

00562

6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

Síntesis y Caracterización Espectroscópica de Nuevos
ortopaladatos derivados de bis-N,N-difenilhidrazonas

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
PRESENTA

Q. FERNANDO ORTEGA JIMENEZ

TUTOR: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

TESIS CON
A DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

2002



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.

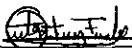
H. Jurado

| | |
|------------------|---|
| Presidente | Dr. Moukhamed Tlenkopatchev Agurbievich |
| Vocal | Dr. Jesús Valdés Martínez |
| Secretario | Dr. Noe Zúñiga Villareal |
| Primer Suplente | M.en C. José Manuel Méndez Stivalet |
| Segundo Suplente | M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez |

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Cecilio Alvarez Toledano.



Dr. Cecilio Alvarez Toledano
Asesor



Q. Fernando Ortega Jiménez
Sustentante

Agradecimientos

A Dios

Por darme la dicha de llegar a este momento de vida

Al Dr. Cecilio

*Por todas sus enseñanzas, por sus buenos consejos, por brindarme su
apoyo y sobre todo por ser mi amigo
¡Muchas Gracias!*

A la Dra. Elizabeth Gómez

*Por apoyarme y ayudarme en mi trabajo, por los buenos comentarios y por
ser una gran persona
¡Muchas Gracias!*

A Carmen y a José

*Por ser las personas que siempre estuvieron conmigo, por todos sus
comentarios palabras de aliento, buenos consejos y encima de todo, por su
amistad
¡Muchas Gracias!*

Al Dr. Guillermo Penieres

*Por ser mas que un profesor un gran amigo que siempre me tendió la mano y
me dio un buen consejo
¡Muchas Gracias!*

A mi Amigo Ivan

*Por ser quien siempre me recordó lo que vale un amigo, por esos buenos y
grandes momentos que hemos pasado en el labo.
¡Gracias amigo!*

A mis compañeros del Laboratorio de Química Inorgánica 4

Hiram, Raúl, Ismael, Miriam, Alma, Zulema, Robert, Eugenia, Alicia y Gloria

Al M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

*Por contribuir en gran parte a mi formación como maestro
¡Muchas Gracias!*

Al Dr. Rene Gutierrez y al Dr. Pankaj Sharma

Por todos los buenos consejos

Al H. Jurado

Por todas las buenas observaciones a este trabajo

A mis compañeros de la Maestría

Angel, Anibal, Luisa, Raúl, David y Adjaci

A la UNAM, Facultad de Química e Instituto de Química

Por seguir siendo mi casa

*A todas esas persona que contribuyeron de alguna forma a la realización de
este trabajo*

Dedicatorias

A mis Padres

*Por su valor, su cariño y por apoyarme en todo momento a seguir adelante
para alcanzar esta meta*

A mis Hermanos

*Adela, Rosa, Concha, Isabel, Carlos, Angel, Mary y Santiago
Por sus expresiones de aliento, por esos grandes momentos de nuestra vida
y sobre todo por que nos queremos mucho*

A mis Amigos Gilberto y Mario

Por que a pesar de estar lejos, siempre estamos juntos

A Lorena

*Por que eres mi razón de ser, la gran motivación que tengo para seguir
creciendo y sencillamente por que ¡Te Amo!*

A mi Amigo Pedro†

*Por que compartimos gran momentos, donde quiera que estes siempre te
recordare
¡Adios Amigo ¡*

Í N D I C E

| | | |
|---|--------------|----|
| | CAPÍTULO I | |
| INTRODUCCIÓN | | 2 |
| | CAPÍTULO II | |
| OBJETIVOS | | 5 |
| | CAPÍTULO III | |
| GENERALIDADES | | 7 |
| III.1 HIDRAZONAS Y DERIVADOS | | 7 |
| III.1.1 PREPARACIÓN DE HIDRAZONAS <i>N,N</i>-SUSTITUIDAS A PARTIR DE ALDEHÍDOS Y CETONAS | | 8 |
| III.1.2 PREPARACIÓN DE HIDRAZONAS A PARTIR DE SALES DE DIAZONIO Y METILENOS ACTIVADOS | | 9 |
| III.2 REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN (ORTOPALADACIÓN) | | 11 |
| III.2.1 REACCIÓN DE ORTOPALADACIÓN CON LIGANTES QUE POSEEN NITRÓGENO | | 12 |
| | CAPÍTULO IV | |
| PARTE EXPERIMENTAL | | 19 |
| IV.1 MATERIAL Y EQUIPO | | 19 |
| IV.2 PREPARACIÓN DE BIS-<i>N,N</i>-DIFENILHIDRAZONAS DE COMPUESTOS 1,2-DICARBONÍlicos | | 20 |
| IV.3 REACCIÓN DE ORTOPALADACIÓN | | 24 |

| | | |
|---------------------------------------|---------------|----|
| | CAPÍTULO V | |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | 29 |
| V.1 SÍNTESIS DE LIGANTES | | 29 |
| V.2 REACCIÓN DE ORTOPALADACIÓN | | 35 |
| | CAPÍTULO VI | |
| CONCLUSIONES | | 53 |
| | CAPÍTULO VII | |
| PERSPECTIVAS | | 56 |
| | CAPÍTULO VIII | |
| BIBLIOGRAFÍA | | 59 |
| APÉNDICE ESPECTROSCÓPICO | | 63 |
| APÉNDICE CRISTALOGRAFICO | | 77 |

Introducción

INTRODUCCIÓN

El paladio, con número atómico 46, se encuentra después del rutenio y el rodio en la segunda tríada del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. La forma más común de encontrar al paladio es en su estado de oxidación II; sin embargo, existen varios complejos en los que han sido estabilizados los estados cerovalente, univalente, tetravalente y pentavalente.

El paladio en su estado de oxidación 2^+ puede formar complejos muy estables con una gran cantidad de ligantes que poseen grupos donadores, tales como azufre, fósforo, oxígeno y nitrógeno.

Los complejos divalentes han tenido una gran importancia y actualmente tienen un gran número de aplicaciones, en la síntesis orgánica e inorgánica. Se utilizan como sintones en la síntesis orgánica e inorgánica, como catalizadores o precursores de nuevos compuestos.

Un ejemplo de esto es la reacción de Heck,¹ la cual es importante para la formación de enlaces C-C, en esta reacción se ejemplifica la aplicación que tienen los complejos de paladio en la síntesis orgánica al ser utilizados como catalizadores en un sin número de reacciones. Sin duda alguna, existe una gran cantidad de ejemplos en los que la utilización de complejos de paladio se ve reflejada. Recientemente, la aplicación de complejos de paladio ha quedado de manifiesto en la síntesis de polímeros y copolímeros,^{2,3} en reacciones estereo y regioselectivas (síntesis asimétrica),⁴ así como en el tratamiento de células cancerígenas⁵ y otras aplicaciones biológicas.⁶

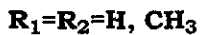
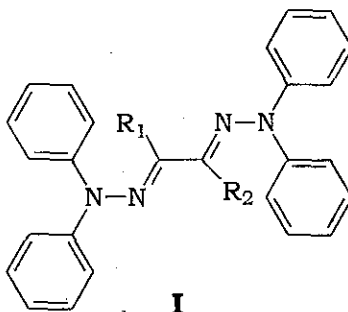
Resultados directamente involucrados al trabajo que aquí se presenta, son las reacciones de ciclometalación, término introducido por Triofimenko en 1973,⁷ pero descubiertas por A. Cope en 1965,⁸ en dichas reacciones un ligante que posee un grupo donador experimenta una metalación intramolecular con la formación de un anillo que contiene un enlace σ C-M. Esta clase de reacciones han sido estudiadas en su mayoría con ligantes que contienen al nitrógeno como grupo donador; algunos de estos ligantes han sido iminas,⁹ aminas,^{10a} hidrazonas,^{10b} y fenilhidrazonas.¹¹

Por lo expuesto anteriormente resulta de gran interés estudiar la formación de nuevos complejos de paladio. En este trabajo se realizó el estudio de la reacción de ortopaladación de Bis-*N,N*-difenilhidrazonas derivadas de compuestos 1,2-dicarbonílicos empleando como fuente de Paladio PdCl₂, con el objetivo de sintetizar nuevos ortopaladatos. Y dadas las características estructurales de los ligantes utilizados, evaluar si en dicha reacción se origina la formación de complejos monomérico o diméricos.

Objetivos

OBJETIVOS**Objetivo General**

1. Evaluar la reacción de ortopaladación con los ligantes del tipo **I** utilizando PdCl_2 como fuente de paladio, estableciendo si en dicha reacción la formación de los complejos origina monómeros o dímeros.

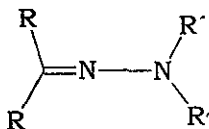
**Objetivos Particulares**

1. Sintetizar Bis-*N,N*-difenilhidrazonas del tipo **I** a partir de compuestos 1, 2-dicarbonílicos.
2. Caracterizar los compuestos obtenidos utilizando espectroscopia de infrarrojo, RMN ^1H , RMN ^{13}C , espectrometría de masas y cuando sea posible por difracción de rayos X de mono cristal.

Generalidades

GENERALIDADES**III.1. Hidrazonas y derivados**

Las hidrazonas son derivados nitrogenados de grupos carbonílicos y son muy importantes para la caracterización de éstos últimos. Las hidrazonas cuya estructura general se muestra en el esquema 1, contienen un doble enlace carbono nitrógeno, que resulta de la eliminación de una molécula de agua en la condensación de aldehídos o cetonas con hidrazina o derivados de ella.



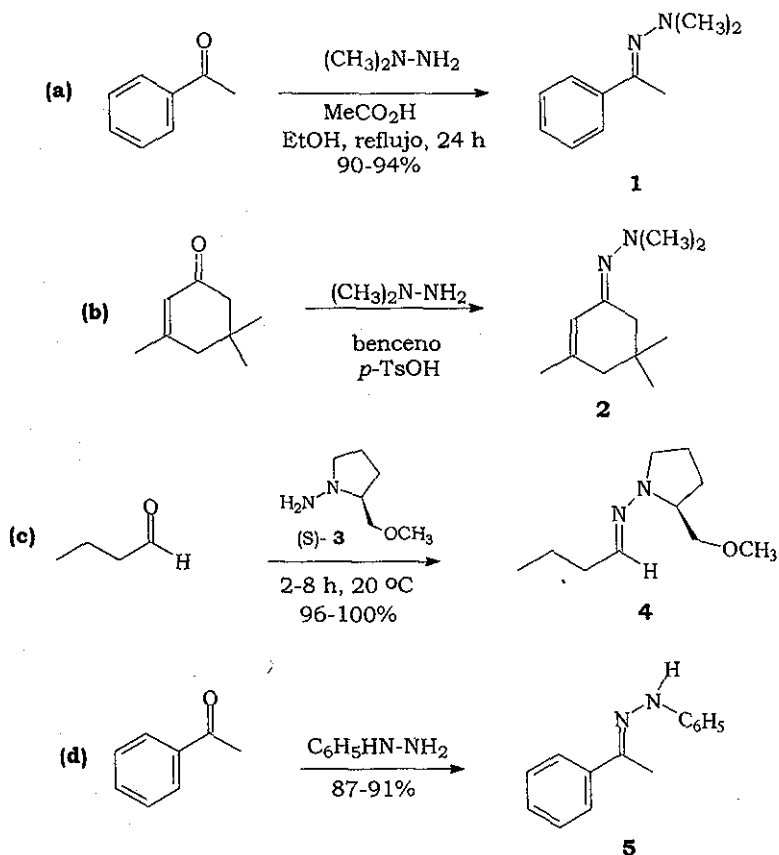
R=R' = Alquilo o Arilo

Esquema 1

Las hidrazonas pueden prepararse por una condensación simple entre la hidrazina y un aldehído o cetona, o bien, en un caso muy particular para fenilhidrazonas, por reacciones de acoplamiento entre sales de diazonio y un metileno activado.

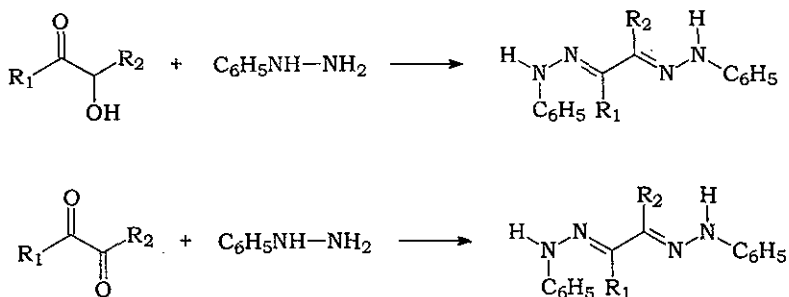
III.1.1 Preparación de hidrazonas *N,N*-sustituidas a partir de aldehídos y cetonas

La formación de hidrazonas *N,N*-sustituidas a partir de aldehídos y cetonas es generalmente una reacción sencilla. 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 de un calentamiento o bien una catálisis ácida. La formación de dimetilhidrazonas (**a** y **b**), hidrazonas quirales (**c**) y de difenilhidrazonas (**d**) son un ejemplo típico de este procedimiento¹¹⁻¹⁵ (Esquema 2).



