re, Mn, Sn, etc).

El paladio es uno de los metales de transición que ha adquirido cada vez mayor relevancia en aplicaciones de procesos químicos, en especial, debido a la facilidad de intercambio redox entre los estados de oxidación más estables del paladio Pd(II)/Pd(0) y la compatibilidad con una amplia diversidad de grupos funcionales, es por ello que este metal es muy usado para la síntesis de metalaciclos.

Dentro de la gran variedad de metalaciclos que existen, se encuentran los paladaciclos o complejos ciclopaladados; el primer paladaciclo que se sintetizó fue obtenido por A.C Cope³ en 1965 al hacer reaccionar el azobenceno en presencia de K_2PdCl_4 , y fue a raíz de este informe que se han publicado infinidad de trabajos en los cuales se describe la preparación y caracterización de esta clase de compuestos⁴.

Desde un punto de vista sintético, los complejos ciclopaladados son importantes en la síntesis de sistemas heterociclos y otras moléculas orgánicas.^{5,6} De igual manera, son utilizados en reacciones de acoplamiento C-C tipo Heck, Stille y Suzuki debido a su alta actividad catalítica^{7,8,9,10}.

Dado lo anterior y el interés creciente de los complejos ciclopaladados en el campo de la Química Organometálica, este trabajo de tesis describe la síntesis y caracterización espectroscópica de nuevos paladaciclos, los cuales fueron obtenidos a partir de la reacción entre la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído y dos diferentes fuentes de paladio Na_2PdCl_4 y $Pd(AcO)_2$, con lo cual se obtuvieron nuevos sistemas organometálicos interesantes desde el punto de vista estructural, sintético y catalítico.

HIPÓTESIS

Es posible que la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído actúe como un ligante tridentado [C,N,N] y experimente una reacción de paladación intermolecular en presencia de tetracloropaladato de sodio y/o acetato de paladio, para dar la formación de nuevos complejos ciclopaladados.

OBJETIVOS

Objetivo General

Llevar a cabo la reacción de ciclopaladación de la *N*-fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído utilizando tetracloropaladato de sodio y/o acetato de paladio para obtener nuevos complejos ciclopaladados derivados de un ligante tridentado [C,N,N].

Objetivos Particulares

Obtener el ligante *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído a partir de la reacción de condensación entre la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazina y el 4-Metiltiazol-2-carbaldehído.

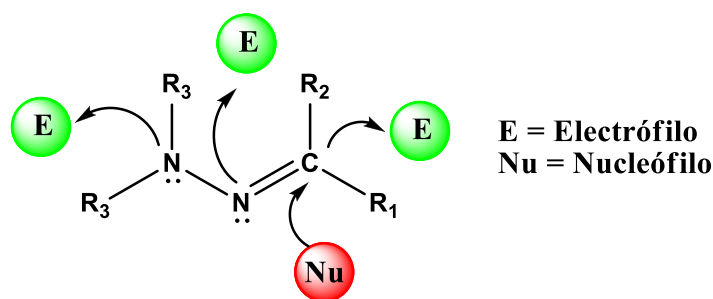
Realizar la síntesis de los complejos ciclopaladados por medio de la reacción de ciclopaladación del ligante obtenido, empleando tetracloropaladato de sodio y/o acetato de paladio.

Llevar a cabo la caracterización de los compuestos obtenidos por medio de: Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Espectrometría de Masas (EM) y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y ^{13}C).

1. GENERALIDADES

1.1. Hidrazonas y derivados

Las hidrazonas son una clase de compuestos orgánicos que tienen dos átomos de nitrógeno de diferente hibridación y un enlace doble C=N que se encuentra conjugado con un par de electrones perteneciente a un átomo de nitrógeno terminal. Estos fragmentos estructurales son principalmente los responsables de las propiedades físicas y químicas de las hidrazonas (**Esquema 1**).



Esquema 1

Ambos átomos de nitrógeno de la hidrazona son nucleofílicos, sin embargo, el nitrógeno tipo amina es más reactivo. El átomo de carbono tiene un carácter nucleofílico o electrofílico.

Debido a la capacidad de reaccionar con agentes nucleofílicos y electrofílicos, las hidrazonas son ampliamente usadas en síntesis orgánica, especialmente para la preparación de compuestos heterocíclicos, ligantes para la formación de complejos metálicos y organocatalizadores.

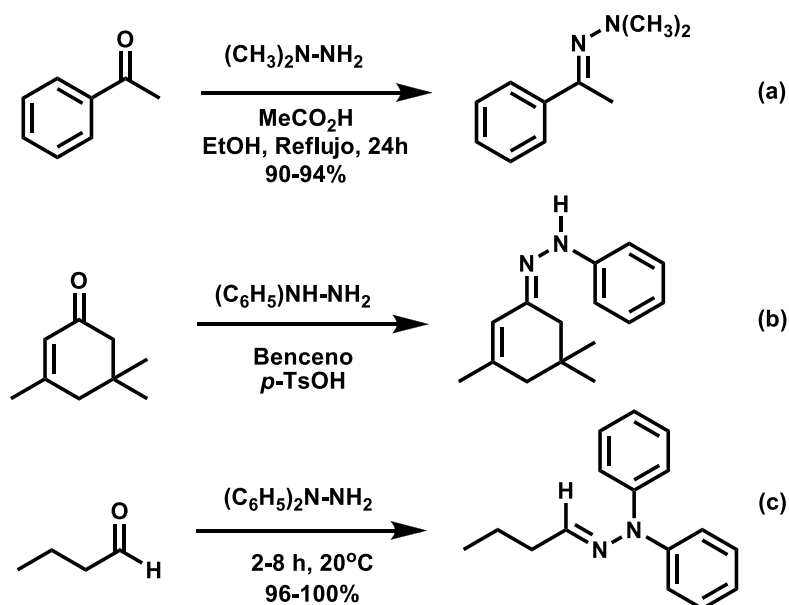
Este tipo de compuestos también tienen propiedades biológicas interesantes, tales como anticonvulsivos, antitumorales, anti VIH y con actividad antimicrobiana¹¹.

1.2. Métodos de síntesis

1.2.1. Condensación de hidrazinas con compuestos derivados del grupo carbonilo.

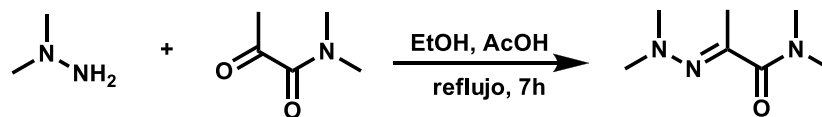
La condensación entre hidrazinas y compuestos carbonílicos (aldehídos y/o cetonas) es considerada el método más general y antiguo para la síntesis de hidrazonas. Debido a la alta nucleofilidad de ambos nitrógenos en la hidrazina, el uso de este método es común para preparar hidrazonas que contienen al grupo carbonilo u otro electroattractor como sustituyente. Con muchos aldehídos, se requiere únicamente agitación a temperatura ambiente y la presencia de un agente desecante. Sin embargo con las cetonas la reacción requiere en algunos casos de un calentamiento o bien de una catálisis ácida.

La formación de dimetilhidrazonas (a), fenilhidrazonas (b) y difenilhidrazonas (c) son un ejemplo típico de lo antes mencionado (**Esquema 2**).



Esquema 2

Otro ejemplo se ve reflejado en cetoamidas, en este tipo de compuestos el grupo amida es menos reactivo que las funciones aldehído o cetona, por lo que las amidohidrazonas pueden ser preparadas selectivamente (**Esquema 3**).¹²



Esquema 3

1.2.2. Acoplamiento de sales de diazonio con compuestos de metilenos activados

Este método es uno de los más antiguos para la síntesis de arilhidrazonas. En una reacción típica entre compuestos que contienen dos grupos atradores de electrones, con una sal de diazonio, se considera la formación de un intermediario azo inestable, que espontáneamente tautomeriza en una hidrazona (**Esquema 4**).

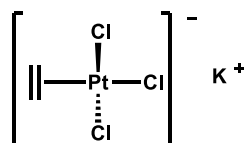


Esquema 4

1.3. Química Organometálica

La Química Organometálica se define como la rama de la química que se encarga del estudio de los compuestos que presentan mínimo un enlace carbono-metal, un ejemplo de este tipo de compuestos es la sal de Zeise, que fue uno de los primeros organometales descubiertos (**Esquema 5**).

En este contexto, el término "metal" se puede definir utilizando una escala de electronegatividad, asignando dicha palabra para aquel elemento que presenta un carácter menos electronegativo que el carbono. Bajo este punto de vista se designan como metales a elementos conocidos como metaloides.



Esquema 5

1.3.1. Tipos de ligantes

Los ligantes son bases de Lewis que pueden ser de tres tipos diferentes: neutros, aniónicos y raramente catiónicos; algunos ejemplos se pueden apreciar en la tabla 1.

Tabla 1 Tipos de ligantes.

Tipo de ligante	Ejemplos
<i>Neutro</i>	NH ₃ , CO, C ₂ H ₄ , H ₂ , C ₆ H ₆
<i>Aniónico</i>	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , ⁻ OR,
<i>Catiónico</i>	NO ⁺

En la química organometálica los ligantes se pueden identificar también de la siguiente manera:

a) Ligantes π

Se refiere a aquellas moléculas que tienen enlaces π y son los electrones de dichos enlaces, los que forman en enlace σ M-L. Dentro de este contexto existe un término utilizado llamado hapticidad (η), el cual se define como el número de átomos en el ligante enlazados al metal.

b) Ligantes σ

Son aquellos ligantes, los cuales no tienen un par de electrones libre o de enlace π , por lo que el único par de electrones disponible es el que se encuentra en el enlace σ .

1.3.2. Regla de los 18 electrones

La regla de los 18 electrones es una herramienta que ayuda a determinar si un compuesto organometálico de cierto metal de transición del bloque *d* es estable.

Un complejo estable, con la configuración del gas noble más próximo, se obtiene cuando la suma de los electrones del átomo metálico en sus orbitales *d*, los electrones donados por los ligantes y la carga total del compuesto es igual a 18.¹³

Existen dos maneras de contar los electrones del metal en un complejo organometálico; el método neutro o covalente y el método iónico.

El conteo de electrones de los ligantes, varía dependiendo del método a utilizar como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Conteo de electrones en los ligantes según el modelo covalente y iónico

Ligante	Modelo covalente	Modelo Iónico
F, Cl, Br, I, H, OH, SR, NH ₂ NR ₂ , alquilo, arilo, vinilo	1 e ⁻	2 e ⁻
Carbenos=CH ₂ Nitrenos=NR ₂ Fosfodienos=PR	2 e ⁻	2 e ⁻
Donadores de un par libre H ₂ O, CO, NR ₂ , SR ₂	2 e ⁻	2e ⁻
η ⁵ -Ciclopentadieno	5 e ⁻	6 e ⁻
η ⁶ -Arenos	6 e ⁻	6 e ⁻


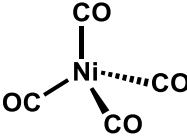
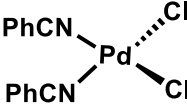
Por otro lado, para el conteo de electrones es necesario conocer el número de electrones *d* que posee el metal en cuestión, así como su estado de oxidación (en particular para el modelo iónico).

El estado de oxidación del metal se define como la carga que queda en el átomo metálico después de que todos los ligantes son removidos en su configuración normal.

Cabe mencionar que esta regla tiene sus excepciones y algunos metales son estables a 16 e⁻ en lugar de 18 e⁻, esto ocurre comúnmente para los metales d⁸ de los grupos 8-11, siendo el grupo 10 el que muestra la mayor tendencia a formar compuestos estables con 16 e⁻.

A continuación en la tabla 3 se muestran algunos ejemplos empleando ambos métodos.

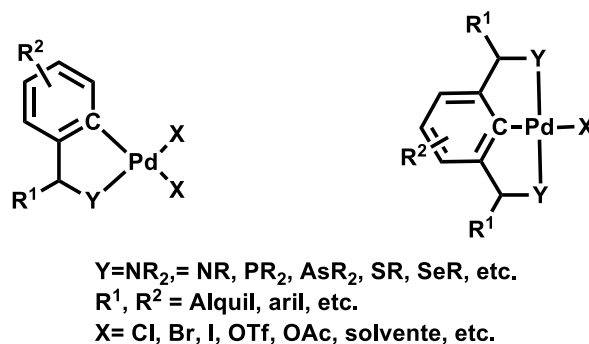
Tabla 3. Aplicación de la regla de los 18 electrones.

<i>Modelo iónico</i>			<i>Modelo covalente</i>	
2 x C ₅ H ₅ Fe ²⁺	12 e ⁻ 6 e ⁻ ----- 18 e ⁻		2 x C ₅ H ₅ Fe ⁰	10 e ⁻ 8 e ⁻ ----- 18 e ⁻
4 x CO Ni ⁰	8 e ⁻ 10 e ⁻ ----- 18 e ⁻		4 x CO Ni ⁰	8 e ⁻ 10 e ⁻ ----- 18 e ⁻
2 x Cl Pd ²⁺ 2 x PhCN	4 e ⁻ 8 e ⁻ 4 e ⁻ ----- 16 e ⁻		2 x Cl Pd ⁰ 2 x PhCN	2 e ⁻ 10 e ⁻ 4 e ⁻ ----- 16 e ⁻

1.4. Complejos Ciclopaladados

Históricamente existe un evento en particular que definió el desarrollo de los complejos ciclopaladados, el cual fue la obtención del primer paladaciclo, llevada a cabo por Cope, Siekman.³

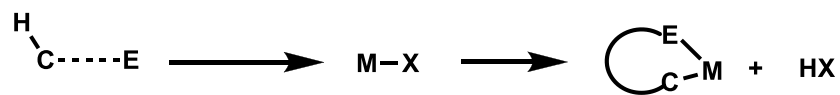
En general un paladaciclo (**Esquema 6**) se define como cualquier compuesto de paladio que contiene un enlace paladio carbono, estabilizado intramolecularmente por uno o dos átomos donadores neutros (Y) donde la parte orgánica actúa como un ligante donador de cuatro o seis electrones.