Esquema 2

Por otro lado, cuando α -hidroxi aldehídos, α -hidroxi cetonas y compuestos α -dicarbonílicos reaccionan con 2 moles de fenilhidrazina, se generan bis-fenilhidrazonas llamadas también osazonas,¹⁶ en las cuales dos átomos de carbono adyacentes tiene un doble enlace carbono-nitrógeno (Esquema 3).



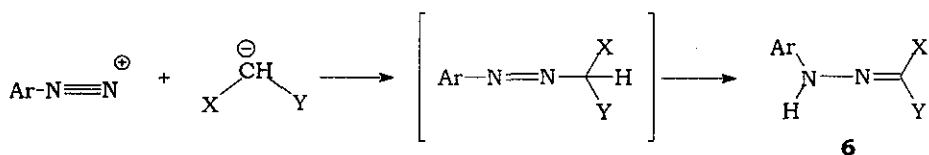
R₁, R₂= alquilo, arilo o hidrógeno

Esquema 3

Es importante saber que las osazonas son particularmente más importantes en la química de carbohidratos.

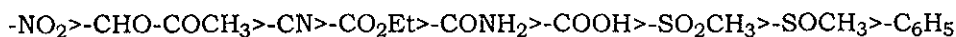
III.1.2 Preparación de hidrazonas a partir de sales de diazonio y metilenos activados

Los compuestos alifáticos que contienen un grupo metileno activado se acoplan con sales de diazonio para formar arilhidrazonas.^{17,18} La reacción es generada por un ataque nucleofílico de un carbanión derivado del grupo metileno sobre la sal de diazonio, para formar un azocompuesto inestable, el cual espontáneamente se tautomeriza conduciendo a la hidrazona (Esquema 4).



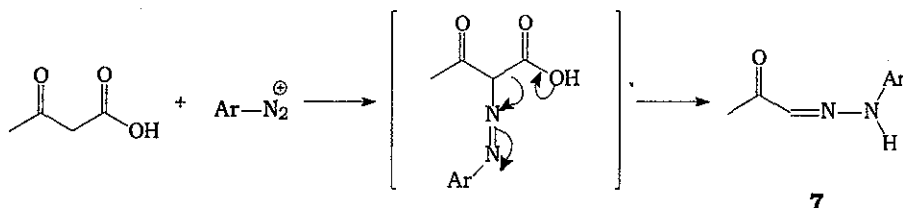
Esquema 4

La reacción se lleva a cabo usualmente en una solución buffer de acetato de sodio/ácido acético. Hüning y Boes^{19,20} definen el efecto del grupo sustituyente (X e Y) sobre la reactividad en la reacción de acoplamiento en orden decreciente:



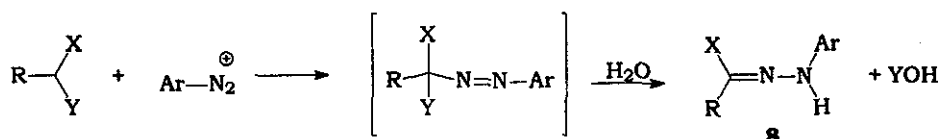
Otro tipo de grupos activadores suelen ser las sales terciarias y cuaternarias de sulfonio y piridonio, respectivamente y algunos residuos de heterociclos tales como 2-piridilo y 2-quinolilo.

Cuando uno de los grupos activadores es un carboxilo, la reacción de acoplamiento es acompañada por una descarboxilación. (Esquema 5).



Esquema 5

Mientras que cuando el metileno tiene dos grupos activadores débiles, se forma un azocompuesto inestable, el cual es transformado a la arilhidrazona por hidrólisis de uno de los dos grupos atractores de electrones (Esquema 6).

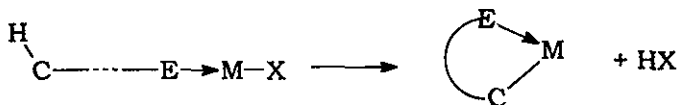


Esquema 6

La reacción es conocida como reacción de Japp-Klingemann,^{10, 21,22} los grupos que usualmente experimentan dicha reacción son: grupos carboxilo, acilo y alcoxicarbonilo.

III.2. Reacciones de Ciclometalación (ortopaladación)

El término ciclometalación introducido por Triofimenko⁷ 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 σ C-M (Esquema 7).



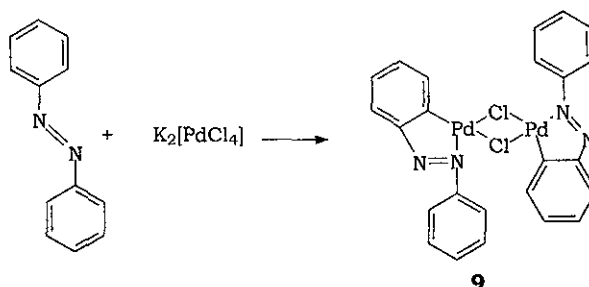
Ciclometalación. E=grupo donador, M=metal de transición
X=grupo saliente

Esquema 7

Aunque la reacción más representativa involucra a un anillo aromático (fenilo) y el nitrógeno como grupo donador, un número significativo de reacciones que involucran la formación de este tipo de complejos, suelen llevarse a cabo también con otra clase de compuestos y grupos donadores diferentes a nitrógeno como pueden ser fósforo y azufre.

III.2.1 Reacción de ortopaladación con ligantes que poseen Nitrógeno

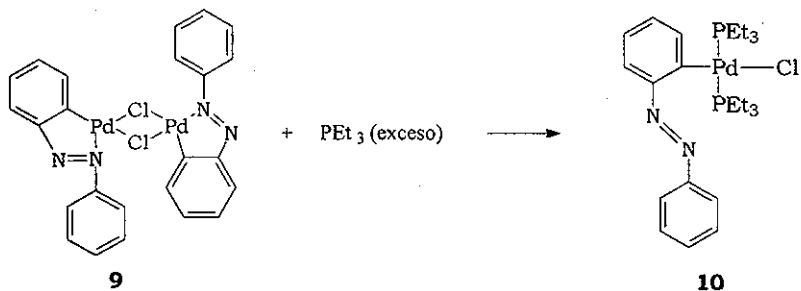
A. C Cope⁸ en 1965 descubrió la reacción de ciclometalación, haciendo reaccionar el azobenceno con $K_2[PdCl_4]$ generando un metalociclo, llamado también ortopaladato (Esquema 8).



Esquema 8

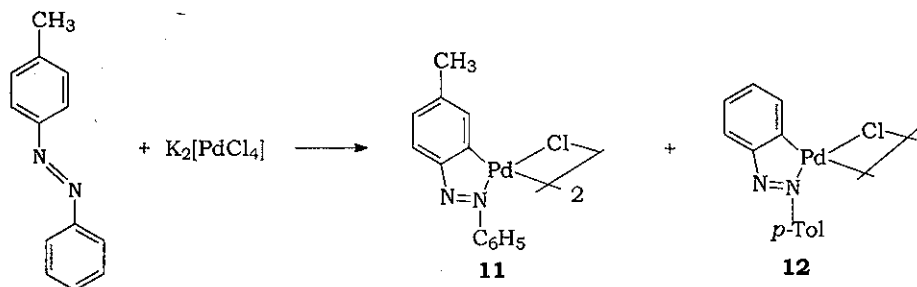
A partir de este informe se han publicado infinidad de trabajos en los cuales se describe la preparación y caracterización de esta clase de compuestos.⁹

La reacción de ortopaladación fue establecida al llevarse a cabo una reacción de intercambio de ligante, por medio de una fosfina^{23,24} (Esquema 9).



Esquema 9

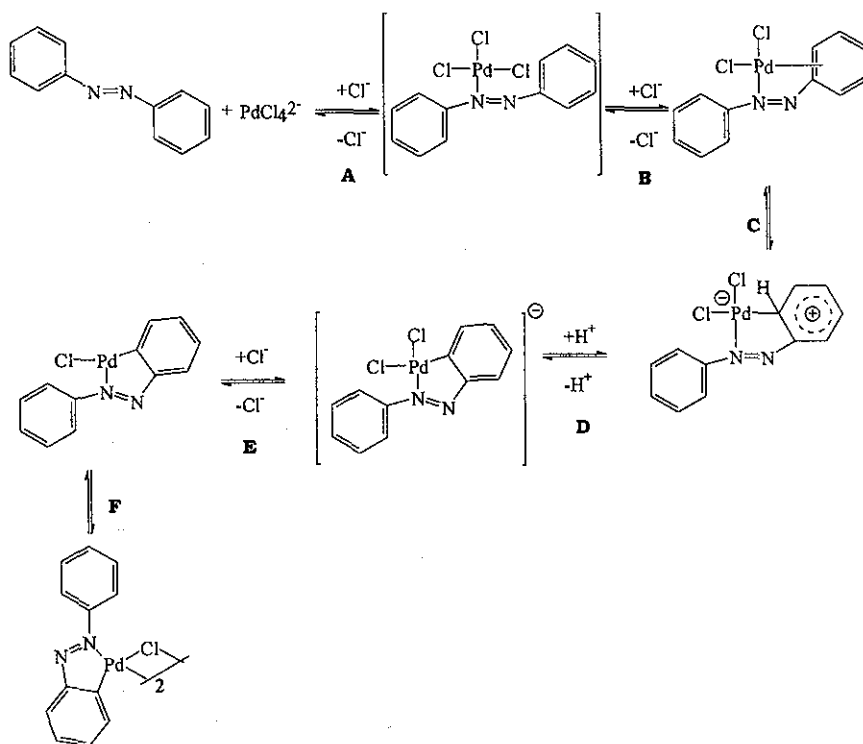
Resultados similares se obtienen con azobencenos sustituidos, como benzilaminas, 2-Fenilpiridina, quinolina y algunos otros análogos. Los resultados muestran que la ortopaladación ocurre cuando el nitrógeno se encuentra en la posición bencílica, y se favorece la formación de un anillo de cinco miembros. Este comportamiento sugiere que el mecanismo involucra un ataque del anillo aromático hacia el paladio y por influencia del efecto electrónico de los sustituyentes, el ataque se lleva a cabo en la posición 2 del anillo; por ejemplo, la ortopaladación del *p*-tolilazobenceno produce 3:1 de los compuestos **11** y **12**, respectivamente²⁵ como se indica en el esquema 10.



Esquema 10

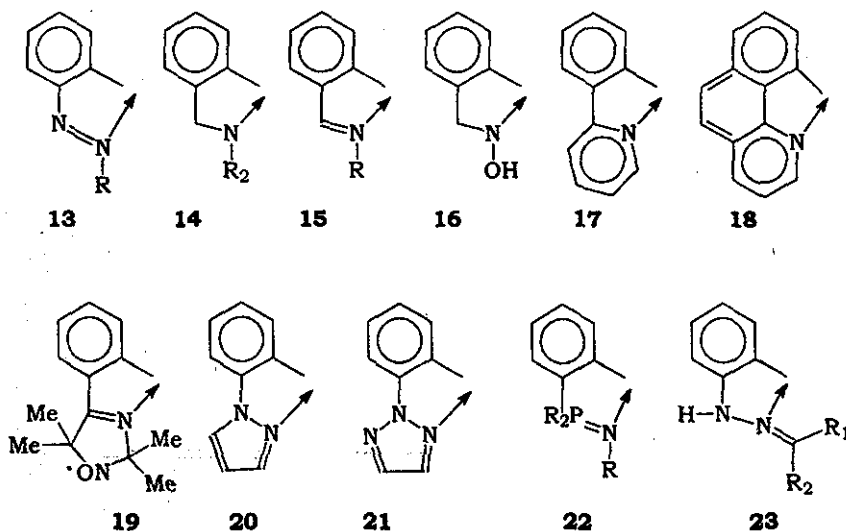
Parshall²⁶ describe el mecanismo de la ortopaladación del azobenceno (Esquema 11), que involucra la formación de HCl, frecuentemente esta reacción se lleva a cabo más rápido en la presencia de una base débil como acetato de sodio. Los pasos A y B del mecanismo muestran un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno sobre el átomo de paladio, seguida de la formación del complejo π -areno entre el paladio y el anillo aromático.

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.

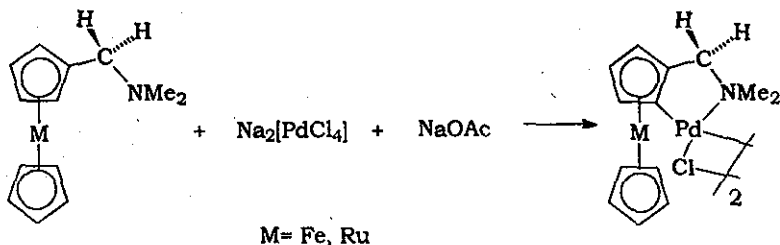


Esquema 11

El tipo de ligantes que sufren ortopaladación no incluye solamente a azobencenos **13**, sino también otras especies tales como, benzilaminas **14**, benzilidenaminas **15**, oximas **16**, 2-fenilpiridinas **17** o benzo[h]quinolinas **18**,²⁹⁻⁴³ radicales nitroxilo de imidazolina **19**,⁴⁴ *N*-arilpirazoles **20**,⁴⁵ 2-aril-1,2,3-triazoles **21**,^{46, 47} imidas de arilfosfinas **22**,⁴⁸ e hidrazonas **23**.¹⁰⁻¹²

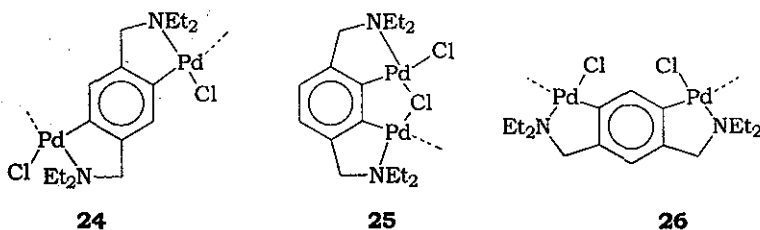


La ortopaladación puede ocurrir también en metalocenos que contengan sustituyentes sobre el anillo del ciclopentadienilo capaces de llevar a cabo dicha reacción; por ejemplo, el dimetilaminometilferroceno o rutenoceno,⁴⁹⁻⁵¹ dimetilamino ferroceno,^{52,53} 2-piridilferroceno o la acetilhidrazona del acetilferroceno⁵⁴ (Esquema 12).



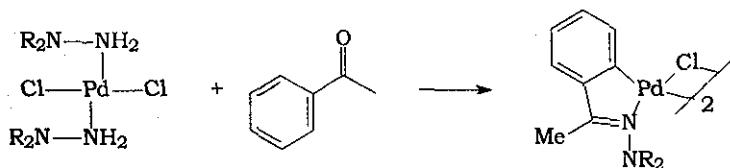
Esquema 12

Por otro lado, si se utiliza un compuesto apropiado tal como la *N,N,N',N'*-tetraalquilxilen- α,α' -diamina, se origina una doble ortopaladación, los compuestos **24**, **25** y **26** son un ejemplo de este tipo de comportamiento^{55,7} (Esquema 13).



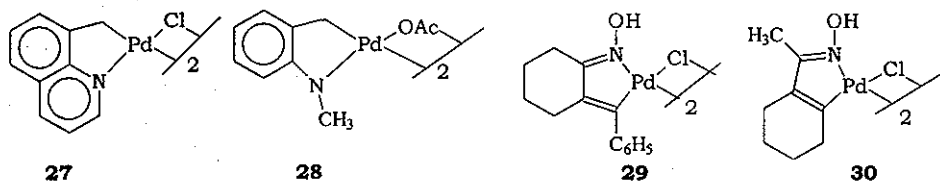
Esquema 13

Una ruta alterna para la preparación de ortopaladatos es hacer la reacción de condensación de acetofenona con hidrazinas coordinadas al paladio⁵⁶⁻⁵⁸ (Esquema 14).



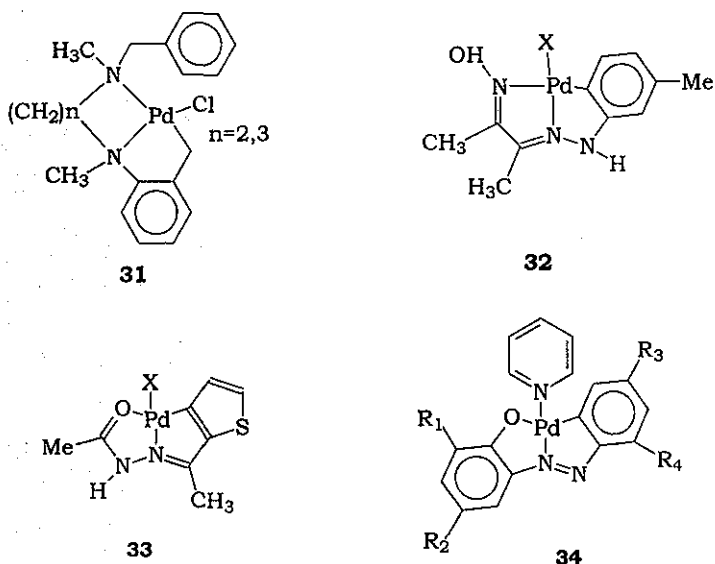
Esquema 14

Con ligantes apropiados, la paladación de carbonos no aromáticos puede llevarse a cabo, los complejos **27**,⁵⁹ **28**,⁶⁰ **29** y **30**,⁶¹ son ejemplos de este tipo de reacciones (Esquema 15). Cabe mencionar que la reacción es más frecuente cuando el átomo donador es diferente a nitrógeno.



Esquema 15

Algunos complejos interesantes, en los cuales el ligante tiene un sustituyente capaz de coordinarse al paladio, han sido reportados. En este caso, el producto es mononuclear con tres posiciones bloqueadas en el paladio y un halogenuro o ligante neutro en la cuarta posición; ejemplos de esta clase de reacciones son los complejos **31**,⁶² **32**,⁶³ **33**,⁵⁴ **34**,⁶⁴ y complejos similares,⁶⁵ en **33** como es de esperarse, la reacción involucra la metalación de un grupo tiofeno, debido a que este último es un compuesto aromático (Esquema 16).



Esquema 16

Parte Experimental

PARTE EXPERIMENTAL**IV.1. Material y equipo**

Los compuestos grado reactivo 1,2-dicarbonílicos empleados, así como la *N,N*-Difenilhidrazina y el cloruro de Paladio fueron, marca Aldrich, Merck-Schuchardt y STREM Chemicals, respectivamente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75 MHz) se realizaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE+300, utilizando como disolvente cloroformo deuterado y como referencia interna tetrametilsilano.

Los espectros de infrarrojo se efectuaron en un espectrómetro FT-IR NICOLET MAGNA 750, usando la técnica de disolución. La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOLJMS-AX505, utilizando las técnicas de impacto electrónico y FAB⁺.

La difracción de rayos X de monocristal se realizó con un aparato Siemens P₄/Pc, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)=0.71073 \text{ \AA}$ con monocromador de grafito $\omega/2\theta$ en el intervalo $\lambda < \theta < 25^\circ$, se realizaron correcciones por efecto de polarización y Lorentz. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y los átomos diferentes de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente por mínimos cuadrados (SHEXL-97). Todos los datos del cristal se encuentran en el apéndice cristalográfico.

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.

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

IV.2. Preparación de bis-*N,N*-difenilhidrazonas derivadas de compuestos 1,2-dicarbonílicos (compuestos Ia, Ib y Ic)

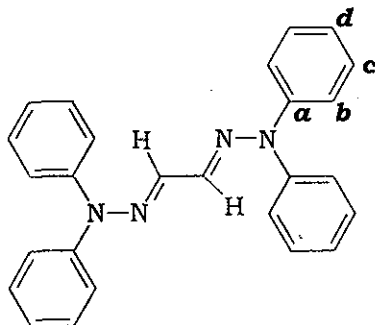
Método general:

En un matraz de bola se disuelve 1 equivalente del compuesto 1,2-dicarbonílico en 50 mL de etanol; posteriormente se adicionan 2 equivalentes de *N,N*-difenilhidrazina previamente disuelta en etanol (20 mL aprox.), la mezcla se deja en agitación durante 24 h.

El precipitado que se forma se filtra y se recristaliza con un mezcla de disolventes acetona/ etanol.

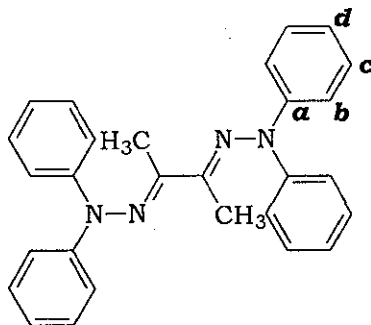
Los compuestos se caracterizan por espectroscopía de IR, RMN ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas.

Compuesto Ia
bis-N,N-difenilhidrazona del Glioxal.



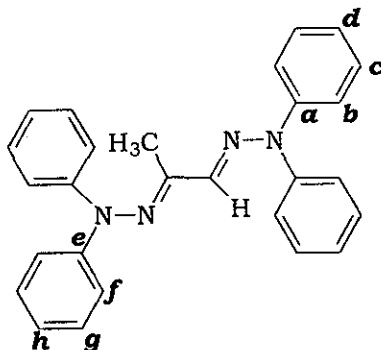
| | |
|---|---|
| Fórmula Molecular: | C ₂₆ H ₂₂ N ₄ . |
| Peso Molecular: | 390 g/mol. |
| Punto de fusión: | 207°C. |
| Infrarrojo (CHCl ₃) cm ⁻¹ : | 1590 (C=N), 1494 (C=C aromático). |
| E. M. (i.e) m/z (% a.r.): | 390 [M ⁺ , (100)], 222 [M ⁺ -N(C ₆ H ₅) ₂ , (10)], 168 [M ⁺ -(C ₁₄ H ₁₁ N ₃), (32)]. |
| RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) ppm: | 7.08 (8H, dd, J=7.68, J=1.65 Hz, H-b), 7.13(2H, s, HC=N), 7.15 (4H, t, J=7.68 Hz, H-d), 7.36 (8H, td, J=7.68, J=1.65 Hz, H-c). |
| RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) ppm: | 122.5 (C-b), 124.7 (C-d), 129.8 (C-c), 136.4 (HC=N), 143.4 (C-a). |

Compuesto Ib
 bis-N,N-difenilhidrazona de la 2,3-Butadiona



| | |
|---|---|
| Fórmula Molecular: | C ₂₈ H ₂₆ N ₄ |
| Peso Molecular: | 418 g/mol |
| Punto de fusión: | 190.5 °C |
| Infrarrojo (CHCl ₃) cm ⁻¹ : | 1590 (C=N), 1488 (C=C aromático). |
| E. M. (i.e) m/z (% a.r.): | 418 [M ⁺ , (100)], 390 [M ⁺ -C ₂ H ₄ (5)], 250 [M ⁺ - N(C ₆ H ₅) ₂ , (65)], 168 [M ⁺ -(C ₁₆ H ₁₆ N ₃), (90)]. |
| RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) ppm: | 1.96 (6H, CH₃), 7.06-7.10 (12H, m, H-b , H-d), 7.31(8H, td, J=7.71, J=1.35, Hz, H-c). |
| RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) ppm: | 16.6 (CH₃), 121.9 (C-b), 123.6 (C-d), 129.1 (C-c), 148.1 (C-a), 162.9 (CH₃C=N). |

Compuesto Ic
 bis-*N,N*-difenilhidrazona del Metilglioxal.



| | |
|---|--|
| Fórmula Molecular: | C ₂₇ H ₂₄ N ₄ . |
| Peso Molecular: | 404 g/mol. |
| Punto de fusión: | 186.5 °C. |
| Infrarrojo (CHCl ₃) cm ⁻¹ : | 1590 (C=N), 1490 (C=C aromático). |
| E. M. (i.e) m/z (% a.r.): | 404 [M ⁺ , (100)], 236 [M ⁺ -N(C ₆ H ₅) ₂ , (12)], 168 [M ⁺ - (C ₁₅ H ₁₄ N ₃), (68)] |
| RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) ppm: | 1.99 (3H, s, CH₃), 7.02-7.07 (6H, m, H-b , H-d), 7.11-7.19(7H, m, H-f , H-h , HC=N), 7.28 (4H, td, J=7.70, J=1.65 Hz, H-c), 7.40(4H, td, J=7.70, J=1.65 Hz, H-g). |
| RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) ppm: | 15.6 (CH₃), 121.9 (C-f), 122.4(C-b), 123.4 (C-h), 125.1 (C-d), 129.1 (C-b), 130.0 (C-c , C-g), 136.6 (HC=N), 143.1 (C-a), 148.2 (C-e), 163.5 (CH₃C=N). |

IV.3. Reacción de ortopaladación.*Metodología General:*

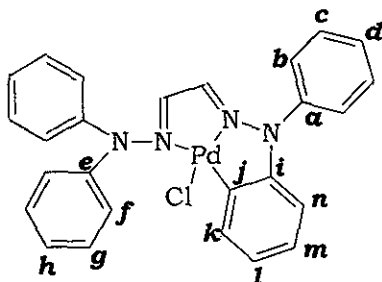
En un matraz de bola se adiciona 1 equivalente de la hidrazona correspondiente en 40 mL de etanol; posteriormente se agregan 2 equivalentes de PdCl₂. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 72 h.

El precipitado que se obtiene se filtra y se purifica mediante una cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y una mezcla de Hexano/CH₂Cl₂ 50/50, como eluyente.

Los productos son caracterizados por espectroscopia de IR, RMN ¹H y ¹³C, espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Compuesto IIa.

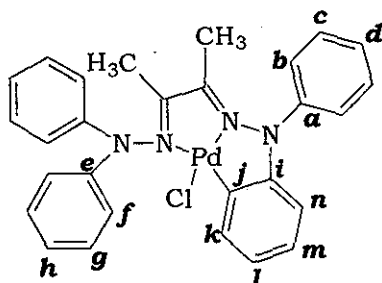
1-Difenilamino-10-cloro-5-fenil-1,3,2-diazapaladolo[1,2-b]-1,2,3-benzodiazapaladol.



| | |
|---|--|
| Fórmula Molecular: | $C_{26}H_{21}N_4PdCl$. |
| Peso Molecular: | 530.5 g/mol. |
| Punto de fusión: | 202 °C _{des.} |
| Infrarrojo (CHCl ₃) cm ⁻¹ | 1593 (C=N), 1488 (C=C aromático). |
| E. M. (FAB ⁺) m/z(% a.r.): | 530 [M ⁺ , (1)], ⁺ 495[M ⁺ -Cl, (3)]. |
| RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) ppm: | 5.79(1H, dd J=7.16 Hz, H-k), 6.63(1H, td, J=7.14, H-l), 6.77 (1H, td, J=7.14 Hz, H-m), 7.16-7.63(18H, m, H-n , H-b , H-c , H-d , H-f , H-g , H-h , Hc=N). |
| RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) ppm: | 110.5 (C-k), 125.3 (C-h), 125.5 (C-m), 126.6 (Hc=N), 129.0 (C-g , C-c), 129.7 (C-b , C-d), 130.6 (C-l), 131.2 (C-n), 143.0 (C-f). |

Compuesto IIb.