Esquema 6

1.4.1. Reacción de ciclometalación (ciclopaladación)

El término ciclometalación introducido por Trofimenco¹⁴ en 1973 se aplica a las reacciones en las cuales, un ligante que posee en su estructura un átomo donador de electrones y un hidrógeno sustituible, o bien una molécula que contenga un hidrógeno sustituible, más otra que tenga un átomo donador, pueden experimentar una reacción de metalación con formación de un anillo que contiene un enlace M-C (**Esquema 7**).



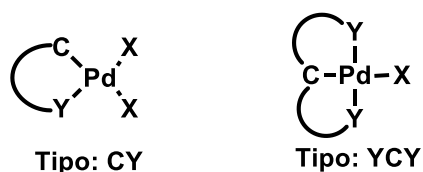
E=grupo donador, M= metal de transición, X=grupo saliente

Esquema 7

Cuando la reacción del esquema 7 es llevada a cabo entre un ligante y una fuente de paladio; el producto que se forma recibe el nombre de complejo ciclopaladado o paladaciclo. En el caso de que el ligante sea aromático se pueden llamar ortopaladaciclos.

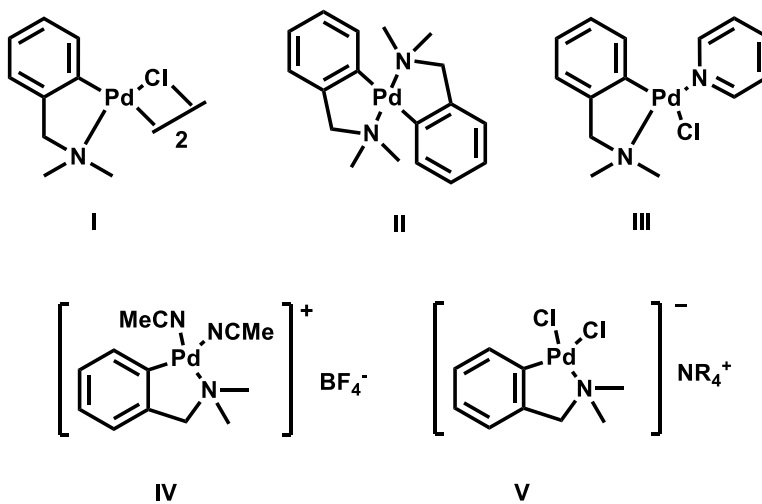
1.4.2. Tipos de paladaciclos

Los paladaciclos, pueden ser clasificados en dos tipos: tipo CY donador aniónico de 4 electrones; o YCY donador aniónico de 6 electrones (**Esquema 8**).



Esquema 8

Los primeros usualmente pueden ser neutros diméricos (I), bis-ciclopaladados (II), o monoméricos (III). También pueden ser catiónicos (IV) o aniónicos (V), dependiendo de la naturaleza de los otros ligantes X (**Esquema 9**).¹⁵

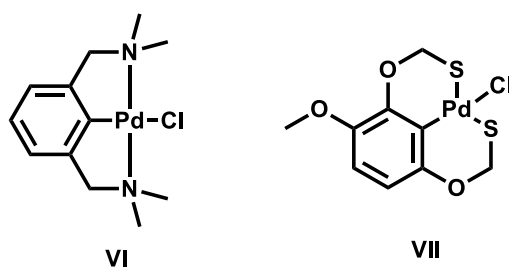


Esquema 9

Usualmente el átomo de carbono directamente unido al metal es de tipo aromático sp^2 y menos comúnmente se encuentran carbonos sp^3 (alifáticos o bencílicos) o sp^2 vinílicos.

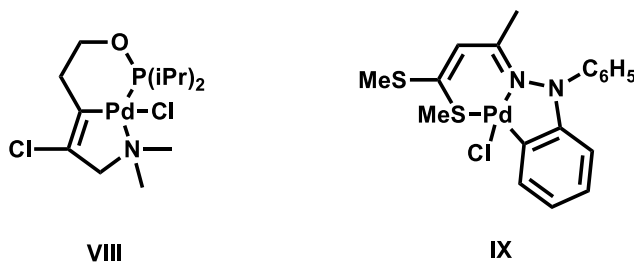
Generalmente los paladaciclos de este tipo son derivados de aminas terciarias e iminas además de que forman anillos de cinco o seis miembros por lo regular aunque se ha encontrado que el tamaño del anillo puede variar desde tres hasta once miembros.¹⁶

Por otra parte, los complejos YCY conocidos generalmente como complejos pinza, son usualmente simétricos¹⁷ comúnmente con anillos de cinco miembros (**VI**) y menos comunes con anillos de seis miembros (**VII**) (Esquema 9).



Esquema 9

Cabe destacar que también existen complejos asimétricos, mezcla de anillos de cinco (**VIII**) y seis (**IX**) miembros (Esquema 10).



Esquema 10

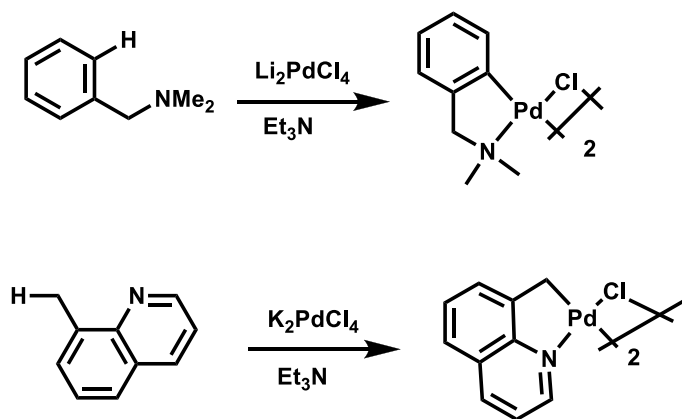
Además, el grupo donador puede provenir de una gran diversidad de grupos funcionales, adicionalmente a los azobencenos están las aminas,¹⁸ iminas,¹⁹ piridinas,²⁰ tioacetonas,²¹ amidas,^{22,23} amidinas,²⁴ tioéteres,²⁵ entre otros.

1.4.3. Métodos de preparación

Existen varios métodos para la obtención de paladacilos (activación del enlace C-H, adición oxidativa, transmetalación o adición nucleofílica) y comúnmente los quelatos de seis y cinco miembros son sintetizados como resultado de la gran estabilidad del enlace Pd-C, asistido por la coordinación de un grupo donador de electrones.

1.4.3.1. Activación del enlace C-H

La paladación de los enlaces C-H asistida por quelación directa o también llamada ortopaladación (**Esquema 11**) es el método más simple para la obtención de paladacilos. Entre los agentes de paladación más comunes se encuentran las sales tetracloropaladadas debido a su bajo costo y la facilidad para manejarse experimentalmente.

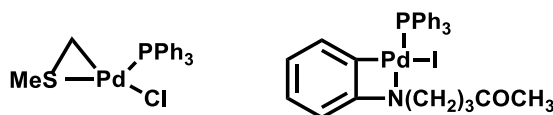


Esquema 11

1.4.3.2. Adición oxidativa

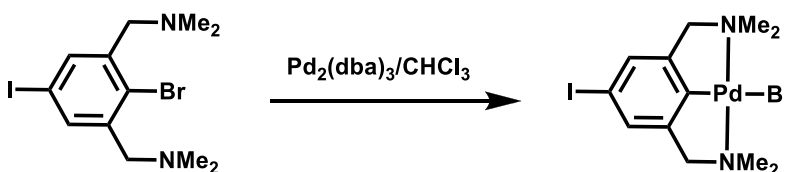
La adición oxidativa de halogenuros de arilo y en mucha menor medida, de los halogenuros de alquilo, que poseen uno o más grupos donadores de electrones, es también un método práctico para generar paladaciclos que no pueden obtenerse por el método general de activación del enlace C-H. Las fuentes de 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 empleado.

Este procedimiento ha sido aplicado exitosamente para preparar paladaciclos con anillos de 3 o 4 miembros (**Esquema 12**), que no sería posible obtenerlos por el método de activación del enlace C-H.^{26,27}



Esquema 12

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 13**).

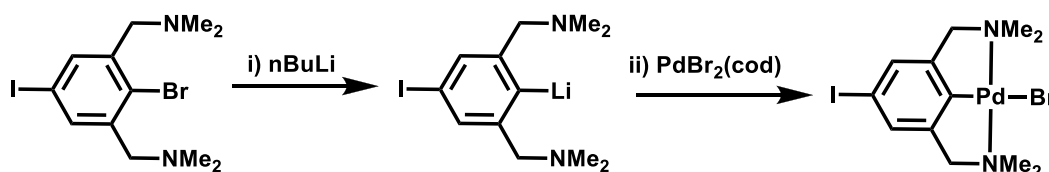


Esquema 13

1.4.3.3. Transmetalación

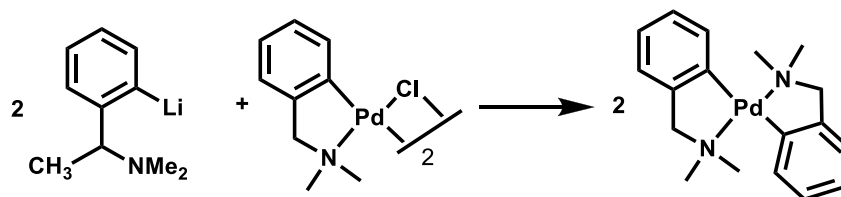
La reacción de transmetalación es un método interesante para preparar paladaciclos. En la mayoría de los casos, los agentes de transmetalación son compuestos organolitiados u organomercurados.

Los agentes organolitiados pueden ser preparados directamente por la litación selectiva del ligante o por un intercambio Li/Halógeno, que suele ser cuantitativo (**Esquema 14**).²⁸



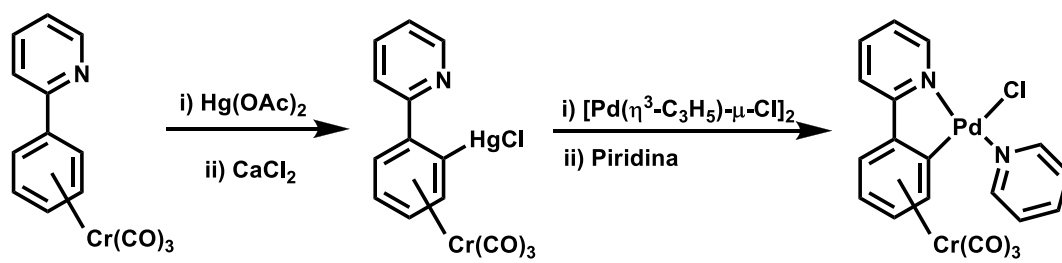
Esquema 14

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 15**).²⁹



Esquema 15

La transmetalación vía compuestos organomercurados es útil para la generación de paladaciclos que contengan una fracción Cr(CO)₃ (**Esquema 16**).³⁰



Esquema 16

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Material y Equipo

Los compuestos *N*-fenil-*N*-metilhidrazina (97%), 4-metiltiazol-2-carbaldehído (98%), cloruro de paladio (97%) y acetato de paladio (99%), fueron marca Sigma Aldrich grado reactivo analítico y se emplearon sin ningún tratamiento previo.

El equipo usado para la irradiación infrarroja fue creado empleando un empaque cilíndrico de metal, al cual se le adaptó una lámpara OSRAM modelo Thera 250W y 125V, la temperatura fue regulada por medio de un dimer.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75 MHz) se realizaron en un equipo Varian +300, utilizando cloroformo y sulfóxido de dimetilo (DMSO) deuterados como disolventes, así mismo se utilizó tetrametilsilano como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo se efectuaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 283B, usando la técnica de pastilla.

La espectrometría de Masas se realizó en un espectrómetro JEOLJMS-AX505, utilizando las técnicas de análisis directo en tiempo real (DART) y bombardeo de átomos rápidos (FAB⁺).

La cuantificación del rendimiento de las reacciones estudiadas se hizo mediante el peso de los productos (peso seco) usando una balanza analítica OHAUS-EXPLORER E1240.

El seguimiento de las reacciones se realizó por medio de cromatografía en capa fina empleando cromatofolios Alugram S/G/W 254 de 0.25mm de espesor como fase estacionaria y como fase móvil un sistema de hexano-acetato de etilo (8:2) y (6:4) empleando luz ultravioleta o vapores de yodo como revelador. La purificación de los productos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna empleando como fase estacionario gel de sílice (malla 70-230) o alúmina neutra y como fase móvil una mezcla hexano-acetato de etilo (98:2) y/o diclorometano al 100%.

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

2.2. Metodología

2.2.1. Síntesis de la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído (1)

En un matraz bola de 50 mL se disuelven 1.4165×10^{-3} moles (0.20 g) de 4-Metiltiazol-2-carbaldehído y 1.4165×10^{-3} moles (0.17 g) de *N*-Fenil-*N*-metilhidrazina respectivamente en 10 mL de metanol, posteriormente la mezcla se lleva a reflujo con agitación constante durante dos horas utilizando como fuente de calentamiento irradiación infrarroja, como se muestra en la figura 1.