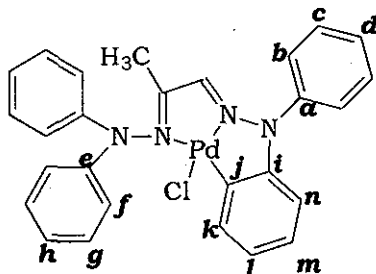
1-Difenilamino-10-cloro-5-fenil-2,3-dimetil-1,3,2-diazapaladolo[1,2-b]-
1,2,3-benzodiazapaladol



| | |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula Molecular: | $C_{28}H_{25}N_4PdCl$. |
| Peso Molecular: | 558.5 g/mol. |
| Punto de fusión: | 256 °C. |
| Infrarrojo ($CHCl_3$) cm^{-1} | 1595 (C=N), 1488(C=C aromáticos). |
| E. M. (FAB ⁺) m/z (%) | 523 [$M^+ - Cl$, (2)]. |
| RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) ppm: | 1.65 (3H, s, CH₃), 2.01 (3H, s, CH₃), 6.11 (1H, dd, J=7.68, J=1.65 Hz, H-k), 6.67 (1H, td, J=7.68, J=1.65 Hz, H-l), 6.75 (1H, td, J=7.68, J=1.65 Hz, H-m), 7.18 (2H, t, J=7.14 Hz, H-h), 7.26 (6H, d, H-f), 7.40 (6H, t, J=7.68 Hz, H-g , H-c), 7.46 (1H, dd, J=7.68, J=1.65 Hz, H-n), 7.48-7.52 (3H, m, H-b , H-d). |
| RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) ppm: | 18.8 (CH₃), 112.6 (C-k), 122.4 (C-f), 122.7 (C-l), 125.0 (C-h), 125.5 (C-m), 128.1 (C-c), 129.5 (C-g), 130.3 (C-b , C-d), 136.1 (C-i), 146.0 (C-n), 148.9 (C-j), 159.1 (C-a , C-e), 174.4 (CH₃C=N). |

Compuesto IIc.

1-Difenilamino-10-cloro-5-fenil-2-metil-1,3,2-diazapaladolo[1,2-b]-
1,2,3-benzodiazapaladol.



Fórmula Molecular: $C_{27}H_{23}N_4PdCl$.

Peso Molecular: 544.5 g/mol.

Punto de fusión: 190.5 °C.

Infrarrojo ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1592 (C=N), 1487 (C=C aromáticos).

E. M. (FAB⁺) m/z (%): 544 [M^+ , (0.5)], 509 [$M^+ - Cl$, (2)]

RMN ¹H (300 MHz, $CDCl_3$) ppm: 1.90 (3H, s, **CH₃**), 5.81 (1H, dd, J=7.71, J=1.65 Hz, **H-k**), 6.34(1H, s, **HC=N**), 6.68(1H, td, J=7.71, J=1.65, Hz, **H-l**), 6.75 (1H, td, J=7.71, J=1.65 Hz, **H-m**), 7.15 (2H, t, J=7.14 Hz, **H-h**), 7.24 (4H, d, J=7.14 Hz, **H-f**), 7.36 (6H, m, **H-g**, **H-c**), 7.46 (1H, dd, J=7.71, J=1.65 Hz, **H-n**), 7.64 (3H, m, **H-b**, **H-d**).

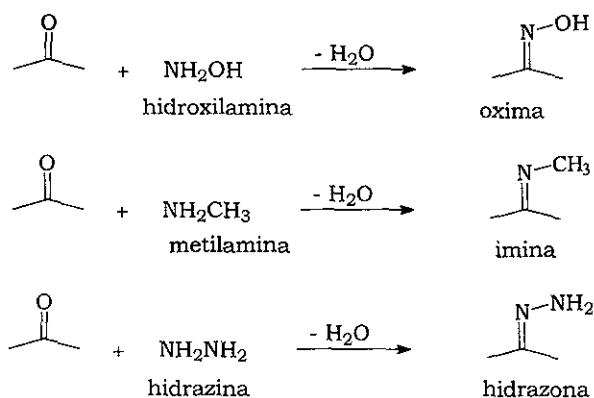
RMN ¹³C (75 MHz, $CDCl_3$) ppm: 18.6 (**CH₃**), 111.3 (**C-k**), 122.2 (**C-f**), 122.8 (**C-l**), 124.7 (**C-h**), 125.5 (**C-m**), 128.4 (**HC=N**) 129.4 (**C-g**, **C-c**), 131.4 (**C-b**, **C-d**), 135.2 (**C-i**), 136.2 (**C-n**), 146.1 (**C-j**), 156.3 (**C-a**, **C-e**), 172.2 (**CH₃C=N**).

Resultados y Discusión

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

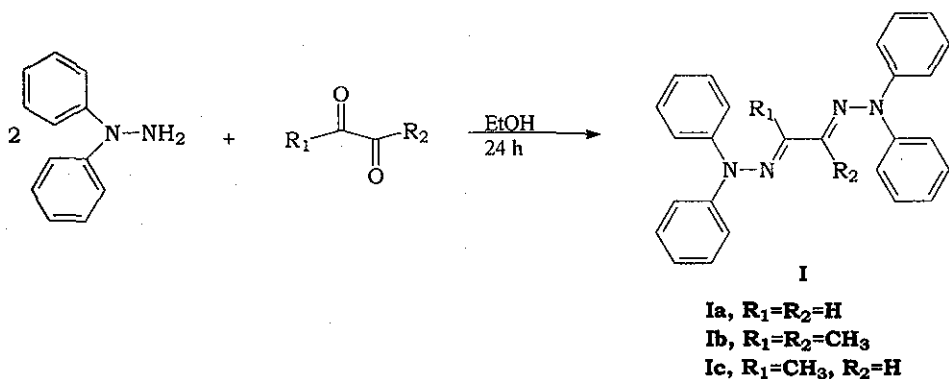
V.1 Síntesis de ligantes

Cuando la hidroxilamina, metilamina e hidrazina se adicionan al grupo carbonilo de aldehídos y cetonas forman los grupos funcionales oxima, imina e hidrazona respectivamente (esquema 17), este 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 17

Utilizando esta metodología, se llevo a cabo la síntesis de las Bis-*N,N*-difenilhidrazonas **Ia**, **Ib**, y **Ic** por medio de la reacción de condensación entre la *N,N*-difenilhidrazina y los correspondientes compuestos 1,2-dicarbonílicos, (Esquema 18). Obteniéndose en todos los casos compuestos sólidos. En la tabla 1 se resumen sus características físicas.



Esquema 18

Tabla 1. Características físicas de las bis-*N,N*-difenilhidrazonas

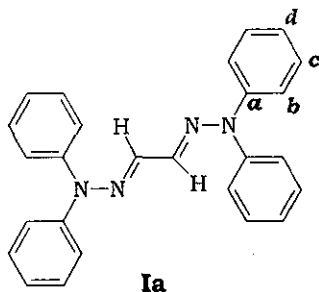
| Compuestos | Color | Punto de fusión °C | Rendimiento % |
|------------|----------|-----------------------|------------------|
| Ia | blanco | 207.5 | 53 |
| Ib | amarillo | 190 | 35 |
| Ic | amarillo | 186 | 85 |

Las bis-*N,N*-difenilhidrazonas fueron caracterizadas utilizando espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo, RMN de ¹H y ¹³C (Tablas 2 y 3).

En los espectros de masas (fig. 1-3, ver apéndice) realizados por la técnica de impacto electrónico para los compuestos **Ia**, **Ib** y **Ic**, se observan iones en *m/z* 390, *m/z* 418, *m/z* 404 y *m/z* 432 con un 100% de abundancia relativa correspondientes a los pesos moleculares y picos base de los compuestos.

Los espectros de infrarrojo de **Ia**, **Ib** y **Ic** (Fig. 4-6, ver apéndice), muestran bandas características para un anillo aromático, en 3068.2 cm^{-1} aparece la tensión debida al enlace $\text{H-C}_{\text{aromático}}$ y entre 1488 y 1494 cm^{-1} la banda debida a la vibración del doble enlace $\text{C=C}_{\text{aromático}}$. En la region de 1590 cm^{-1} se observa una banda intensa que corresponde a la vibración del enlace C=N .

El espectro de RMN ^1H (Fig. 7, ver apéndice) del compuesto **Ia** muestra señales para la mitad de la molécula debido a que la molécula posee un eje de simetría C_2 . En 7.08 ppm se centra una señal doble de dobles (dd) con $J=7.68$, $J=1.65\text{ Hz}$, que integra para 8 hidrógenos y que corresponde a los hidrógenos H-**b**, en 7.13 ppm aparece una señal simple que integra para 2 hidrógenos y que se asignó a los hidrógenos imínicos HC=N , la señal doble (d) que aparece en 7.15 ppm con $J=7.68\text{ Hz}$ integra para 8 hidrógenos y se asigna a los protones H-**d**. Por último se aprecia una señal triple de dobles (td) en 7.36 ppm con $J=7.68$, $J=1.65\text{ Hz}$ que corresponde a los H-**c**.



En el espectro de RMN ^{13}C (Fig. 8, ver apéndice) de este compuesto, se observa una señal en 122.5 ppm que se asignó al C-**b**, una señal en 124.7 ppm que corresponde al C-**d**, en 129.8 ppm se muestra una señal que se debe al C-**c**, la señal del carbono imínico HC=N aparece en 136.4 ppm . La señal del C-**a**, se logró asignar por medio de la comparación entre

el espectro de RMN¹³C (ver espectro) y un espectro tipo DEPT (Fig. 9) y se ubica en 143.4 ppm.

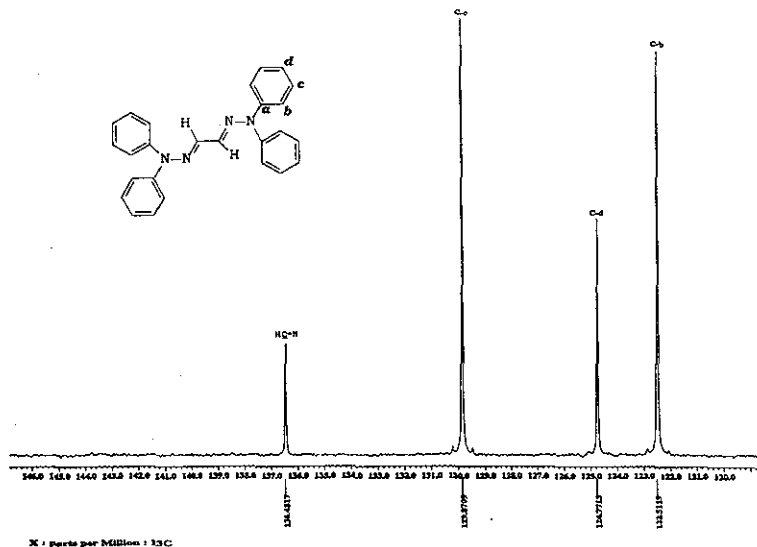
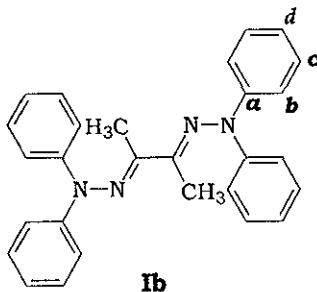


Figura 9. Espectro de RMN ¹³C tipo DEPT (CDCl₃) para el compuesto **Ia**.

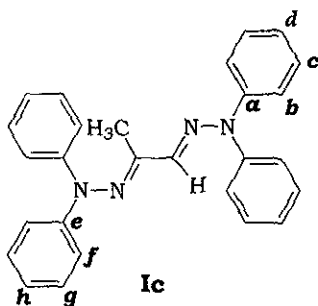
En el espectro de RMN ¹H (Fig. 10, ver apéndice) para **Ib**, se observa una señal simple en 1.96 ppm que integra para 6 hidrógenos y que corresponde a los grupos metilo, en la zona aromática se encuentran una señal múltiple que integra para 12 hidrógenos entre 7.06-7.10 ppm y que pertenece a los hidrógenos H-**b** y H-**d**; en 7.31 ppm se aparece una señal triple de dobles con J=7.71, J=1.65 Hz que integra para 8 hidrógenos asignada a los protones H-**c**.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro de RMN ^{13}C (Fig. 11, ver apéndice) para **Ib** muestra la señal en 16.6 ppm correspondiente a los grupos metilo, en 121.9, 123.6, 129.1 y 148.1 ppm se observan las señales de los carbonos C-*b*, C-*d*, C-*c* y C-*a* respectivamente y en 160.7 ppm la señal correspondiente al carbono imínico $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$.