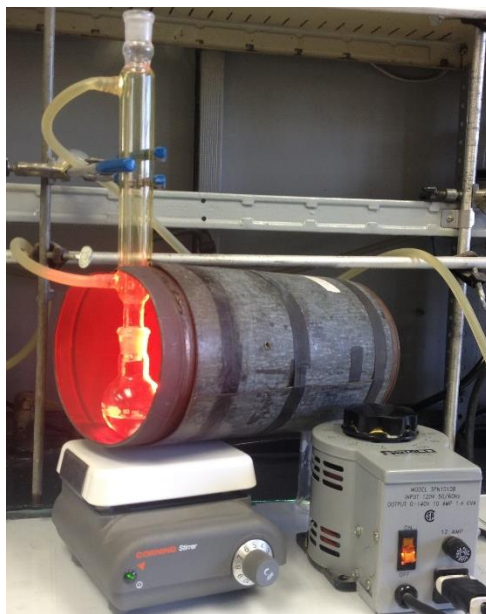
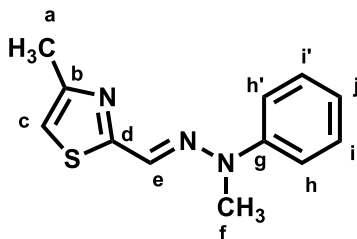


Figura 1. Equipo de IR

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente obteniendo un aceite color ámbar el cual se purifica por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla 97:3 hexano/acetato de etilo como fase móvil.

Resumen espectroscópico del compuesto 1



Formula Molecular C₁₂ H₁₃ N₃S

Peso Molecular 231 g/mol

Punto de Fusión 80-82 °C

Rendimiento 97%

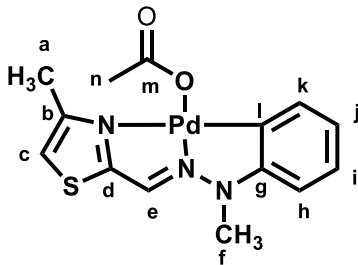
IR (KBr cm⁻¹)	3010, 2970, 2913 (H-Csp ³); 3218, 3184, 3131 (H-Csp ²); 1599 (C=N), 1562, 1523, 1491 (C=C _{Ar})
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm)	7.58 (s, 1H, H-c), 7.25-7.23 (m, 4H, H-h, H-h' y H-i, H-i'); 6.92-6.86 (m, 1H, H-j); 3.30 (s, 3H, H-f); 2.34 (s, 3H, H-a).
RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm)	166.9 (C-d); 152.6 (C-b); 146.7 (C-g); 129.0 (C-i, C-i'); 126.5 (C-c); 121.7 (C-j); 115.6 (C-h, C-h'); 112.4 (C-e); 33.5(C-f); 17.0 (C-a).
EM (DART) m/z (% ar)	232 [M+1] ⁺ (100).

2.2.2. Síntesis del complejo ciclopaladado con acetato de paladio (2a)

En un matraz bola de 100 mL se disuelve 4.3290×10^{-4} moles (0.1g) del compuesto **1** y 4.3290×10^{-4} moles (0.0971 g) de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ respectivamente en 10 mL de metanol, la mezcla se mantiene en agitación durante 72 h hasta observarse la formación de una suspensión color rojo. El sólido obtenido (compuesto **2a**) se filtró a vacío.

La purificación se llevó a cabo por medio de una columna de alúmina neutra como fase estacionaria y utilizando diclorometano como fase móvil.

Resumen espectroscópico del complejo 2a



Fórmula Molecular C₁₄H₁₅N₃O₂PdS

Peso Molecular 395 g/mol

Punto de Fusión 284-286 °C desc

Rendimiento 50%

IR (KBr cm⁻¹) 3110, 3080 (H-Csp²); 2956, 2921 (H-Csp³); 1726 (C=O); 1596 (C=N); 1566, 1537, 1496 (C=CAr)

RMN¹H (300 MHz, DMSO-d₆, ppm) 7.82 (s, 1H, H-c); 7.23 (d, 1H, H-h); 7.19 (s, 1H, H-e); 6.92 (t, 1H, H-i); 6.60 (t, 1H, H-j); 6.50 (d, 1H, H-k); 3.43 (s, 3H, H-f); 2.41 (s, 3H, H-a); 2.35 (s, 3H, H-n).

RMN¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, ppm) 166.9 (C-m); 155.1 (C-g); 154.3 (C-d); 153.1 (C-b); 147.1 (C-l); 135.3 (C-i); 129.8 (C-e); 128.2 (C-j); 126.1(C-h); 122.0 (C-k); 113.8(C-c); 34.2(C-f); 17.5 (C-n); 16.7(C-a).

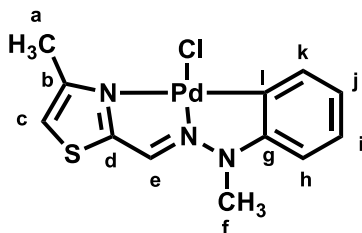
EM (FAB⁺) m/z (% ar) 395 M⁺(70); 307 [M⁺-C₄H₉O₂]⁺(30); 232 [M⁺-C₂H₃O₂Pd]⁺ (10).

2.2.3. Síntesis del complejo ciclopaladado con tetracloropaladato de sodio (2b)

En un matraz bola de 50 mL se colocan 4.3290×10^{-4} moles (0.0767g) de PdCl_2 y 8.6580×10^{-4} moles (0.0256 g) de NaCl en 10mL de metanol, la mezcla se deja en agitación durante una hora. Posteriormente se adicionan 4.3290×10^{-4} moles (0.1 g) del compuesto **1** y se deja en agitación por 72 h. Después de este tiempo se observar la formación de un sólido color naranja

El sólido obtenido se filtró a vacío y fue purificado por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil.

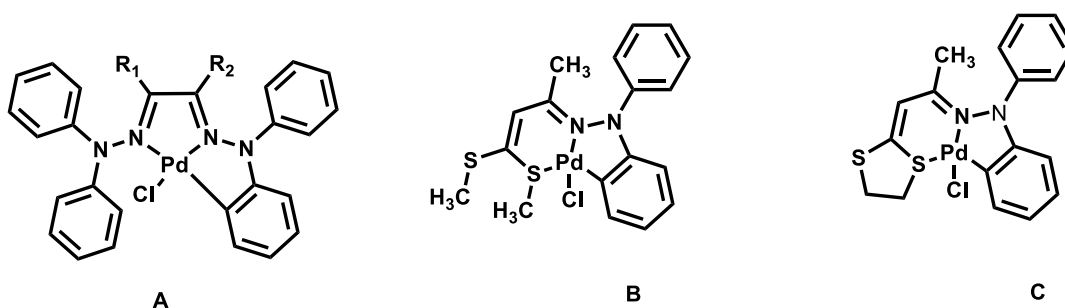
Resumen espectroscópico del complejo 2b



Formula Molecular	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₃ PdS
Peso Molecular	371 g/mol
Punto de Fusión	274-276 °C desc
Rendimiento	56%
IR (KBr cm⁻¹)	3083, 3053 (H-Csp ²); 2921(H-Csp ³); 1539 (C=N); 1511, 1493 (C=Car); 737 (Pd-C).
RMN¹H (300 MHz, DMSO-<i>d</i>₆, ppm)	7.97 (s, 1H, H-c); 7.47 (s, 1H, H-e); 7.20 (d, 1H, H-h); 6.88 (t, 1H, H-k); 6.55 (t, 1H, H-j); 6.46 (d, 1H, H-i); 3.5 (s, 3H, H-f); 2.41 (s, 3H, H-a).
RMN¹³C (75 MHz, DMSO-<i>d</i>₆, ppm)	167.6 (C-d); 166.9 (C-b); 155.1 (C-h); 154.3 (C-g); 135.3 (C-l); 128.2 (C-c); 126.1 (C-k); 121.5 (C-j); 118.3 (C-e); 110.6(C-i); 33.5(C-f); 16.7 (C-a).
EM (FAB⁺) m/z (% ar)	371[M ⁺] (5); 336[M ⁺ -Cl] ⁺ (5); 307[M ⁺ C ₂ H ₆ Cl] ⁺ (20); 273[M ⁺ -C ₄ H ₄ NS] ⁺ (5).

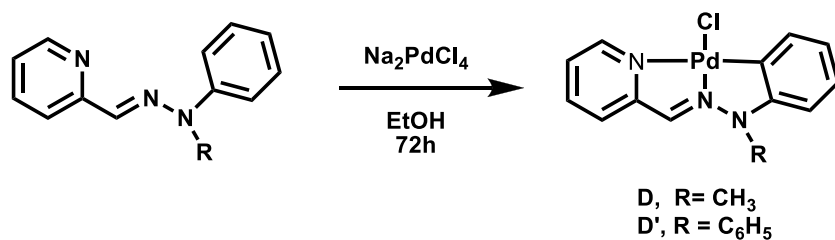
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El equipo de investigación donde se realizó este trabajo ha estado involucrado en la síntesis de paladacilos derivados de arilhidrazonas (ligantes tridentados [C,N,N]) del tipo A, B y C (**Esquema 17**).^{31, 34c}



Esquema 17

Adicionalmente, se llevó a cabo recientemente la obtención de otros complejos ciclopaladados derivados de arilhidrazonas del tipo D y D' con excelentes rendimientos (**Esquema 18**).³²

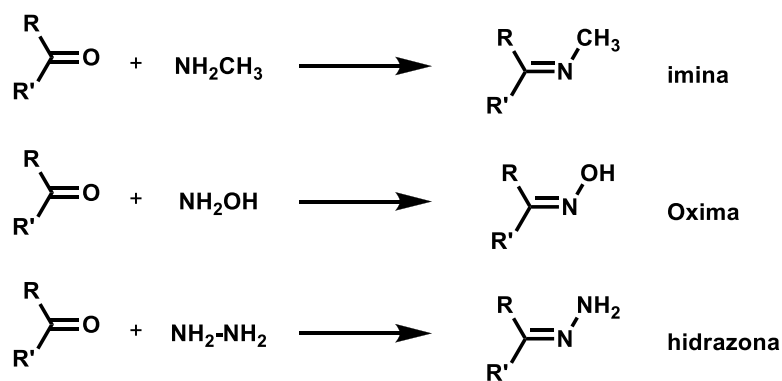


Esquema 18

Motivados con estos resultados y con la finalidad de extender el estudio sobre la síntesis de complejos ciclopaladados derivados de arilhidrazonas decidimos llevar a cabo la obtención de nuevos complejos ciclopaladados derivados de la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído, realizando en primera instancia la obtención del ligante y posteriormente la síntesis de los complejos mediante una reacción de ciclopaladación.

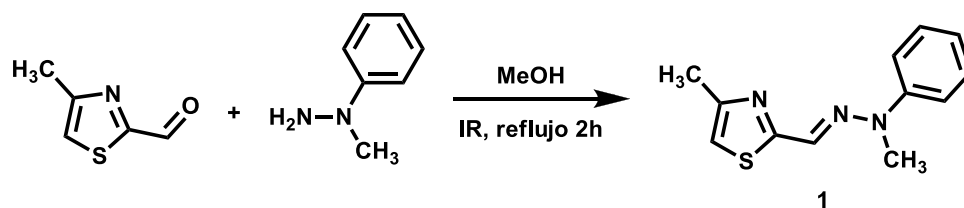
3.1. Síntesis del ligante

Moléculas tales como metilamina, hidroxilaminas e hidrazina se adicionan al grupo carbonilo de aldehídos y cetonas dando lugar a la formación de grupos funcionales imina, oxima e hidrazona respectivamente (**Esquema 19**), éste tipo de compuestos contienen un doble enlace carbono-nitrógeno que resulta de la eliminación de una molécula de agua de los productos de adición iniciales.



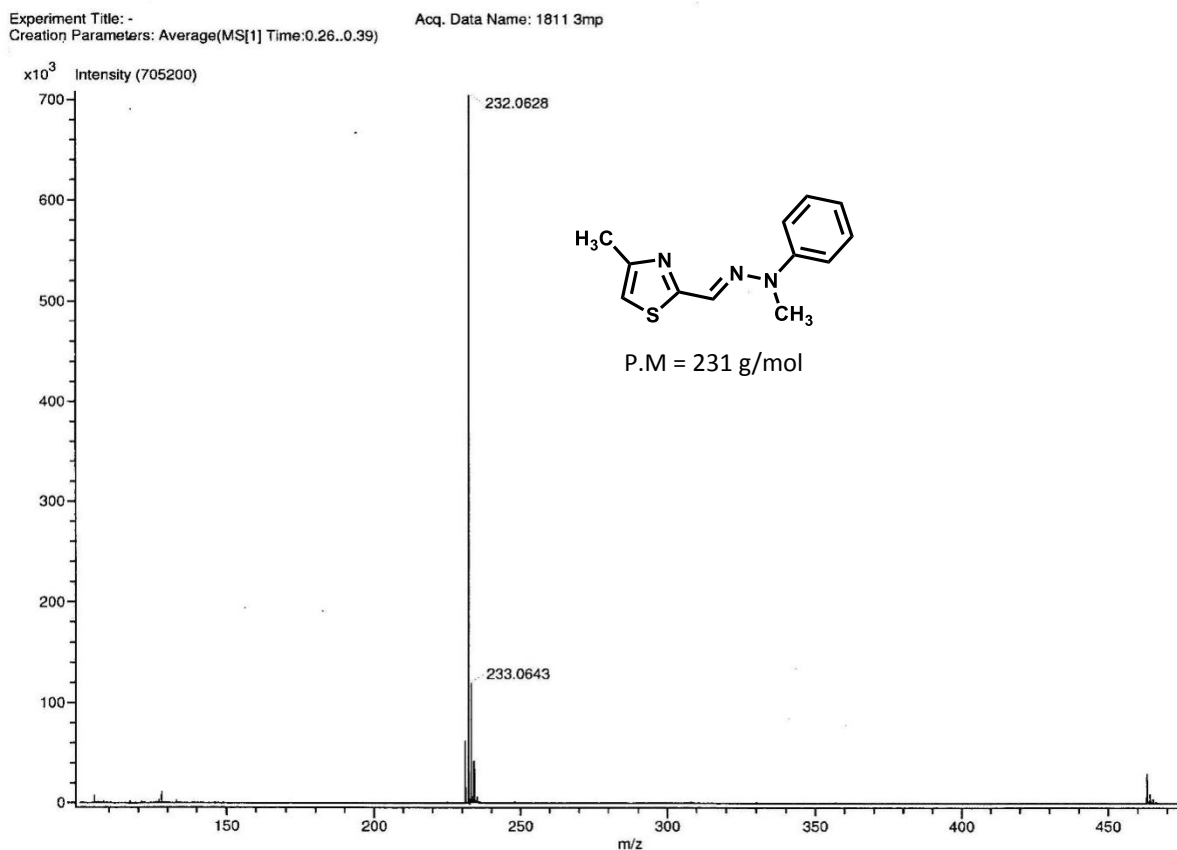
Esquema 19

En este contexto y considerando las características de las hidrazinas como se menciona anteriormente, se llevó a cabo la síntesis de la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído, mediante la reacción de condensación entre la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazina y el 4-Metiltiazol-2-carbaldehído (**Esquema 20**).



El compuesto **1** fue obtenido como un sólido cristalino de color amarillo con un rendimiento de 97 %, con un punto de fusión de 80-82 °C y fue caracterizado utilizando las técnicas convencionales de Espectrometría de Masas (EM), Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN de ^1H y ^{13}C).

En el espectro de masas para el compuesto **1** (**Espectro 1**) realizado por la técnica de análisis directo en tiempo real (DART) muestra en 232 m/z el ión molecular M^+ el cual representa la masa molecular esperada del ligante más una unidad.

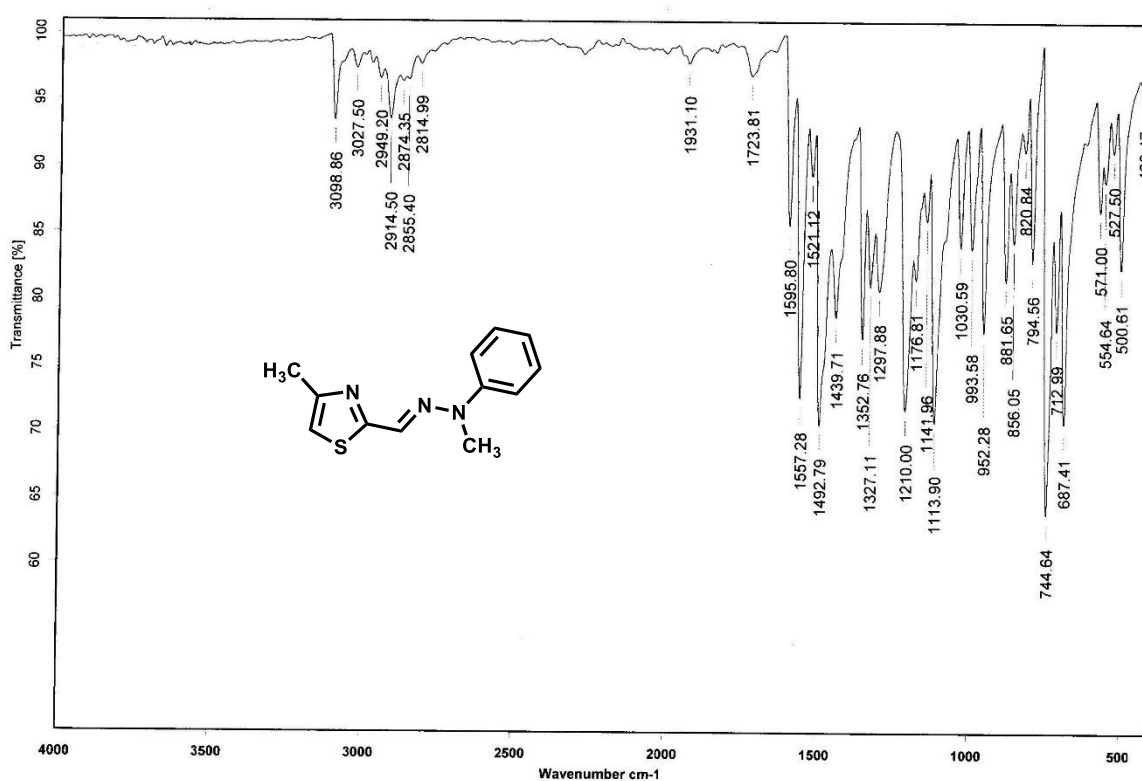


Espectro 1. Espectrometría de masas (DART) del compuesto **1**.

La espectroscopia de infrarrojo para el compuesto **1**, ilustrada en el espectro 2, muestra bandas características para un anillo aromático, en 3098 cm^{-1} debida a la tensión del enlace $\text{H-Csp}^2_{\text{aromático}}$, en esta misma zona alrededor de 3027 cm^{-1} , 2949 cm^{-1} y 2914 cm^{-1} aparecen bandas debidas a la vibración del enlace H-Csp^3 .

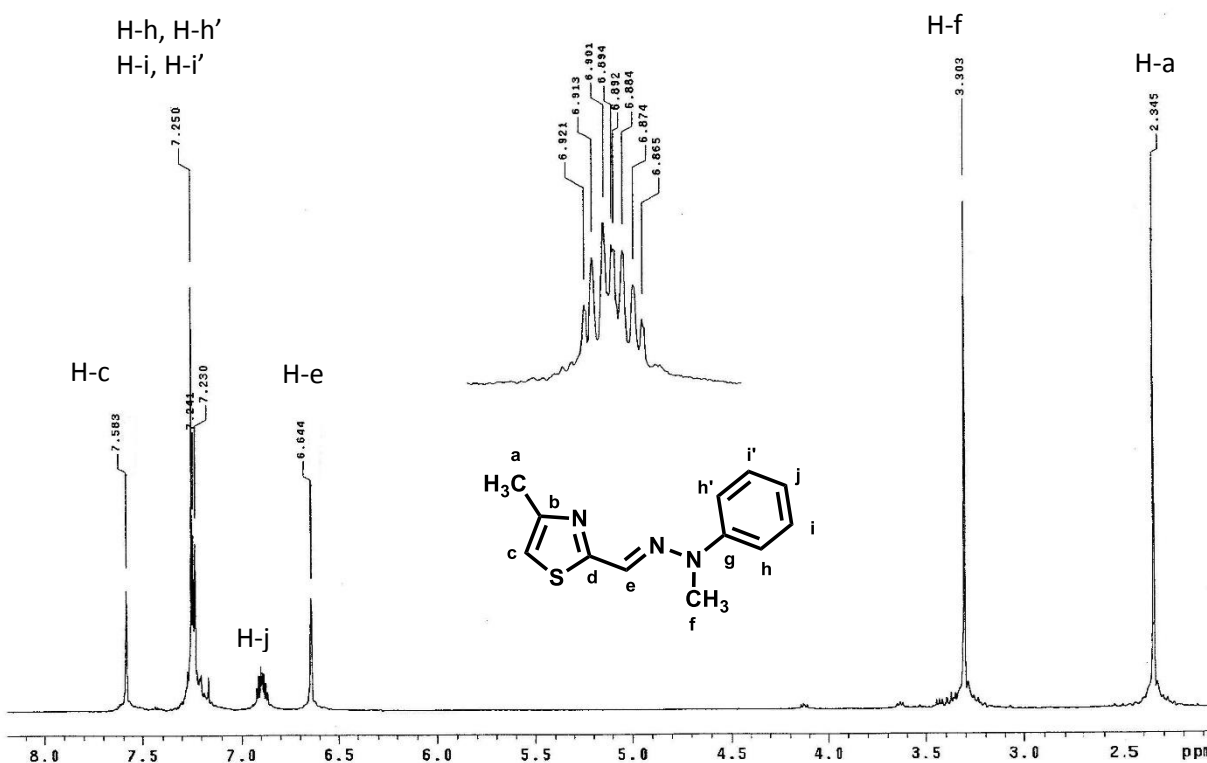
En un rango entre 1931 y 1723 cm^{-1} se logran apreciar las bandas de sobretonos, conocidos como armónicos característicos de una monosustitución aromática.

En zona de enlaces múltiples en la región de 1595 cm^{-1} se observa una banda que corresponde a la vibración del enlace C=N , mientras que en 1557 cm^{-1} y 1492 cm^{-1} se aprecian las bandas características debido a la vibración del enlace C=C del sistema aromático.



Espectro 2. Espectro de Infrarrojo (KBr) del compuesto **1**

En el espectro de RMN de ^1H (**Espectro 3**) del compuesto **1** se muestran seis señales para toda la molécula. Desplazada hacia campos bajos en 7.58 ppm se encuentra una señal simple que integra para 1 hidrógeno y que corresponde al protón H-c del anillo de tiazol, en esta misma zona del espectro se logra apreciar en un rango entre 7.23 y 7.25 ppm una señal múltiple la cual integra para 4 protones y es debida a la presencia de los hidrógenos del anillo bencénico, H-h, H-h' y H-i, H-i', mientras que la señal debida al protón H-j aparece como un múltiplete entre 6.92-6.86 ppm e integra para 1 hidrógeno, la señal simple que se ubica en 6.64 ppm y que integra para un hidrógeno es asignada al protón H-e. Finalmente desplazadas hacia campos altos se observan dos señales simples que integran para tres protones cada una en 3.30 y 2.34 ppm, esta señales corresponden a los hidrógenos de los grupos metilo, H-f y H-a respectivamente.

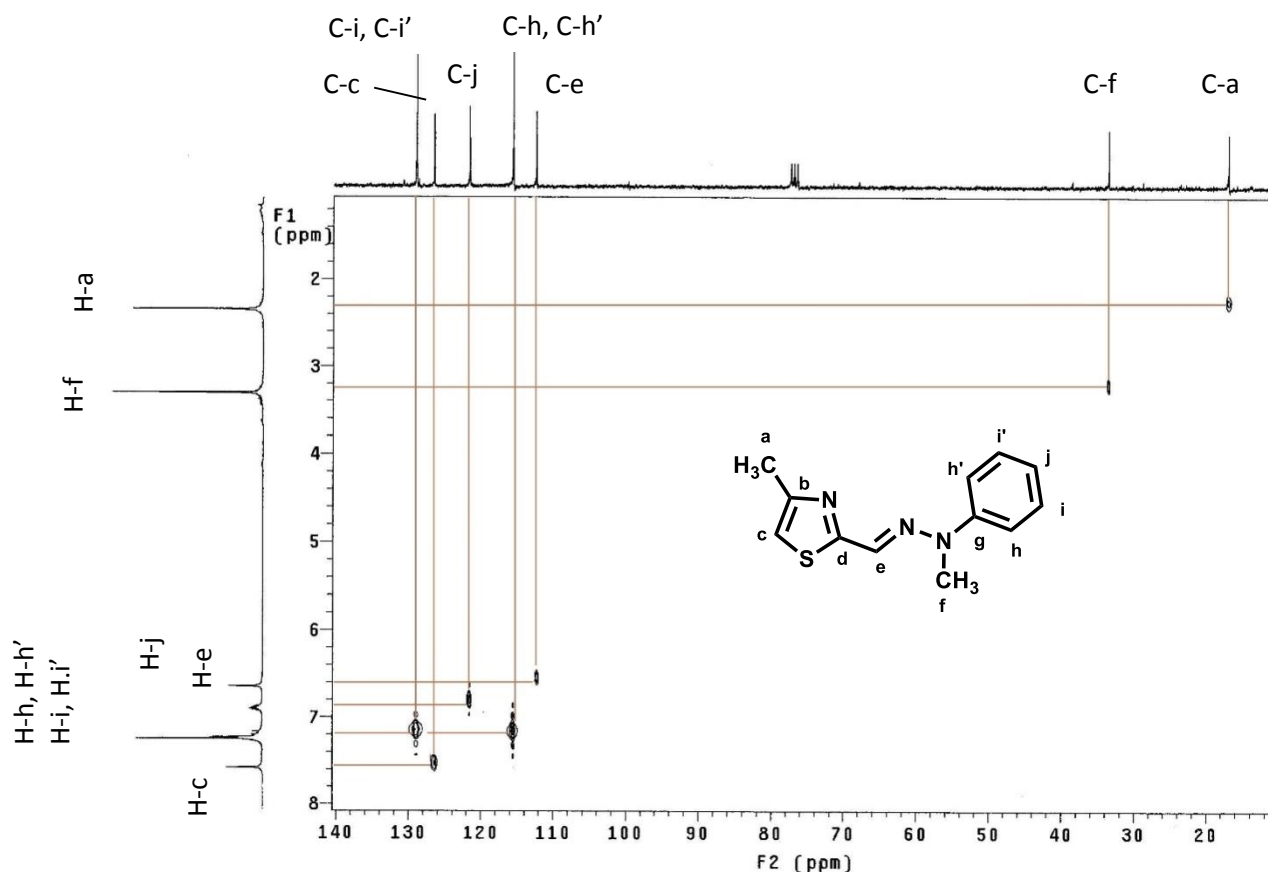


Espectro 3. RMN de ^1H (CDCl_3) del compuesto **1**

Una vez asignadas las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno para el compuesto **1**, se realizó un espectro de correlación bidimensional (**Espectro 4**) tipo HETCOR (^1H vs ^{13}C), con la finalidad de poder asignar las señales correspondiente a los átomos de carbono de la molécula en cuestión.