La asignación de las señales del espectro del RMN ^1H (Fig. 12, ver apéndice) para el compuesto **Ic** se realizó mediante una comparación de los espectros de resonancia de los compuestos **Ia** y **Ib**. De esta forma se observa en 1.99 ppm una señal simple que integra para 3 hidrógenos, y que pertenece al grupo metilo, en la región aromática se encuentran señales diferentes para los grupos fenilo debido a que la molécula no presenta simetría. En 7.02-7.07 ppm se presenta un señal múltiple que integra para 6 hidrógenos, la cual fue asignada a los H-*f* y H-*h*, en 7.11-7.19 ppm se aprecia otra señal múltiple que integra para 7 hidrógenos en la que se encuentran las señales correspondientes a los H-*b* y H-*d* y el hidrógeno imínico ($\text{HC}=\text{N}$); finalmente, dos señales triples de dobles que se centran en 7.28 y 7.40 ppm respectivamente con $J=7.7$, $J=1.65$ Hz que integran para 4 hidrógenos cada una y que corresponden a los H-*g* y H-*c*.



El espectro de RMN ^{13}C (Fig. 13, ver apéndice) de **Ic** presenta una señal en 15.6 ppm que corresponde al carbono del grupo metilo, dos señales en 121.8 y 122.4 ppm se asignan a los carbonos **C-f** y **C-b** respectivamente, en 123.4 y 125.1 ppm se observan las señales que presentan los átomos de carbono **C-h** y **C-d**, mientras que las señales para los carbonos **C-g** y **C-c** aparecen en 129.1 y 130.0 ppm respectivamente; en 143.1 y 148.2 ppm se aprecian las señales debidas a los carbonos **C-a** y **C-e**, que muestran un desplazamiento característico para *C-íproso* base de nitrógeno. Por último, se observan las señales de los carbonos imínicos en 136.6 ppm para el carbono $\text{HC}=\text{N}$ y en 163.5 ppm para el carbono $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$.

Tabla 2. Resumen espectroscópico (RMN ^1H) para los compuestos Ia, Ib y Ic

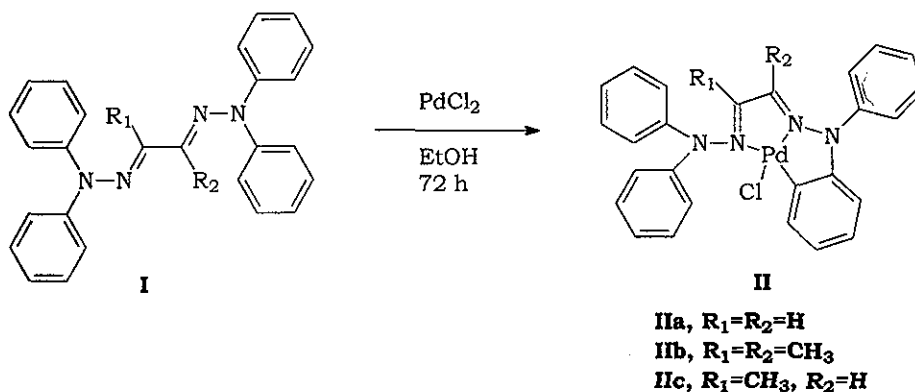
| Comp. | H-b | H-c | H-d | $\text{HC}=\text{N}$ | H-f | H-h | H-g | H-h |
|-------|-----------------|-------------|-----------------|----------------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Ia | dd, 7.08 | td, 7.36 | d, 7.15 | s, 7.13 | - | - | - | - |
| Ib | m, 7.06-7.10 | td, 7.31 | m, 7.06-7.10 | - | - | - | - | - |
| Ic | m, 7.11-7.19 | td, 7.40 | m, 7.11-7.19 | m, 7.11-7.19 | m, 7.02-7.07 | td, 7.28 | m, 7.02-7.09 | m, 7.11-7.19 |

Tabla 3. Resumen espectroscópico (RMN ^{13}C) para los compuestos Ia, Ib y Ic

| Comp. | C-a | C-b | C-c | C-d | C-e | C-f | C-g | C-h | $\text{HC}=\text{N}$ | $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|--------------------------------|
| Ia | 143.4 | 122.5 | 129.8 | 124.7 | - | - | - | - | 136.4 | - |
| Ib | 148.1 | 121.9 | 129.1 | 123.6 | - | - | - | - | - | 162.9 |
| Ic | 143.1 | 122.4 | 130.0 | 125.1 | 148.2 | 121.9 | 130.0 | 123.4 | 136.6 | 163.5 |

V.2 Reacción de ortopaladación

Con base en lo mencionado en las generalidades sobre las reacciones de ortopaladación (pag 11.) y una vez sintetizados y caracterizados los compuestos **Ia**, **Ib**, y **Ic** se evaluó la reacción de ortopaladación empleando PdCl_2 como fuente de paladio (Esquema 19).



Esquema 19

La reacción da como resultado la formación de compuestos ortopaladados monoméricos, complejos **IIa**, **IIb** y **IIc**, los cuales se obtuvieron como sólidos estables al aire y presentan solubilidad en disolventes clorados como cloroformo y diclorometano, en la tabla 4 se muestran sus características físicas.

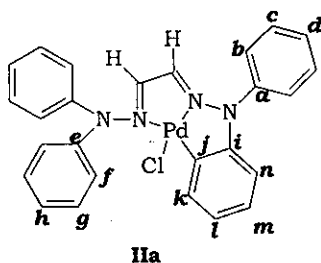
Tabla 4. Características físicas de los complejos ortopaladados

| compuesto | color | Punto de fusión °C | Rendimiento % |
|------------|---------------|--------------------|---------------|
| IIa | morado | 202(des) | 85 |
| IIb | morado oscuro | 256 | 90 |
| IIc | negro | 190.5 | 65 |

Los complejos fueron caracterizados utilizando espectroscopía de infrarrojo, RMN ^1H y ^{13}C (tablas 5 y 6), espectrometría de masas y en el caso del compuesto **IIc** se confirmó su estructura por difracción de rayos X de monocristal.

En los espectros de infrarrojo de **IIa**, **IIb** y **IIc** (Fig. 14-16, ver apéndice) se observaron bandas típicas para la vibración el grupo C=N de hidrazonas en la región comprendida entre 1565 a 1595 cm^{-1} . La vibración de tensión de H-Csp² para los anillos aromáticos aparece en 3060 cm^{-1} y la tensión de C=C de los mismos permanece invariable en 1488 cm^{-1} .

El espectro de RMN ^1H del complejo **IIa** (Fig. 17, ver apéndice).muestra cambios significativos con respecto al ligante libre **Ia**, las señales de los hidrógenos del anillo que se encuentra ortopaladado se desplazan a menor frecuencia, observándose un sistema doble de dobles en 5.79 ppm con una J=7.16 Hz para el H-**k**, en 6.63 ppm y 6.77 ppm con J=7.14 Hz, se aprecian dos sistemas triples de dobles correspondientes a los hidrógenos H-**l** y H-**m**, mientras que para el H-**n** sistema doble de dobles en 7.56 ppm. Las señales de los hidrógenos H-**f**, H-**g**, H-**h** e imínicos ($\text{HC}=\text{N}$) se desplazan a campos altos, apareciendo como una señal múltiple en 7.16-7.63 ppm y no muestra cambios significativos con respecto al compuesto **Ia**.

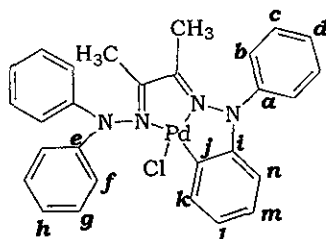


En el espectro RMN ^{13}C (Fig. 18, ver apéndice) de **IIa** se pueden apreciar desplazadas hacia frecuencias altas con respecto al ligante **Ia** las señales de los carbonos C-**b**, C-**d**, apareciendo para estos una sola señal en 129.7 y una señal en 129.0 ppm que corresponde al C-**c**; hacia frecuencias bajas se observa la señal del carbono imínico HC=N en 126.6 ppm. Las señales de los carbonos C-**j** y C-**i** aparecen en 143.0 y 130.6 ppm respectivamente, y fueron asignadas de acuerdo a lo que se ha informado por A.R. Garber,⁶⁶ D. E. Bergbreiter⁶⁷ y J. Albert.⁶⁸

En su espectro de masas de **IIa** obtenido con la técnica FAB⁺ (Fig. 19, ver apéndice) se observa entre otros, un pico en m/z 530 correspondiente al ion molecular, así como en m/z 495 un pico que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$.

El espectro de RMN ^1H del complejo **IIb** (Fig. 20, ver apéndice), se observan características similares que en **IIa**, observándose en 6.11 ppm una señal doble de dobles con $J=1.65$ Hz para el hidrógeno H-**k**, dos señales triple de dobles en 6.67 y 6.75 ppm con $J=7.68$ Hz que corresponden a los hidrógenos H-**l** y H-**m** respectivamente; hacia frecuencias altas se aprecia la señal del hidrógeno H-**n** en 7.46 ppm como una señal doble de dobles con $J=1.65$ Hz. En esta misma región se encuentran en 7.18 y 7.26 ppm, dos señales una triple y otra doble que se asignan a los hidrógenos H-**h** y H-**f** respectivamente; en 7.40 ppm aparece

una señal triple que integra para 6 que se debe a los hidrógenos H-*g* y H-*c*; por ultimo una señal múltiple que integra para 3 hidrógenos aparece entre 7.48-7.52 ppm corresponde a los hidrógenos H-*b* y H-*d*.



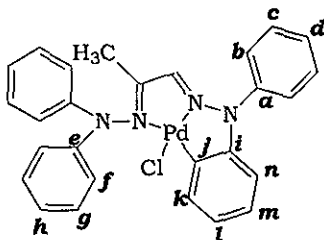
IIb

En el espectro de RMN ^{13}C de **IIb** (Fig. 21, ver apéndice), se pueden apreciar cambios significativos con respecto a **Ib**. Las señales de los carbonos correspondientes al CH_3 , C-*b*, C-*d*, C-*n*, C-*a* y C-*e*, se encuentran desplazadas aproximadamente $\Delta\delta=6$ ppm. Hacia frecuencias bajas se observa en 112.6, 122.4 122.7 125.0 125.5 128.1 129.5 ppm las señales de los carbonos C-*k* C-*f*, C-*l*, C-*h*, C-*m*, C-*c* y C-*g* respectivamente. Mientras que la asignación de las señales debidas de los carbonos $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, C-*j*, C-*i*, se realizó de la misma manera que para el complejo **IIa**, y se encuentran hacia campo bajo con respecto a **Ib**.

El espectro de masas tipo FAB^+ (Fig. 22, ver apéndice) para el complejo **IIb**, muestra un pico en m/z 523 que corresponde fragmento $[\text{M}^+ - \text{PdCl}]$.

En el espectro de RMN ^1H (Fig. 23, ver apéndice) del compuestos **IIc** se pudieron observar cambios, con respecto al ligante libre **Ic**. El hidrógeno imínico $\text{HC}=\text{N}$ se desplaza a frecuencias menores en aproximadamente $\Delta\delta=2$ ppm. También pueden observarse señales diferentes para los sistemas aromáticos como en los dos casos anteriores.

Las señales para los hidrógenos del anillo aromático ortopaladado se desplazan a frecuencias menores con respecto al ligante libre, apareciendo una señal doble de dobles en 5.81 ppm con $J=7.71$, $J=1.65$ Hz para el protón H-**k**, dos señales triples de dobles en 6.68 y 6.75 ppm y $J=7.71$, $J=1.65$ Hz para los hidrógenos H-**l** y H-**m** respectivamente; mientras que la señal asignada al H-**n** aparece a frecuencias altas como una señal doble de dobles en 7.46 ppm con $J=7.71$ y $J=1.65$ Hz. Las señales de los hidrógenos, para el resto de la molécula se encuentran de la siguiente manera: en 7.15 ppm una señal triple que integra para 2 protones asignada a los hidrógenos H-**h**; una señal doble que integra para 4 aparece en 7.24 ppm corresponde a los protones H-**f**; los hidrógenos H-**g** y H-**c** muestran una señal múltiple que integra para 6 en 7.36 ppm; por último la señal debida a los hidrógenos H-**b** y H-**d** aparece en 7.64 ppm como una señal múltiple que integra para 3 protones.



IIc

Para el complejo IIc se pudieron asignar con seguridad la totalidad de las señales de los átomos de carbono utilizando un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR Fig. 24). De esta forma se estableció que las señales debidas a los C-**k**, C-**l**, C-**m**, y C-**n** del sistema aromático que se encuentra *ortopaladado* aparecen en 111.3, 122.8, 125.5, y 136.2 ppm respectivamente. Además de apreciar la relación que existe entre los carbonos C-**b** y C-**d** en 129.4 ppm y C-**c** en 128.4 ppm, con las señales múltiples que corresponden a los hidrógenos H-**b**, H-**d** y H-**c**. Las señales

correspondientes que se observaron en 122.22, 129.40 y 124.72 ppm correlacionan con las señales de los hidrógenos del anillo aromático unido al nitrógeno que se no encuentra coordinado y no muestran cambios significativos, comparadas con las señales de **Ic**.

Finalmente un experimento DEPT (Fig. 25) y lo informado en la literatura,⁶⁶⁻⁶⁸ permitió asignar las señales correspondientes a los átomos de carbonos cuaternarios, realizando una comparación con el espectro de RMN ¹³C, observando que las señales en 135.2 136.2 146.1 156.3 ppm, que corresponden a los carbonos C-**i**, C-**n**, C-**j**, C-**a** y C-**e** respectivamente (la señal en 156.3 ppm pertenece a ambos carbonos C-**a** y C-**e**) desaparecen al realizar dicho experimento. Por último la señal en 172.2 ppm se asignó al carbono imínico CH₃C=N y se encuentra desplazada aproximadamente en $\Delta\delta=9$ ppm con respecto a **Ic**.