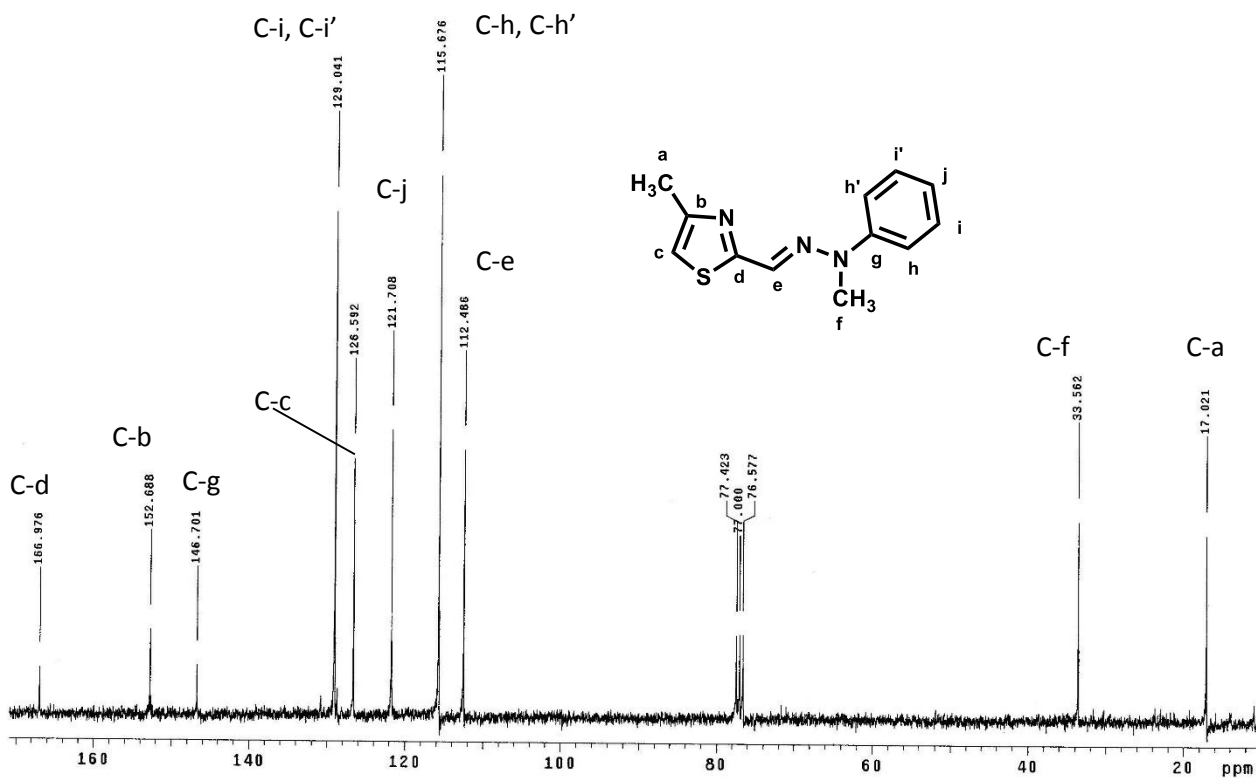
En el espectro 4 se puede observar la correlación que guarda la señal debida al hidrógeno H-c con su respectivo átomo de carbono C-c el cual aparece en un desplazamiento de 126.5 ppm, la señal múltiple que se encuentra asignada a los hidrógenos H-i, H-i' y H-h, H-h' tiene una correlación con los átomos de carbono C-i, C-i' y C-h, C-h' que aparecen en 129.0 ppm y 115.6 ppm respectivamente, mientras que la correlación de la señal debida al hidrógeno H-j ubica la señal del átomo de carbono C-j en un desplazamiento de 121.7 ppm. También puede observarse que la señal del hidrógeno H-e ubica la señal del átomo de carbono C-e en 112.4 ppm.

Finalmente desplazadas hacia campos altos se logra apreciar la correlación que guardan las señales simples de los protones H-f y Ha con sus respectivos átomos de carbono los cuales se ubican en 33.5 ppm para C-f y 17.0 ppm para C-a.



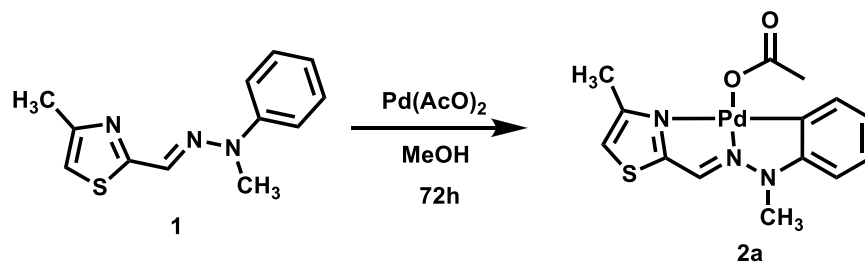
Espectro 4. Experimento de correlación bidimensional (^1H vs ^{13}C) tipo HETCOR del compuesto1

En el espectro de RMN de ^{13}C (**Espectro 5**) para el ligante muestra las diez señales correspondientes a la estructura del compuesto. Adicionalmente a las señales debidas a los átomos de carbono de los grupos CH_3 y C-H de la molécula. Se logran observar desplazadas hacia campos bajos las señales correspondientes a los átomos de carbono cuaternarios las cuales aparecen en 168.9 ppm, 152.6 ppm y 146.7 ppm y son asignadas a los carbonos C-d, C-b y C-g respectivamente.

Espectro 5. RMN de ^{13}C (CDCl_3) del compuesto 1

3.2. Síntesis del complejo 2a

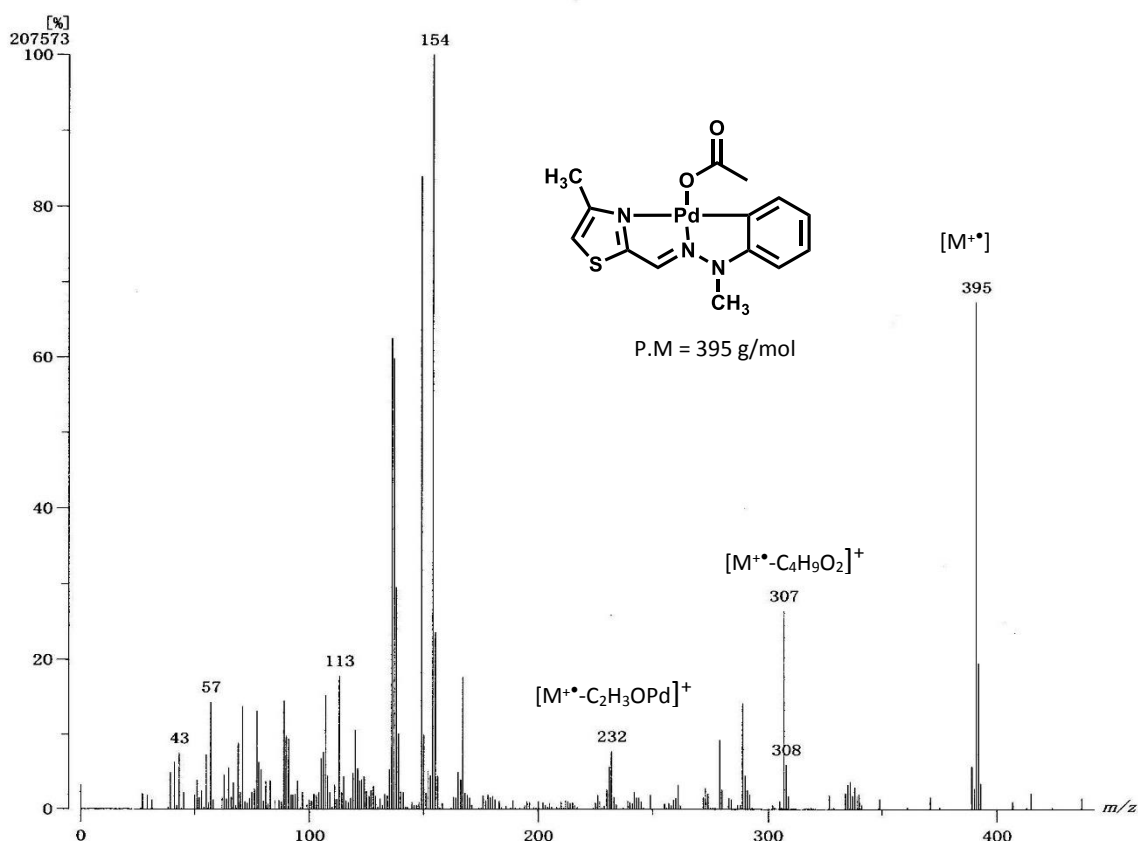
Con base a lo mencionado en las generalidades sobre las reacciones de ciclopaladación y una vez sintetizado y caracterizado el ligante (compuesto 1) se evaluó la reacción de ciclopaladación empleando $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ como fuente de paladio (**Esquema 21**).



Esquema 21

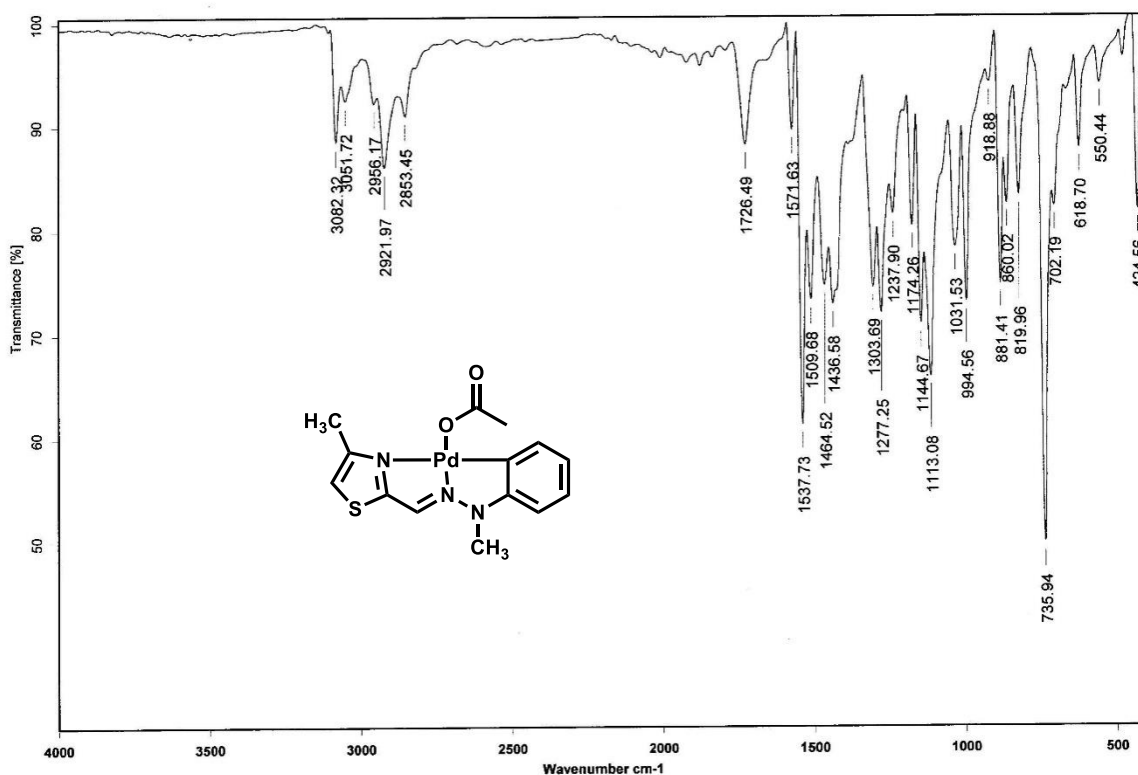
El compuesto **2a** fue obtenido como un sólido rojo con un rendimiento de 50%, con un punto de descomposición de 284-286 °C y fue caracterizado utilizando Espectrometría de Masas, Espectroscopia de Infrarrojo y RMN de ^1H y ^{13}C .

El espectro de masas tipo FAB^+ (**Espectro 6**) para el complejo **2a**, muestra un pico en 395 m/z el cual corresponde al ion molecular y adicionalmente representa la masa molecular del compuesto esperado, hacia 307 m/z aparece otro pico el cual es asignado al ion fragmento $[\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$ el pico que se encuentra en 232 m/z corresponde al fragmento $[\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Pd}]^+$, el resto de los picos que se observan en el espectro son debidos a la matriz (alcohol nitrobenílico) con la cual se coloca el compuesto de acuerdo a la técnica empleada (FAB^+).



Espectro 6. Espectrometría de masas (FAB^+) del compuesto **2a**

En el espectro de infrarrojo (**Espectro 7**) para el complejo **2a** aplicado en pastilla (KBr), se muestra dos bandas en 3082 y 3051 cm^{-1} las cuales son debidas a la vibración de tensión de enlaces entre hidrógeno y carbono con características aromáticas ($\text{Csp}^2\text{-H}$), en esta misma región del espectro en 2956 cm^{-1} y 2921 cm^{-1} , aparece la banda de vibración de tensión del enlace $\text{Csp}^3\text{-H}$ la cual es debida a la presencia del grupo metilo de la molécula, hacia la zona de enlaces múltiples se logra apreciar una banda la cual corresponde a la presencia del grupo carbonilo C=O del grupo acetato ubicada en 1726 cm^{-1} , mientras que la banda proveniente de la vibración del enlace C=N aparece en 1571 cm^{-1} , aquí mismo se aprecian dos bandas una en 1537 cm^{-1} y otra en 1509 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de deformación que en los enlaces dobles C=C aromáticos, y finalmente en 735 cm^{-1} aparece la banda que caracteriza la vibración del enlace Pd-C .³³

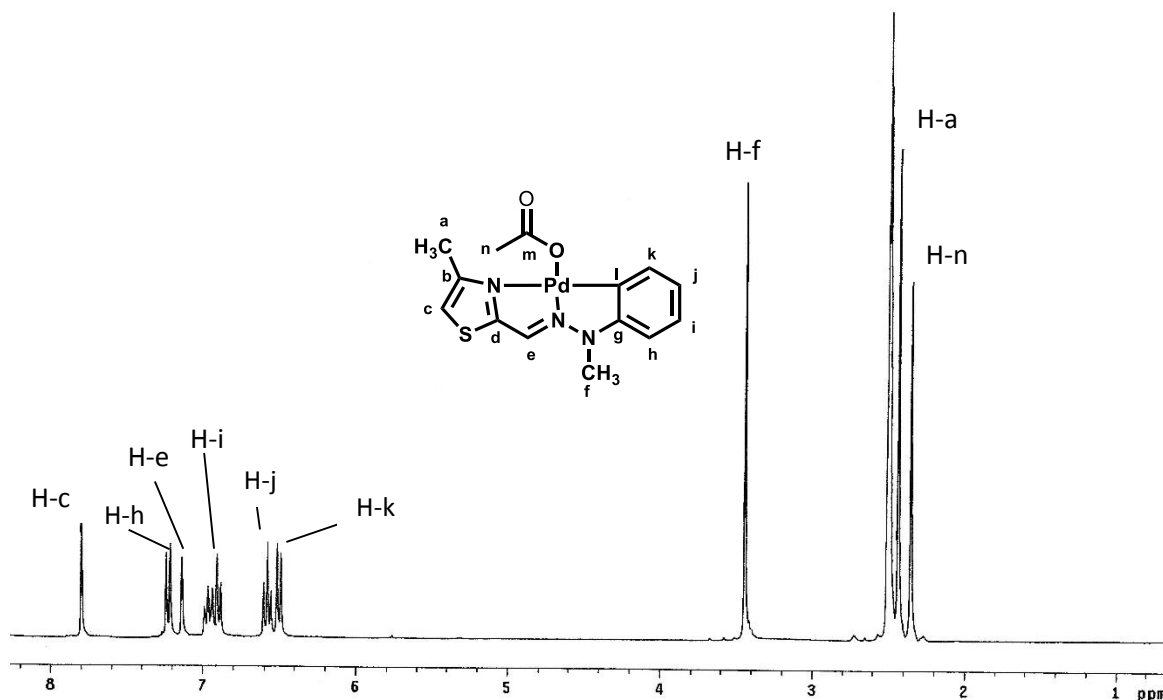


Espectro 7. Espectro de Infrarrojo del compuesto **2a**

El espectro de RMN de ^1H del complejo **2a** (**Espectro 8**) muestra cambios muy apreciables con respecto al ligante (compuesto **1**, ver espectro 3). Se observan desplazadas a campo bajo cuatro señales que integran para un hidrógeno cada, una señal doble en 7.25 ppm que corresponde al protón H-h; un triplete que se encuentra centrado en 6.92 ppm y que es asignado al hidrógeno H-i, otra señal triple que se ubica en 6.60 ppm la cual pertenece al protón indicado como H-j, por último la señal doble que aparece en 6.52 ppm es debida al hidrógeno H-k, las cuales corresponden a los hidrógenos del anillo ortopaladado. Es importante señalar que estas cuatro señales están de acuerdo en multiplicidad y desplazamientos químicos para anillos ortopaladados.³⁴

La señal simple más desplaza en frecuencias altas que se encuentra en 7.82 ppm y que integra para un hidrógeno fue asignada al H-c del anillo del tiazol, mientras que la señal simple que aparece en 7.19 ppm corresponde al protón imínico H-e.

Finalmente desplazadas hacia campos altos se logran apreciar tres señales simples que integran para tres hidrógenos cada una, en 2.52 ppm podemos visualizar la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo unido al átomo de nitrógeno H-f, mientras que la señal que aparece en 2.41 ppm es asignada al grupo metilo unido al anillo del tiazol H-a, en 2.35 ppm se observa la señal que es debida a la presencia de un grupo metilcarboxilato en el complejo y que corresponde a los hidrógenos H-n.

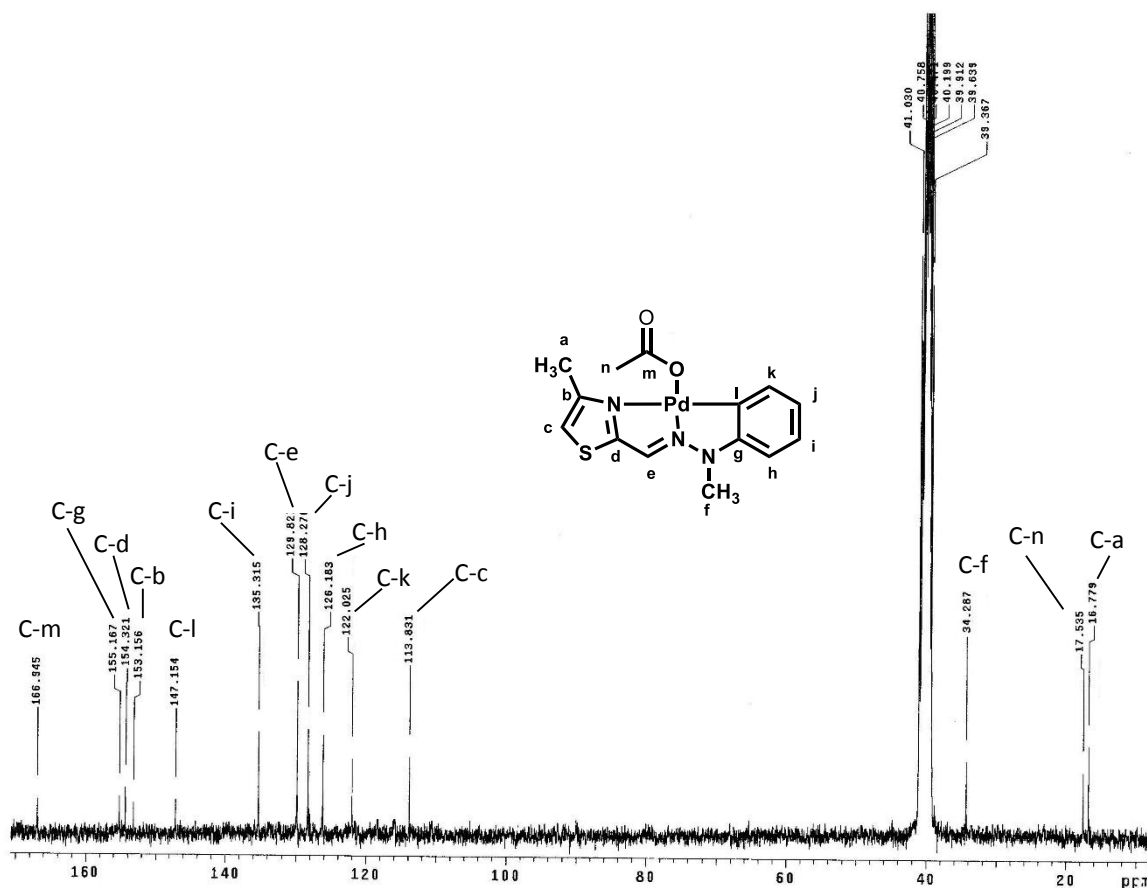


Espectro 7. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆) del compuesto **2a**

En el espectro de RMN de ¹³C (**Espectro 9**) para el complejo **2a**, también presenta cambios significativos con relación al espectro del ligante libre (ver espectro 5). Desplazadas hacia campos bajos se aprecian las señales correspondientes al anillo ortopaladado, observándose las señales debidas a los átomos de carbono cuaternarios en 115.1 y 147.1 ppm para los carbonos C-g y C-l respectivamente, mientras que la señal dada por el átomo de carbono C-i aparecen en 135.3 ppm, la señal debida al carbono C-j se ubica en 128.2 ppm, en 126.1 ppm se observa la señal que pertenece al átomo de carbono C-h y por último la señal del átomo de carbono C-k aparece en 122.0 ppm, estas señales también están de acuerdo con lo informado en la literatura para este tipo de complejos.³⁴

Alrededor de esta zona del espectro, también se observa la señal del átomo de carbono C-e la cual aparece en 129.8 ppm, las señales desplazadas hacia campos más bajos que se muestran en 166.8 ppm, 155.1 ppm y 154.3 ppm fueron asignadas a los átomos de carbono C-m, C-d y C-b respectivamente.

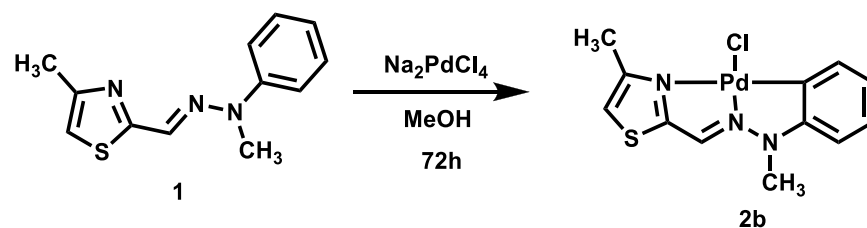
Finalmente desplazadas hacia campos altos se visualizan las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metilo de la molécula en 34.2 ppm la señal del C-f, en 17.5 ppm la señal para el carbono C-n y en 16.7 ppm la señal debida al átomo C-a.



Espectro 9. RMN de ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$) del compuesto **2a**

3.3. Síntesis del complejo 2b

La síntesis del complejo **2b** se llevó a cabo por medio de una reacción de ciclopaladación entre el tetracloropaladato de sodio y el compuestos **1**, como se ilustra en el esquema 22.

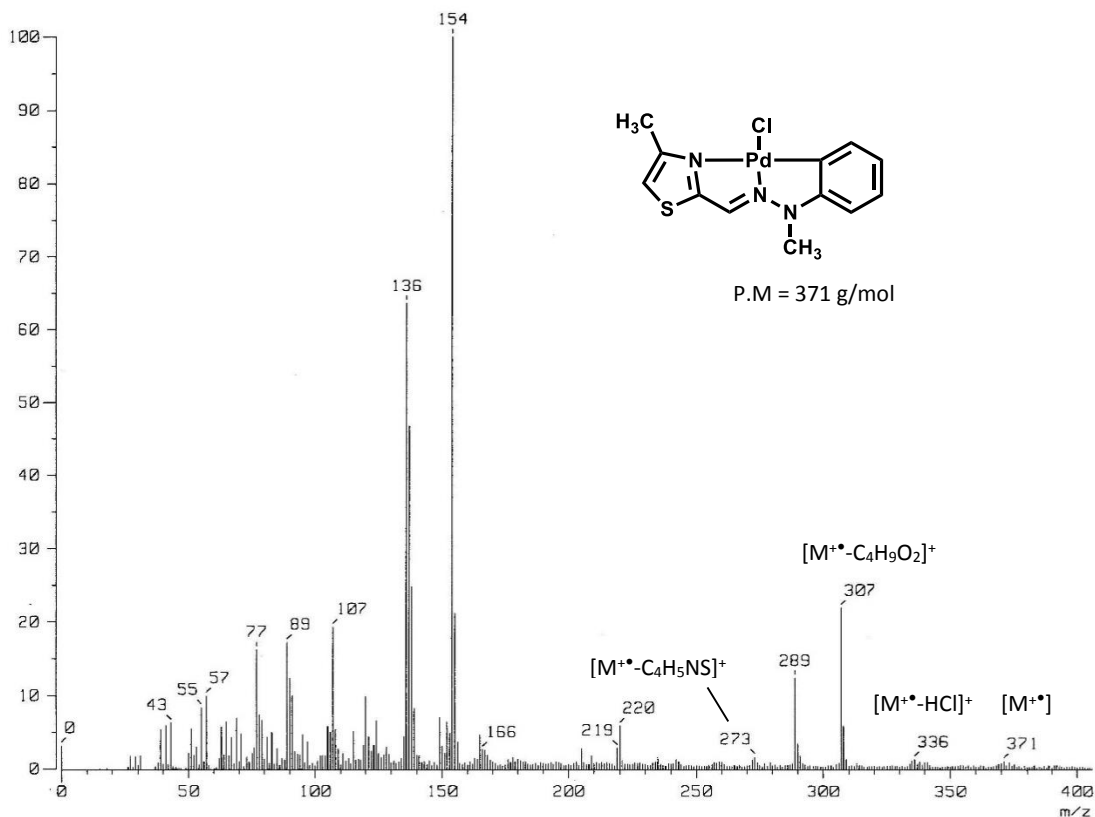


Esquema 22

El compuesto **2b** fue obtenido como un sólido cristalino de color rojo con un rendimiento de 56 %, un punto de descomposición de 284-286 °C y fue caracterizada de la misma manera que el compuesto **2a**, utilizando Espectrometría de Masas, Espectroscopia de Infrarrojo, RMN de ^1H y ^{13}C .

El espectro de masas realizado por la técnica FAB^+ (**Espectro 10**) para el complejo **2b**, muestra el ion molecular en 371 m/z el cual corresponde a la masa molecular del complejo esperado, en 336 m/z aparece un pico el cual es debido al ion fragmento $[\text{M}^{+\bullet} - \text{HCl}]^+$, en 307 m/z el pico del ion fragmento $[\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$ y en 273 m/z el del fragmento $[\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_4\text{H}_5\text{NS}]^+$.