Tabla 5. Resumen espectroscópico (RMN ¹H) par los complejos IIa, IIb y IIc

| Comp | H- b | H- c | H- d | H- k | H- l | H- m | H- n |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| IIa | m, 7.16-7.63 | m, 7.16-7.63 | m, 7.16-7.63 | dd, 5.79 | td, 6.63 | td, 6.77 | m, 7.16-7.63 |
| IIb | m, 7.48-7.52 | t, 7.40 | m, 7.48-7.52 | dd, 6.11 | td, 6.67 | td, 6.75 | dd, 7.46 |
| IIc | m, 7.64 | m, 7.36 | m, 7.64 | dd, 5.81 | td, 6.68 | td, 6.75 | dd, 7.46 |

Tabla 6. Resumen espectroscópico (RMN ¹³C) par los complejos IIa, IIb y IIc

| Comp | C-a | C-b | C-c | C-d | C-i | C-j | C-k | C-l | C-m | C-n |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| IIa | | 129.7 | 129.0 | 129.7 | 130.6 | 143.0 | 110.5 | - | 125.5 | 131.2 |
| IIb | 159.1 | 130.3 | 128.1 | 130.3 | 136.1 | 148.9 | 112.6 | 122.7 | 125.5 | 146.0 |
| IIc | 156.3 | 131.4 | 129.4 | 131.4 | 135.2 | 146.1 | 111.3 | 122.8 | 125.5 | 136.2 |

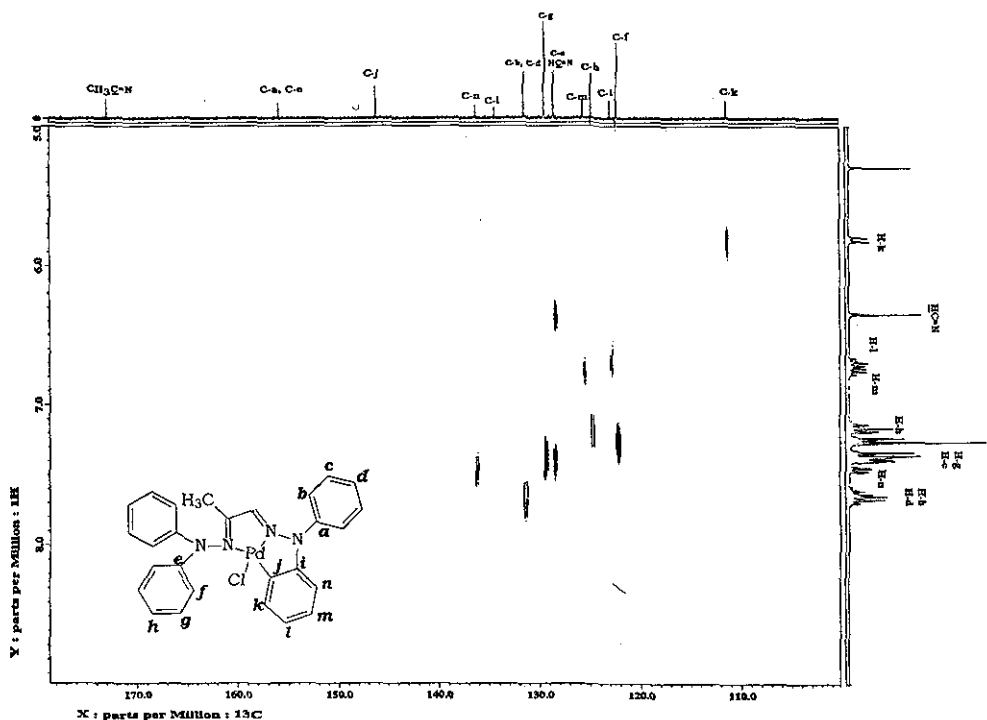


Figura 24. Espectro bidimensional de correlación carbono-hidrógeno tipo HETCOR para el compuesto IIc

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

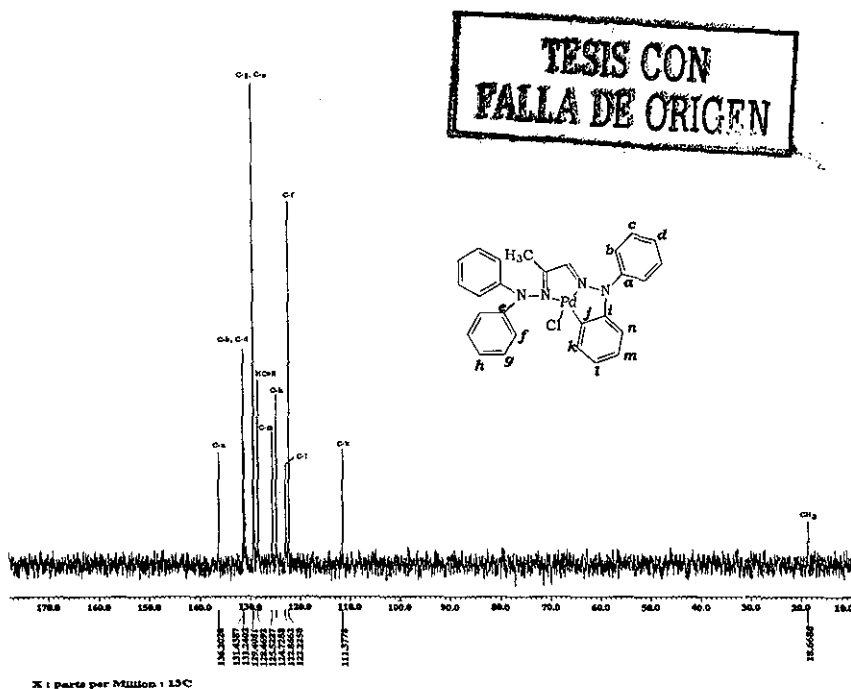


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C tipo DEPT (CDCl_3) para el compuesto **IIc**

En el espectro de masas obtenido por la técnica FAB^+ (Fig. 26, ver apéndice) para el complejo **IIc**, se observa el ion molecular m/z 544 y un ion en m/z 509 que corresponde al fragmento $[\text{M}^+-\text{Cl}]$.

La estructura del complejo **IIc** se confirmó además por medio de un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Su diagrama muestra la geometría molecular, las elipsoides térmicas (50%) y esquema numérico (figura 27). Los datos cristalográficos, las distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados se describen en las tablas 7, 8 y 9.

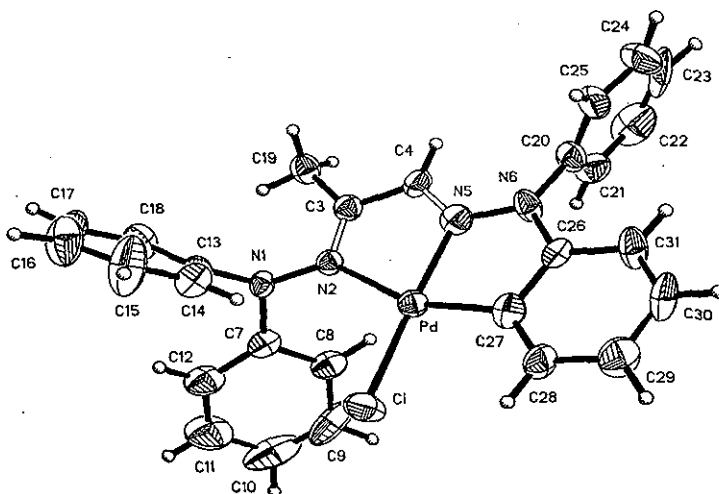


Figura 27. Perspectiva molecular, para el complejo **IIc**.

Tabla 7. Datos cristalográficos para IIc

| | |
|--|---|
| Fórmula | $C_{27}H_{23}ClN_4Pd$ |
| Peso molecular | 545.34 |
| Sistema cristalino | Ortorrómbico |
| Grupo espacial | Pbca |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 17.748 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.582 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 18.190 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volumen | $4795 (1) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 8 |
| Tamaño del cristal | 0.40 x 0.038 x 0.08 mm placas-rojas |
| Reflexiones colectadas | 3922 |
| Reflexiones independientes | 3922 ($R_{int} = 0.000$) |
| Indíces R finales [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0765$, $wR2 = 0.1361$ |
| Indíces R | $R1 = 0.2110$, $wR2 = 0.1891$ |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 8. Longitudes de enlace (Å) para **Ic**

| | | | |
|-----------|---------|-------------|-----------|
| Pd-C(27) | 1.95(2) | N(5)-N(6) | 1.38(2) |
| Pd-N(2) | 2.19(1) | N(6)-C(20) | 1.43(2) |
| Pd-N(5) | 1.96(2) | N(6)-C(26) | 1.388(18) |
| Pd-Cl | 2.29(4) | C(26)-C(27) | 1.42(2) |
| N(1)-N(2) | 1.44(2) | C(4)-N(5) | 1.34(2) |
| N(2)-C(3) | 1.29(2) | C(3)-C(4) | 1.44(2) |

Tabla 9 Ángulos de enlace (°) para **Ic**

| | | | |
|-----------------|----------|------------------|----------|
| C(27)-Pd-N(5) | 81.8(6) | N(6)-C(26)-C(27) | 117(1) |
| N(5)-Pd-N(2) | 77.2(5) | C(28)-C(27)-Pd | 133(1) |
| N(5)-Pd-Cl | 177.7(4) | C(27)-Pd-N(2) | 158.9(5) |
| C(7)-N(1)-N(2) | 114(1) | C(27)-Pd-Cl | 96.3(5) |
| C(3)-N(2)-Pd | 111.8(9) | N(2)-Pd-Cl | 104.8(3) |
| N(2)-C(3)-C(4) | 117(1) | C(3)-N(2)-N(1) | 115(1) |
| C(4)-C(3)-C(19) | 118(1) | N(1)-N(2)-Pd | 133.0(9) |
| C(4)-N(5)-N(6) | 125(1) | N(2)-C(3)-C(19) | 126(1) |
| N(6)-N(5)-Pd | 117(1) | N(5)-C(4)-C(3) | 116(1) |
| C(26)-C(27)-Pd | 115(1) | C(4)-N(5)-Pd | 119(1) |

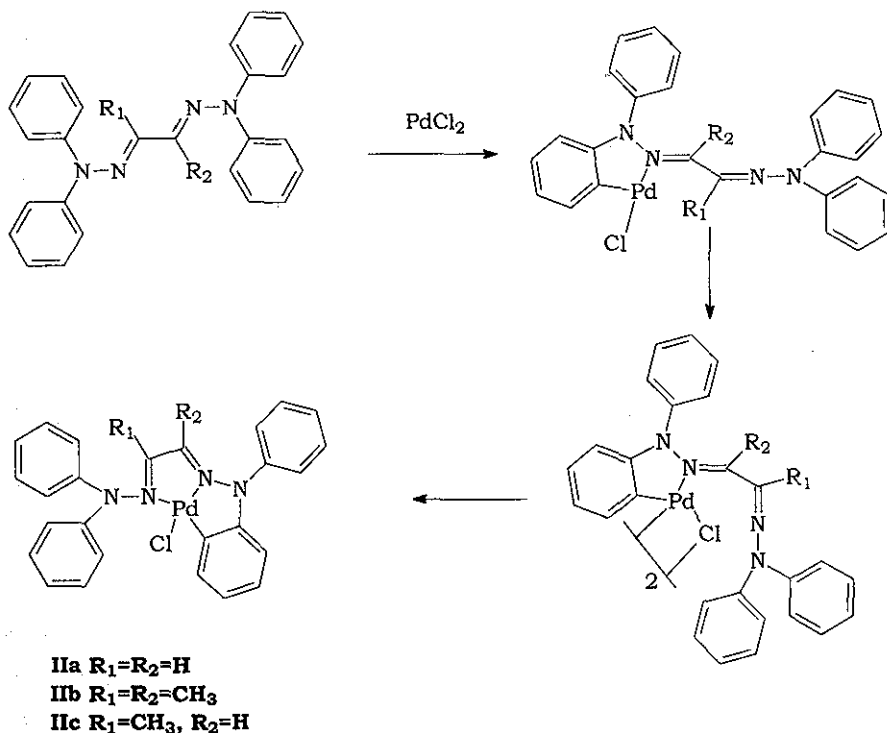
El compuesto **Ic** actúa como un ligante tridentado formando enlaces entre el metal, el carbono *orto* de uno de los anillos aromáticos y dos átomos de nitrógeno, lo que origina dos anillos fusionados de cinco miembros, siendo los enlaces Pd-N(5), Pd-C(27) Pd-N2 y N2-C3 la base para la obtención de los anillos antes mencionados.

Los ángulos entre C(27)-Pd-N(5); C(27)-Pd-Cl; N(2)-Pd-N(5); N(2)-Pd-Cl; y las longitudes de enlace Pd-C(27); Pd-N(2); Pd-N(5) y Pd-Cl; están de acuerdo con lo informado por G. Bombieri^{71a} y son muy similares a los descritos para los fenilmetalociclos relacionados,⁶⁸⁻⁷¹ además son menores a las sumas de los radios de *Van der Waals* (3.15 Pd-N, 3.25 Pd-C, 3.30 Pd-Cl). Los ángulos indican que la geometría alrededor del átomo de paladio es un cuadrado distorsionado.