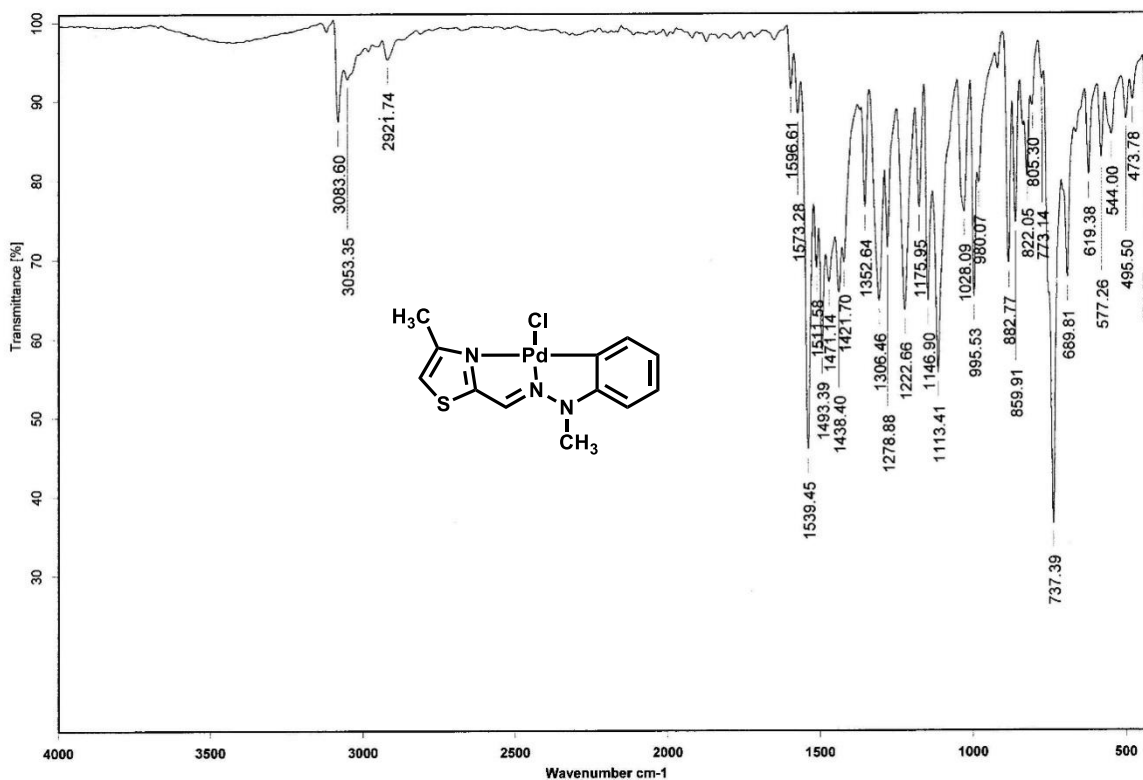
El resto de los picos que se observan en el espectro son debidos a la matriz (alcohol nitrobencílico) con la cual se coloca el compuesto de acuerdo a la técnica empleada (FAB^+).



Espectro 10. Espectrometría de masas (FAB⁺) del compuesto **2b**.

En el espectro de infrarrojo (**Espectro 11**) para el complejo **2b**, realizado en pastilla (KBr), es posible apreciar dos bandas en 3083 cm⁻¹ y 3053 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Csp²-H para sistemas aromáticos, en 2921 cm⁻¹ aparece una banda la cual es debida a las vibraciones de tensión de un enlace Csp³-H perteneciente a la presencia de los grupo metilo.

Hacia la zona de enlaces múltiples se observa una banda en 1539 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de tensión en el doble enlace C=N del grupo hidrazona, en 1511 cm⁻¹ y 1493 cm⁻¹ se aprecian bandas debida a las vibraciones que hay entre los dobles enlaces C=C característica de un sistema aromático. Finalmente en 737 cm⁻¹ aparece una banda asociada a las vibraciones ejercidas en el enlace Pd-C.³³

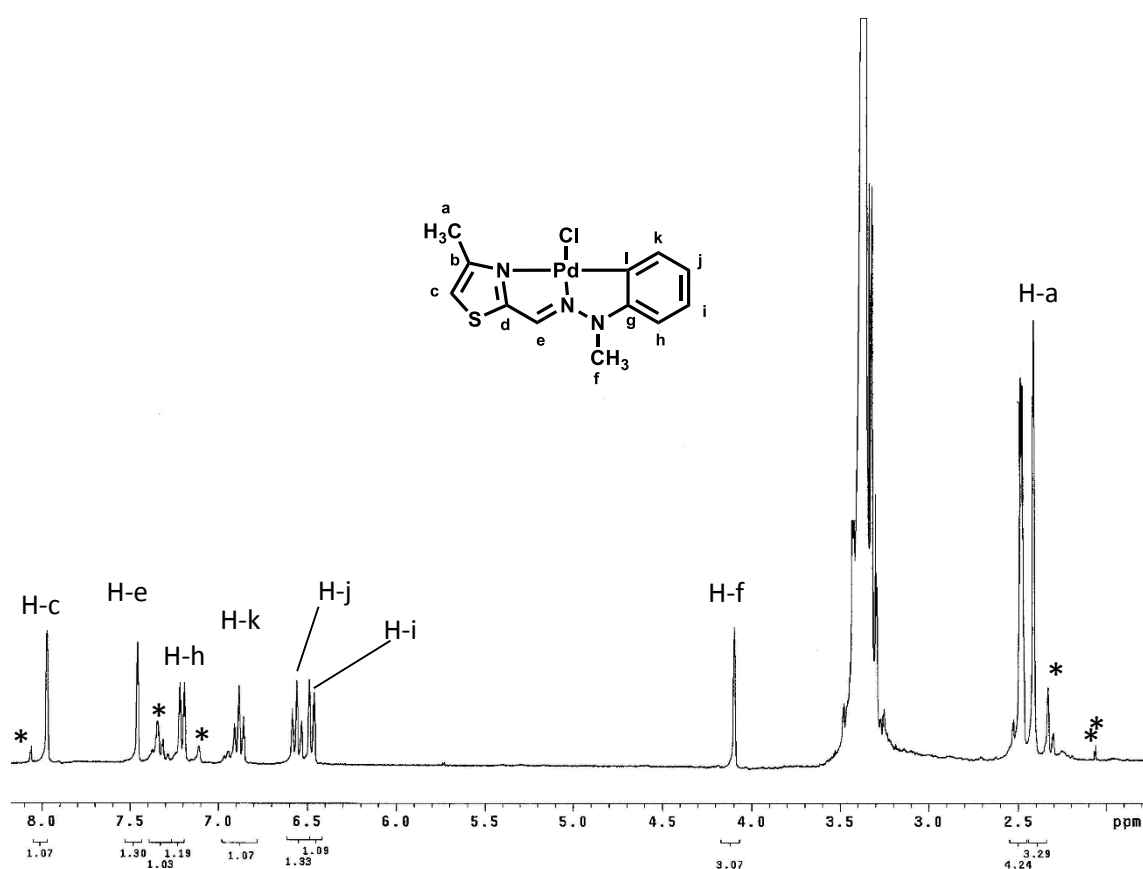


Espectro 11. Espectro de Infrarrojo del compuesto **2b**

El espectro de RMN de ¹H del complejo **2b** (**Espectro 12**) muestra cambios significativos con respecto al ligante (compuesto **1**, ver espectro 3), hacia campos bajos en un desplazamiento en 6.45 ppm se aprecia una señal doble que integra para 1 hidrógeno que corresponde al protón H-h, en 6.35 ppm se observa un triplete que integra para un protón y es debida la hidrógeno H-i, a campos un poco más altos se observa otra señal triple que igualmente integra para un hidrógeno la cual es asignada la hidrógeno H-j, mientras que la señal del hidrógeno H-k aparece como un doblete en un desplazamiento de 7.21 ppm y con una integración para un hidrógeno, es de resaltar que al igual que para el complejo **2a** estas señales son características para un compuesto ortopaladado.³⁴

En esta misma zona del espectro se logran observar dos señales simples que cuentan con una integración para un protón cada una y que se ubican en 7.47 ppm y 7.97 ppm las cuales corresponden a las hidrógenos H-e y H-c respectivamente.

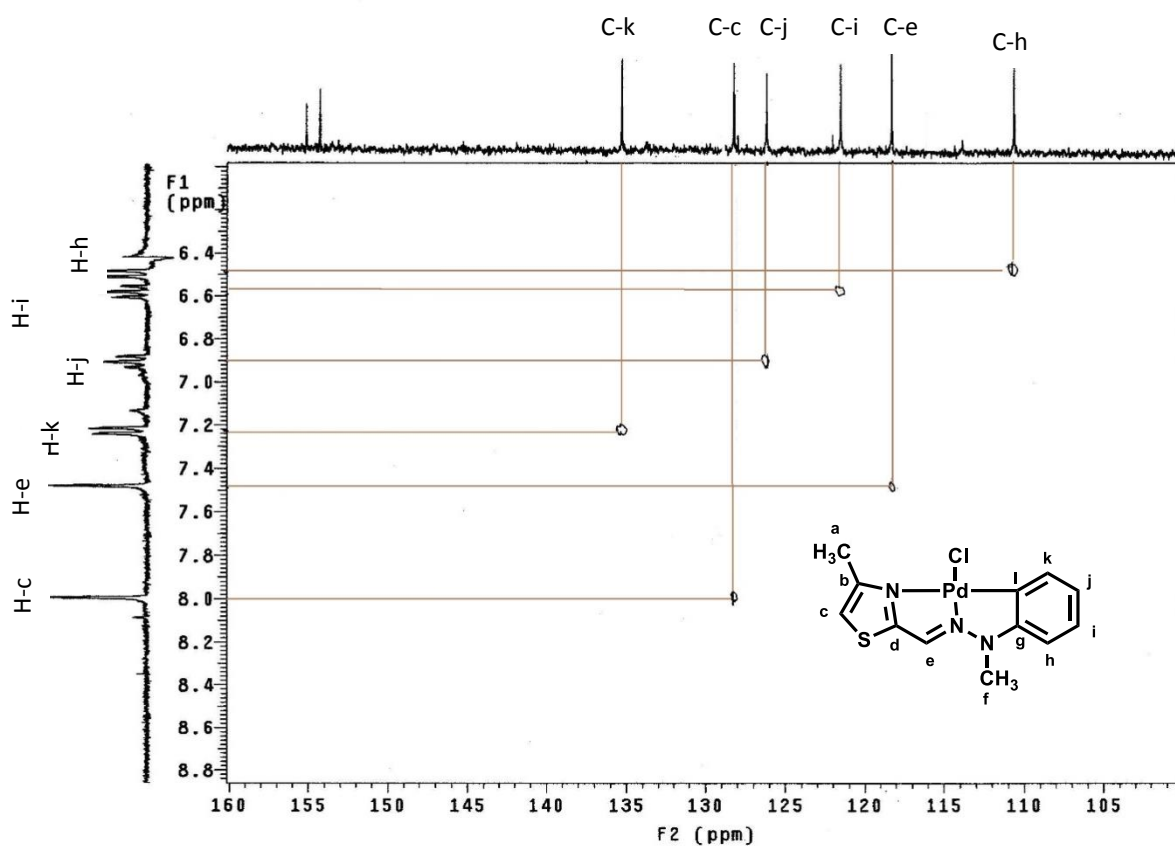
Finalmente desplazada hacia campos altos se puede apreciar dos señales simples que integran para tres hidrógenos cada una, ubicándose una de ellas en 4.08 ppm mientras que la otra se encuentra más desplazada en 2.41 ppm, estas señales corresponden a los protones de los grupos metilo H-f y H-a respectivamente. Es importante señalar que en el espectro se pueden observar algunas señales marcadas con un * las cuales pueden ser debidas a la presencia de impurezas.



Espectro 12. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) del compuesto **2b**

Una vez asignadas las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno en la RMN de ^1H del complejo **2b**, se realizó un experimento de correlación heteronuclear ^1H vs ^{13}C tipo HETCOR (**Espectro 13**), en el cual se puede observar la correlación que tienen los protones de la molécula con sus respectivos átomos de carbono.

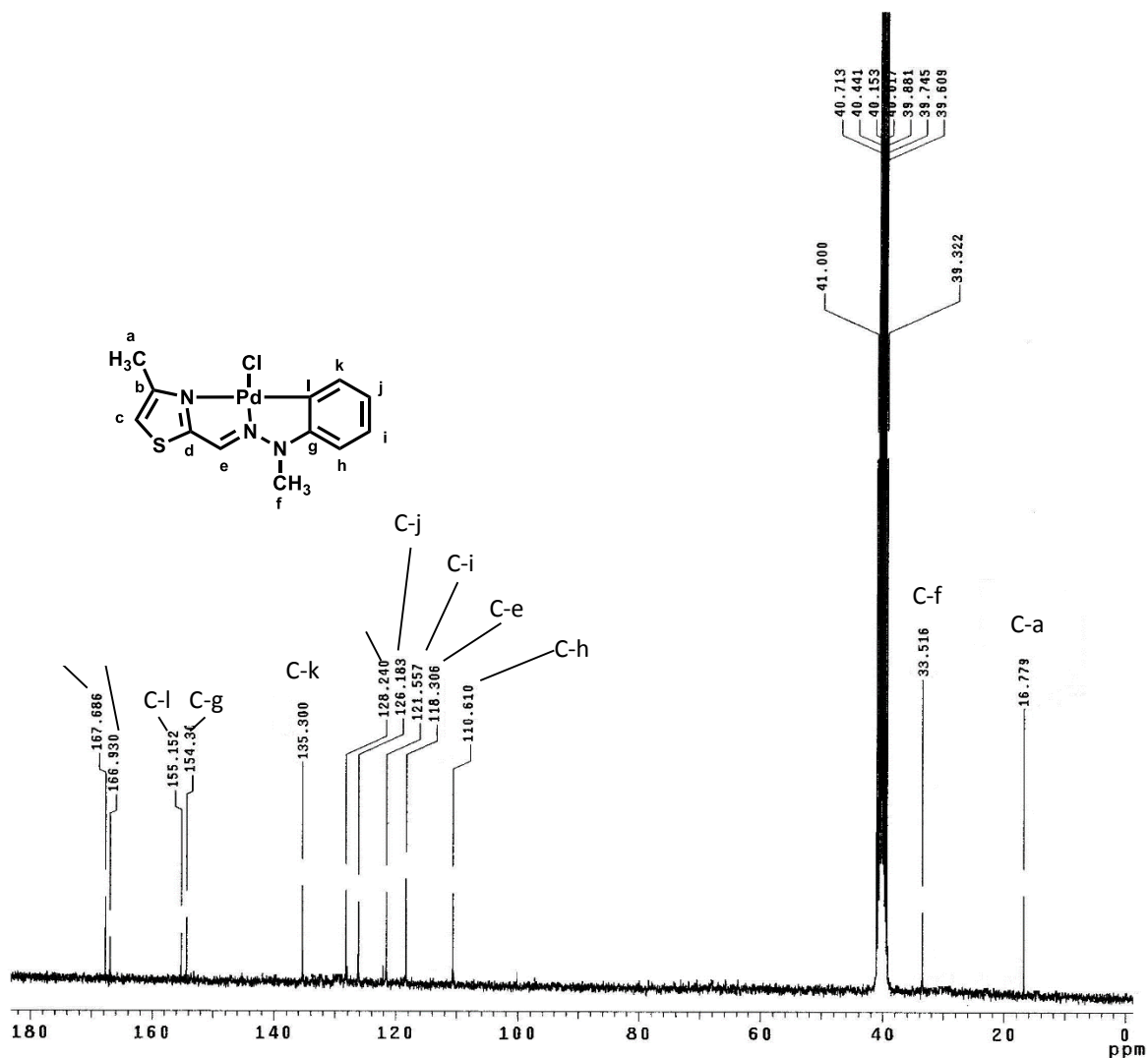
En el espectro 13 se puede observar desplazadas hacia campos bajos las señales de los átomos de carbono correspondientes al anillo del sistema ortopaladado las cuales aparecen en 110.6, 121.5, 126.1 y 135.3 ppm, asignadas a los átomos C-h, C-i, C-j y C-k respectivamente. En esta misma zona del espectro se logra apreciar la correlación que tienen los hidrógenos H-e y H-c con sus respectivos átomos de carbono C-e y C-c, las señales tienen un desplazamiento de 118.3 ppm para el C-e y 128.2 ppm para el átomo C-c.