Por otro lado, la longitud del enlace Pd-N(2) *trans* al C(27) es ligeramente mayor que la longitud del enlace Pd-N(5) que se encuentra opuesto al átomo de cloro. Este comportamiento se ha visto anteriormente^{71a,b} y se atribuye al efecto conocido como efecto *trans*.⁷²

Es importante hacer notar que los ortopaladatos **IIa**, **IIb** y **IIc** que se forman en todos los casos son monoméricos, a diferencia de lo informado en la literatura para la mayoría de este tipo de complejos⁷⁻¹³ que generalmente son diméricos. Este hecho se puede explicar con base en que las hidrazonas **Ia**, **Ib** y **Ic** poseen dos grupos donadores capaces de formar enlaces con el paladio.

El esquema 20 muestra una ruta que podría estar de acuerdo con lo propuesto por Parshall (en donde se utiliza PdCl₄²⁻ como fuente de paladio) el cual describe la formación de complejos diméricos, cabe hacer mención que esta clase de complejos en presencia de un grupo donador experimentan una reacción de intercambio de ligante, vía la ruptura del compuesto dimérico.^{11,64,69}



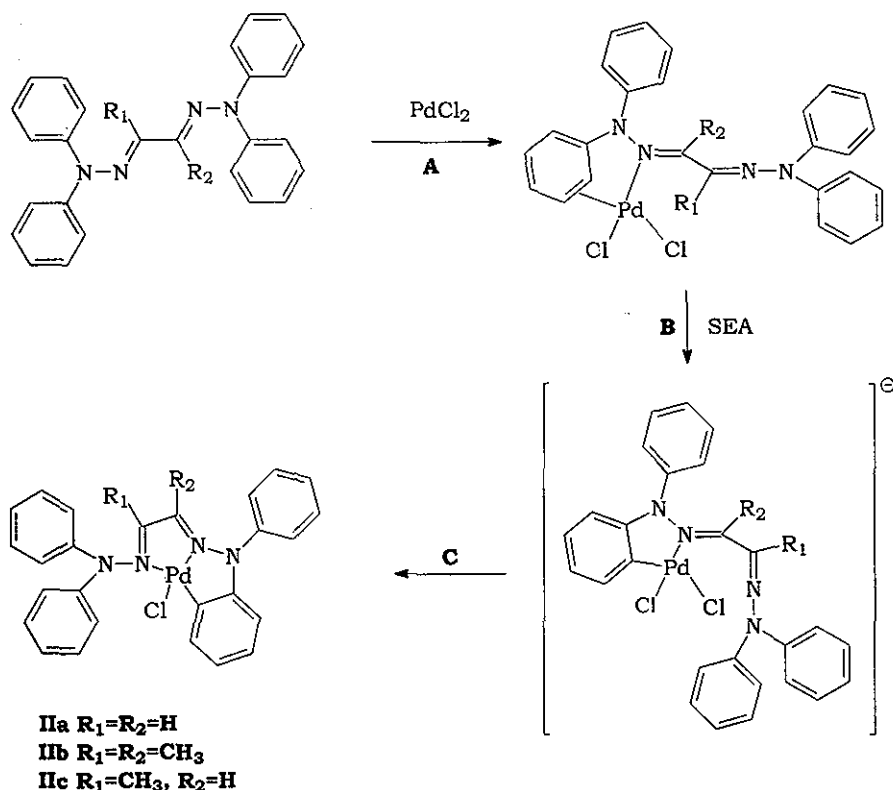
Esquema 20

Sin embargo, existen factores que podrían descartar la posibilidad de que la formación de los complejos **IIa**, **IIb** y **IIc** vaya por esta ruta; primero la utilización de la fuente de paladio que a diferencia de lo informado en donde se emplea M_2PdCl_4 , en este caso se utilizó $PdCl_2$ siendo este compuesto menos reactivo que el primero lo que da pie a que la reacción sea mas lenta, además la formación del primer intermediario no sería factible debido a que el $PdCl_2$ se encuentra como un oligómero y no solo como una especie $Cl-Pd-Cl$, por tal motivo la reacción de sustitución nucleofílica de un átomo de nitrógeno sobre el Pd podría llevarse a cabo con la formación en primera instancia la ruptura del oligómero de $PdCl_2$ y no con la formación del primer intermediario.

Por otro lado, la formación de un compuesto dimérico originaria una especie estéricamente impedida para poder llevar a cabo la reacción de intercambio de ligante y así formar el complejo monomérico. Descartando de esta manera la posibilidad de que la formación del complejos monoméricos (**IIa**, **IIb** y **IIc**) vaya por esta ruta.

Sin embargo, el esquema 21 nos muestra una vía alterna para la formación de los complejos **IIa**, **IIb** y **IIc**. El paso A muestra la ruptura del oligómero de PdCl₂ lo cual esta de acuerdo con lo informado en la literatura,⁷² por medio de un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno que se encuentra menos impedido sobre el átomo de paladio (mismo comportamiento que se ha observado cuando se emplean aminas primarias y secundarias en las reacciones de aminación de un complejo de paladio)⁷³ seguido de la formación del complejo π -areno, dando de esta manera el primer intermediario.

El paso B, nos muestra una reacción clásica de sustitución electrofílica aromática, generando una especie coordinativamente insaturada, lo cual está sustentada en el mecanismo propuesto por Parshall,²⁶ lo que da origen al segundo intermediario. Por último en el paso C se observa la formación del complejo monomérico, vía una reacción de intercambio de ligante sobre la especie coordinativa y apoyada con la formación de un anillo quelatado de cinco miembros.



Esquema 21

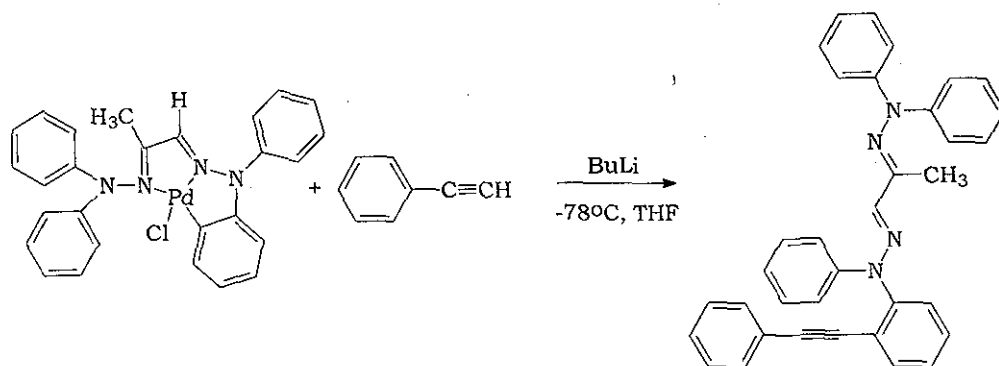
Es de suma importancia aclarar que las propuestas de los esquemas 20 y 21, están sustentadas única y exclusivamente con lo informado en la literatura.

Una comparación directa con los resultados obtenidos en este trabajo con informes previos,⁶⁸⁻⁷¹ se ve reflejada con la formación de sistemas cíclicos de cinco miembros fusionados por un enlace Pd-N, este comportamiento se debe a que los ligantes utilizados en este tipo de reacciones poseen grupos donadores que se encuentran estructuralmente en posiciones adecuadas para llevar a cabo este tipo de transformaciones. Sin embargo cabe mencionar que los resultados previos, mencionan poco

acerca de cómo se lleva a cabo la formación de los complejos, además de utilizar otra fuente de paladio del tipo PdL_2Cl_2 no utilizan la RMN ^{13}C , que a diferencia de lo descrito en este trabajo en el cual si utiliza esta técnica. Otra diferencia encontrada con lo dicho en la literatura⁷⁵ es que cuando se utiliza bis-fenilhidrazonas existe la formación de complejos diméricos y esto es debido a que los ligantes poseen un hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno que no forma el doble enlace $\text{C}=\text{N}$, este hidrógeno puede ser sustraído con una base, lo cual ocasiona por medio de un arreglo estructural un complejo dimérico de paladio con enlaces covalentes Pd-N, pero lo mas importante es que no se forma un complejo ortopaladado, si no una especie del tipo PdL_2Cl_2 .

Es importante mencionar que los compuestos **IIa**, **IIb** y **IIc**, han sido preparados y totalmente caracterizados por primero vez en este trabajo, sin embargo complejos parecidos a estos ya han sido preparados previamente.⁷¹

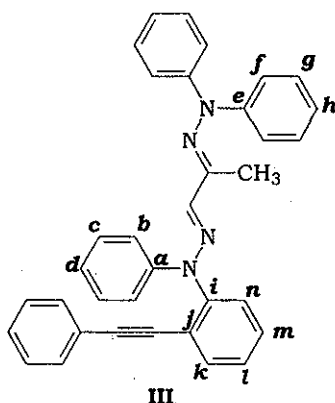
Por otro lado, la reactividad de los complejos **IIa**, **IIb** y **IIc** se estudio con la reacción entre el complejo **IIc** y fenilacetileno en presencia de butil litio (BuLi), como se ilustra en el esquema 22.



Esquema 22

La reacción da como resultado la obtención del compuesto **III** por medio de un acoplamiento entre el Csp del fenilacetileno y el Csp² del carbono ortopaladado del complejo **Iic**, el compuesto **III** fue obtenido como un sólido de color amarillo que funde a 45°C, en un rendimiento del 20% y fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de ¹H, espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas.

En el espectro de infrarrojo (Fig. 28 ver apéndice) de **III** se observan bandas características para sistemas aromáticos, apareciendo en 3065 cm⁻¹ la banda que pertenece a la vibración del enlace H-C_{aromático} y en 1491 cm⁻¹ la banda debida a la vibración del doble enlace C=C. En 2219 cm⁻¹ aparece la banda característica al triple enlace C≡C y por ultimo en la región de 1591 cm⁻¹ se aprecia la banda correspondiente al la vibración del doble enlace C=N.



El espectro de masas (Fig 29, ver apéndice) para **III** obtenido por la técnica de impacto electrónico, se observan en otros un pico en m/z 504 que corresponde al ion y peso molecular del compuesto mencionando, un pico en m/z 404 que pertenece al fragmento [M⁺ - C₆H₅CC] y además

pertence al peso molecular del compuesto **Ic**, por último se aprecia un pico en m/z 167 debida al fragmento $[M^+ - N(C_6H_5)_2]$.

El espectro de RMN 1H (Fig. 30, ver apéndice) del compuesto **III** muestra señales diferentes debido a que la molécula no es simétrica, apareciendo a frecuencias bajas una señal simple que integra para tres hidrógenos y fue asignada para el grupo metilo. En la región aromática se observan señales características para un sistema *orto*-sustituido. Apareciendo una señal doble en 7.29 ppm que integra para un hidrógeno que corresponde al H-**k**; dos señales triple de dobles aparecen en 7.47 y 7.52 ppm e integran para un protón cada una, son asignadas al H-**l** e H-**m** respectivamente; hacia frecuencias altas se muestra una señal doble de dobles en 7.40 ppm que integra para un hidrógeno y es debida al H-**n**. El resto de señales para los sistemas aromáticos aparecen como dos señales múltiples en las regiones comprendidas entre 6.93-7.03 y 7.10-7.29 ppm e integran para 7 y 14 hidrógenos respectivamente.

Es de suma importancia señalar que debido a estos resultados, se propone continuar con el trabajo y una propuesta lógica a seguir con el estudio de la reacción entre los complejos **IIa**, **IIb**, **IIc** y diferentes alquinos terminales, con el objetivo de establecer un patrón de reactividad en los complejos de paladio frente a este tipo de sistemas.

Conclusiones

CONCLUSIONES

- Al evaluar la reacción de ortopaladación de ligantes **Ia**, **Ib** y **Ic**, se observó que la formación de los complejos en los tres casos origina compuestos monoméricos y no dimericos como en la mayoría de los casos informados en la literatura.
- Se logró la caracterización de todos los compuestos obtenidos, utilizando espectroscopía de infrarrojo, RMN ^1H y ^{13}C , experimentos bidimensionales (HETCOR), espectrometría de masas y en el caso para el complejo **IIc** se confirmó su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Se propone que la formación del complejo monomérico (complejos **IIa**, **IIb** y **IIc**) se origina vía la ruptura en primera instancia del oligómero de PdCl_2 con la formación de un compuesto π -areno seguida de una reacción SEA originando un complejo coordinativamente insaturado que experimenta una reacción de intercambio de ligante, con la formación de un anillo quelatado de cinco miembros.

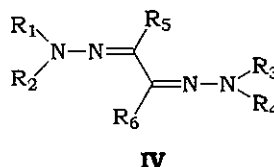
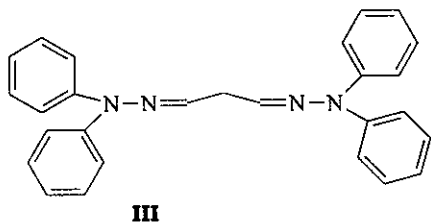
- Se observó que la reactividad del complejo **Ic** frente a fenilacetileno en presencia de BuLi da como resultado una reacción de acoplamiento entre un Csp y Csp².
- Por último se propone la continuidad de este trabajo, utilizando nuevos sustratos, así como la funcionalización de los ya obtenidos con el objetivo de establecer los patrones de reactividad de esta clase de compuestos cuando reaccionan con Pd²⁺, así como evaluar su reactividad frente a alquinos terminales.