Espectro 13. Experimento de correlación bidimensional (^1H vs ^{13}C , $\text{DMSO-}d_6$) tipo HETCOR del complejo **2b**

En el espectro de RMN de ^{13}C del complejo **2b** ilustrado en el espectro 14, se pueden apreciar cambios significativos con respecto al compuesto **1** (ver espectro 5) y adicionalmente a las señales asignadas en el espectro 13, se pueden observar desplazadas a campos bajos cuatro señales las cuales corresponden a los átomos de carbono cuaternarios de la molécula, en 167.6, 166.9, 155.1 y 154.3 ppm, las cuales son asignadas a los carbonos C-d, C-b, C-l y C-g respectivamente.

Finalmente hacia campos altos se observan las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metilo con un desplazamiento de 33.5 ppm para el carbono C-f y 16.7 ppm para el C-a.



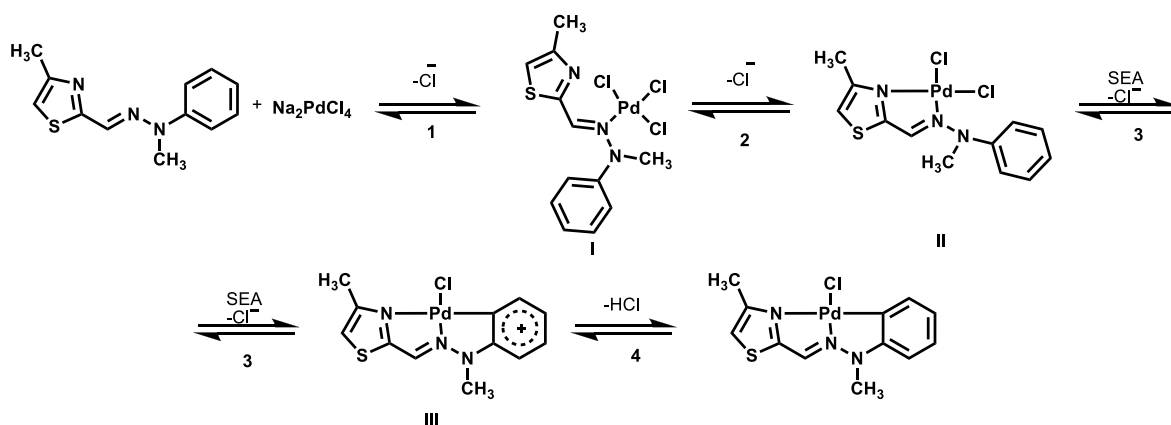
Espectro 14. RMN de ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$) del compuesto **2a**

Es importante señalar que tanto el ligante (compuesto **1**) así como los complejos ciclopaladados **2a** y **2b**, han sido preparados y totalmente caracterizados por primera vez en este trabajo.

Adicionalmente, es de observarse que el ligante (compuesto **1**) posee una arquitectura química que le permite ser utilizado como un sistema tridentado [C,N,N] lo cual se ve reflejado en la formación de los complejos ortopaladados de cinco miembros fusionados por un enlace Pd-N, este comportamiento se ha visto con otros ligantes que han sido empleados previamente en reacciones de ciclopaladación.^{35,36,37,38}

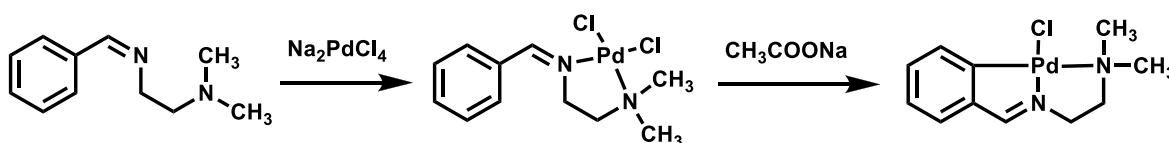
Por otro lado, es conocido que la reacción de ortopaladación se lleva a cabo generalmente vía una sustitución electrofílica aromática.²⁶ En este sentido, hay informes sobre diversos trabajos en el cual se ha postulado el mecanismo para este tipo de reacción,³⁹ y se han presentado evidencias acerca de la activación del enlace C-H el cual se lleva a cabo dentro del plano de coordinación del centro metálico.⁴⁰

Tomando como base lo anterior, a continuación se propone un posible mecanismo de reacción (**Esquema 23**) el cual permitirá explicar la formación de los complejos ortopaladados **2a** y **2b** (se ejemplifica cuando se emplea Na_2PdCl_4).



El primer paso (1) es la coordinación de un átomo de nitrógeno del grupo hidrazona vía una sustitución de un ligante cloro sobre el centro metálico,^{26,39} para dar el primer intermediario (I), posteriormente la presencia del átomo de nitrógeno en el anillo del tiazol favorece la formación de un quelato de cinco miembros por medio de otra sustitución de otro ligante cloro, lo que daría origen a la formación del intermediario (II) (paso 2).

En este contexto, la formación de este tipo de intermediario ha sido previamente descrita, en donde se ha logrado la obtención de complejos análogos al intermediario (II),⁴¹ que al ser tratados con una base da pie a la formación de complejos ciclopaladados como se ilustra en el esquema 24.



Esquema 24

Finalmente, los pasos 3 y 4 muestran una reacción clásica de sustitución electrofílica aromática, dando como resultado final la formación del complejo ortopaladado.

4. CONCLUSIONES

Fue posible llevar a cabo la síntesis del ligante *N*-Fenil-*N*-metilhidrazona del 4-Metiltiazol-2-carbaldehído a partir de la reacción de condensación entre la *N*-Fenil-*N*-metilhidrazina y el 4-Metiltiazol-2-carbaldehído en buenos rendimientos.

Se logró la síntesis de dos nuevos complejos ortopaladados mononucleares (complejos **2a** y **2b**) derivados de la *N*-fenil-*N*-metilhidrazona del 4-metiltiazol-2-carbaldehído.

Se observó que la estructura de los complejos ciclopaladados **2a** y **2b** está compuesta por dos metalaciclos 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

Se encontró que el ligante **1** es una buena especie tridentada [C,N,N], lo que favoreció la formación de complejos mononucleares de Pd(II).

Se logró la caracterización de los compuestos obtenidos por medio de las técnicas espectroscópicas convencionales como Espectroscopia de Infrarrojo, Espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

PERSPECTIVAS

Dado a los resultados obtenidos en este trabajo, las perspectivas que se proponen son las siguientes:

- ✓ Realizar la evaluación catalítica de los complejos **2a** y **2b** en las reacciones de acoplamiento tipo Mizoroki-Heck y/o Suzuki-Miyaura
- ✓ Evaluar la reacción de ciclopaladación con otras hidrazonas, con el objetivo de observar la formación de nuevos complejos de paladio.
- ✓ Estudiar el comportamiento químico de los complejos obtenidos frente a diferentes alquinos terminales con el objetivo de establecer la reactividad que se rige en los ortopaladados frente a este tipo de sistemas.
- ✓ Evaluar la utilidad de los complejos obtenidos en la reacción de homopolimerización de estireno y/o etileno mediante catálisis homogénea.

BIBLOGRAFÍA

- 1 R. Crabtree H. "The organometallic chemistry of transition metals." 4ed Wiley Interscience, New Jersey, **2005**.
- 2 J.P. Kleiman, M.Dubeck, *J. Am.Chem.Soc.*, **1963**, 85, 1544.
- 3 A.C. Cope, R.W. Siekman, *J.Am.Chem.Soc.*, **1965**,87, 272.
- 4 M.I. Bruce, *Angew.Chem.Int. Engl.*, **1977**,16,73.
- 5 J. Spencer, M. Pfeffer, *Adv. Met.Org. Chem.*, **1998**, 6, 103.
- 6 J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2527.
- 7 J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917.
- 8 W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, C.P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 23.
- 9 R.B. Bedford, *Chem. Comm.*, **2003**, 1787.
- 10 I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4055.
- 11 S.Rollas,S. G. Kucukguzel, *Molecules.*, **2007**, 12, 1910.
- 12 M. J. Gil, A. Reliquet, F.Reliquet, J. C. Meslin, *Phosphorus, Sulfur Silicon.*, **1994**, 97, 89.
- 13 (a) M. Bochmann. *Organometallics 1. Complexes with Transition Metal- Carbon σ -Bonds*". Oxford University, Oxford, **1994**. (b) M. Bochmann. *Organometallics 2. Complexes with Transition Metal- Carbon π -Bonds*". Oxford University, Oxford, **1994**.
- 14 S.Triofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**,12,1215.
- 15 C. Arlen, M. Pfeffer, O. Bars, D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 359
- 16 H. M. McPherson, J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta.*, **1983**, 75,37.
- 17 C. S.Consorti, G.Ebeling, F.Rodembusch, V. Stefani, P. R.Livotto, F.Rominger, F. H. Quina, C. Yihwa, J. Dupont, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 530.
- 18 J. Vicente, I. Saurallamas, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3619.

- 19I. R. Girling, D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1957.
- 20 H. Horino, N. Inoue, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4416.
- 21 H. Alper, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, C62.
- 22 N. D. Cameron, M. Kilner, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1975**, 687.
- 23 J. Dehand, A. Mauro, H. Oссор, M. Pfeffer, R. H. D. Santos, J. R. Lechat, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 537.
- 24D. Zim, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2413.
- 25 J. Dupont, N. Beydoun, J. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1715.
- 26 G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 139.
- 27 D. Sole, L. Vallverdu, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Bonjoch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1587.
- 28 D. M. Grove, G. VanKoten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6609.
- 29 J. Dehand, A. Mauro, H. Oссор, M. Pfeffer, R. H. D. Santos, J. R. Lechat, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 537.
- 30 A. Berger, A. DeCian, J. P. Djukic, J. Fischer, M. Pfeffer, *Organometallics*, **2001**, 20, 3230.
- 31 F. Ortega-Jiménez, J. G. López-Cortés, M. C. Ortega-Alfaro, A. Toscano, G. Penieres, R. Quijada, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 454.
- 32 F. Ortega-Jiménez, J. G. López-Cortés, F. X. Domínguez-Villa, A. Rosas-Sánchez, G. Penieres, M. C. Ortega-Alfaro. *Appl. Organomet. Chem.*, **2015**, 29, 556.
- 33 D. Jairton, P. Michel. *"Palladacycles Synthesis, characterization and Applications."* Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 34 (a) C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 82. (b) J. Albert, J. Granell, R. Tavera, *Polyhedron*, **2003**, 22, 287. (c) F. Ortega-

Jiménez, E. Gómez, P. Sharma, M.C. Ortgea-Alfaro, R.A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2014.

35 (a) J. Albert, A. González, J. Granell, R.Moragasa, C. Puerta, P.Valegra, *Organometallics*. **1997**, 16, 3775. (b) J. Albert, A. González, J.Granell, R. Moragasa, C. Puerta, Valegra, P. *Organometallics*. **1997**, 16, 3561.

36 R. C. Navarro, F. Zamora, S.I. López, A. Monge, J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 149.

37 R. C. Navarro, S. I. López, V. M. González, J. M. Pérez, V. A.Alvarez, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181.

38 (a) L. Caglioti, L. Cattalini, F. Gasparrini, M. Ghedini, G. Paolucci, P.A. Vigato, *Inorg. Chem. Acta*. **1973**, 7, 538. (b) D. E. Bergbreiter, P. L. Obsburn, S. Yun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9531.

39 A.D. Rybov. *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 403.

40 J. Dupont, N.R. Basso, M.R. Meneghetti, R.A.Konrath, R. Burrow, M. Horner, *Organometallics*. **1997**, 16, 2386.

41 M.I.Bruce, B.L. Goodall, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1978**, 687.