Perspectivas

PERSPECTIVAS

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

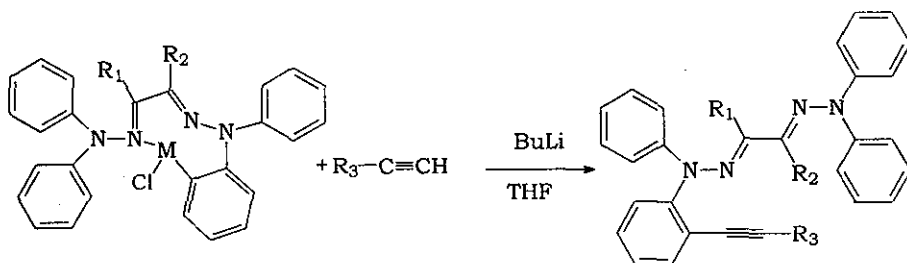
- Realizar la síntesis de nuevas fenilhidrazonas sustituidas del tipo **III** y **IV**.



**R₁=R₃=Fenilo, R₂=R₄=CH₃ y H
R₅, R₆= alquilo o arilo**

- Evaluar la reacción de ortopaladación con los ligantes antes mencionados, con el objetivo de observar la formación de complejos de paladio.
- Llevar a cabo la reacción de ortopaladación de los ligantes **Ia-c**, utilizando otras fuentes de paladio del tipo, PdL₂Cl₂ y M₂PdCl₄.

⇒ Estudiar el comportamiento químicos 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.



Bibliografía

Bibliografía

1. R.F. Heck. "Organotransition Metal Chemistry A Mechanistic Approach". Academic Press, New York, London, 1974, pp.97.
2. G. K. Barlow, J.D. Boyle, N.A. Cooley, T. Ghaffar, D. F. Wass, *Organometallics*, **2000**, 19, 1470.
3. J. G. Knight, S. Doherty, A. Hariman, E. G. Robins, M. Betham, G. R. Eastham, R. P. Tooze, M. R. J. Elsegood, P. Champkin, W. Clegg, *Organometallics*, **2000**, 19, 4957.
4. a) Feng-Yu, Ming-Yuan Wu, Chien-Hong Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7122. b) F. Dehoceq, C. Lapouge, *Organometallics*, **2000**, 19, 2716. c) J. Kadota, H. Katsuragi, Y. Fukumoto, S. Murai, *Organometallics*, **2000**, 19, 979.
5. J. Higgin, L. Neoly, S. Fricker, *J. Inorg.Biochem.*, **1993**, 49, 149.
6. C. Navarro-Ranning, I. López-Solera, V. González, J. M. Pérez, A. Alvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181.
7. S. Triofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.
8. A.C. Cope, R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.
9. (a) M.I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1977**, 16, 73. (b) I. Omae, *Syn. Org. Chem. Jp.*, **1982**, 40, 47. (c) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, 97, 28.
10. (a) M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, *Organometallics*, **1997**, 16, 2539. (b) M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1998**, 37.
11. C. López, J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 555, 211.
12. G. R. Newkome, D. L. Fishel, *Org. Synth.*, **1970**, 50, 103.
13. G. Stork, J. Benaim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 5938.
14. R. L. Shriner, W. C. Ashley, E. Welch, *Org. Synth. Coll.* **1955**, 5, 725.
15. D. Enders, H. Erchenaver, *Chem. Ber.*, **1979**, 112, 2933.
16. Jerry March. "Advanced Organic Chemistry". 1992, 4ta, John Wiley & Sons, New York, pp. 904, 905.
17. S. M. Parmeter, *Org. Reactions*, **1965**, 10, 1.
18. E. Enders. "Methoden der Organischen". (Houben-Wely), 4th Ed, Vol X/3, 1965, pp.467.
19. S. Hüng, O. Boes, *Ann. Chem.*, **1953**, 28, 579.
20. V. N. Drezd, *Bull. Aced. Sci. SSSR.*, **1965**, 1855.
21. R. R. Phillips, *Org. Reactions*, **1959**, 10, 143.
22. C. Bülow, E. Hailer, *Chem. Ber.* **1959**, 35, 915.
23. R. W. Siekman, D. L. Weaver, *Chem. Commun.*, **1968**, 1021.
24. D. L. Weaver, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2250
25. A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.
26. G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 139.
27. A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41, 1272.
28. A. L. Balch, D. Petridis, *Inor. Chem.*, **1969**, 8, 2247.

29. H. Takahasi, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 10, 511.
30. G. E. Hartwell, R. V. Lawrence, M. J. Smas, *Chem. Commun.*, **1970**, 912.
31. H. Onoue, K. Minami, K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 3480.
32. V. L. Sokolov, L.L. Troitskaya, A. Sorokina. *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1971**, 2612 (Chem. Abstr., 1972, 76, 141007).
33. R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1787.
34. B. N. Cockburn, D. V. Howe, T. Keating, B.F.G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 404.
35. M. I. Bruce, B. L. Goodall, G. L. Sheppard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 591.
36. J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsiu, *Inorg. Chem. Acta*, **1975**, 13, 229.
37. J. M. Thompson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2667.
38. M. Onishi, Y. Ohama, K. Sugimura, K. Hikari, *Chem. Lett.*, **1976**, 955.
39. J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinibus, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 118, C62.
40. S. Murahashi, Y. Tamba, M. Yamamura, N. Yoshimura, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4099.
41. N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 2015.
42. B. L. Shaw, I. Shepherd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1634.
43. A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, L. New, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 1490.
44. V. I. Ovcharenko, S. V. Larionov, G. N. Mironova, L. B. Volodarskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1979**, 645 (Chem. Abstr., 1979, 91, 5340).
45. M. Nonoyama, H. Takayanagi, *Transition Met. Chem.*, **1975**, 1, 10.
46. J. A. C. Allison, H. S. El Khadem, C. A. Wilson, *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, 12, 1275.
47. M. Nonoyama, C. Hayata, *Transition Met. Chem.*, **1978**, 3, 366.
48. H. Alper, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 127, 385.
49. L. A. Troitakaya, A. I. Grandberg, V. I. Sokolov, O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1976**, 228, 367 (Chem. Abstr., 1976, 85, 108758).
50. J. C. Gaunt, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 102, 511.
51. S. Kamiyama, T. Kimura, A. Kasahara, T. Izumi, M. Maemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 142.
52. L.L. Troitskaya, V. I. Sokolov, O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1977**, 236, 371 (Chem. Abstr., 1978, 88, 7023).
53. A. Kasahara, T. Izumi, H. Watabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 957.
54. A. Kasahara, T. Izumi, M. Maemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, 50, 1878.
55. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1808.

56. P. Braunstein, J. Dehand, M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 10, 521.
57. P. Braunstein, J. Dehand, M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 20, 581.
58. J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1553.
59. C. Mutet, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 171, C34.
60. B. A. Grigor, A. J. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 132, 439.
61. M. G. Clerici, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 516.
62. M. Nonoyama, *Inorg. Chem. Lett.*, **1977**, 13, 413.
63. E. Steiner, F. A. L'Epplantenier, *Helv. Chim. Acta*, **1978**, 61, 2264.
64. M. Nonoyama, M. Sugimoto, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 35, 131.
65. D. F. Gill, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 65.
66. A.R. Garber, P.E. Garrou, G.E. Hartwell, M.J. Smas, J.R. Wilkinson, L.J. Todd, *J. Organomet. Chem.*, 1975, 86, 219.
67. D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, L. Yun-Shan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9531.
68. a) J. Albert, A. González, J. Granell, R. Moragasa, C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics*, **1997**, 16, 3775. b) J. Albert, A. González, J. Granell, R. Moragasa, C. Puerta, P. Valerga, *Ibid*, **1997**, 16, 3561.
69. C. Navarro-Ranniger, F. Zamora, I. López-Solera, A. Monge, J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 149.
70. C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Alvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181.
71. a) G. Bombieri, L. Caglioti, L. Cattalini, E. Forsellini, F. Gasparrini, P.A. Vigato. *Chem. Comm.*, **1971**, 1415. b) L. Caglioti, L. Cattalini, F. Gasparrini, M. Ghedini, G. Paolucci, P.A. Vigato. *Inorganica Chimica Acta*, **1973**, 7, 538. c) D. E. Bergbreiter, P.L. Osburn, Yun-Sahn Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9531.
72. Mark, M. Jones. "Elementary Coordination Chemistry". 1964, Prentice-Hall, United States of America, pp 221-226.
73. R.A Widenhoefer, S. L. Buchwald. *Organometallics*, **1996**, 15, 3534.
74. P. M Martlis,. "The Organic Chemistry of Palladium. Vol. 1. Metal Complexes". 1971. Academic Press, New York, pp.43-45.

Apéndice Espectroscópico

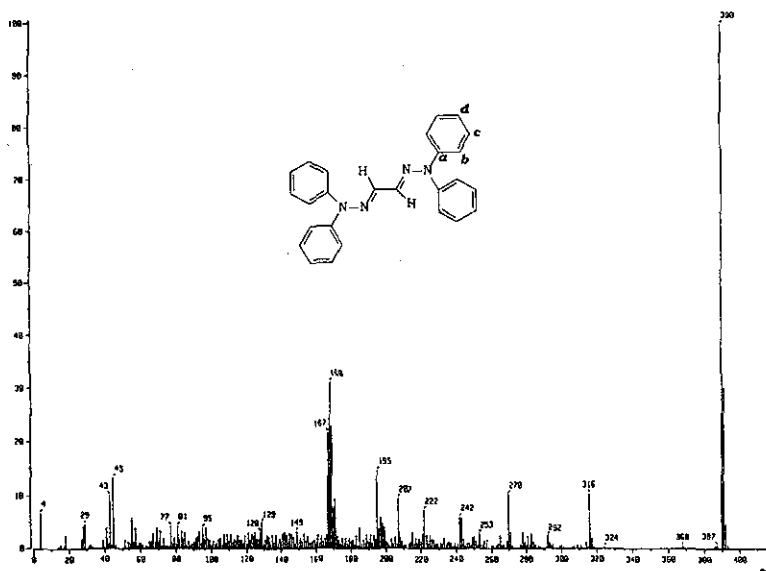


Figura 1. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto **Ia**

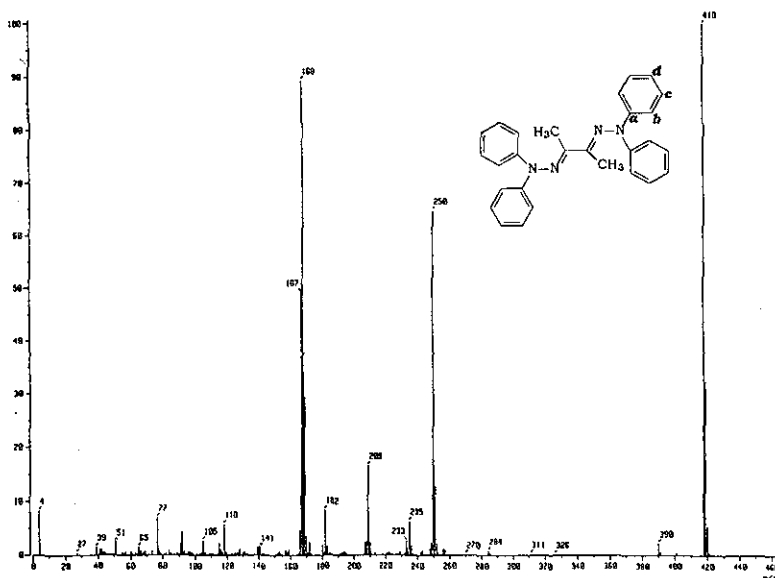


Figura 2. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto **Ib**

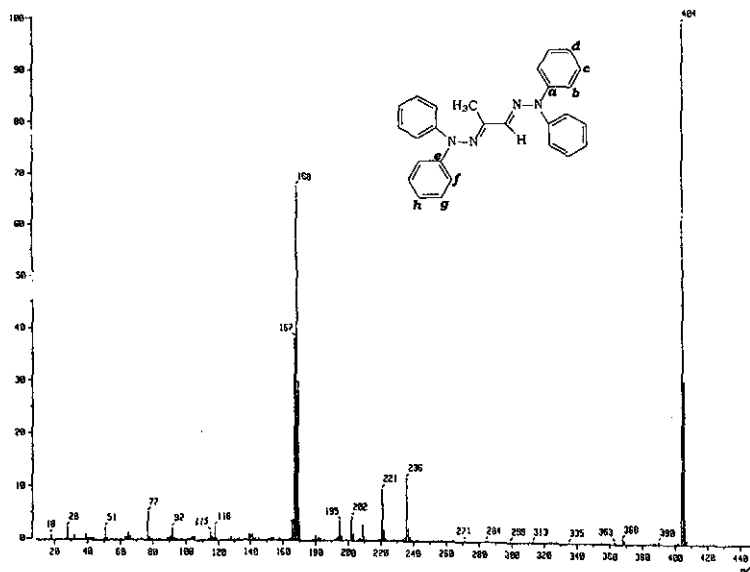


Figura 3. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto **Ic**

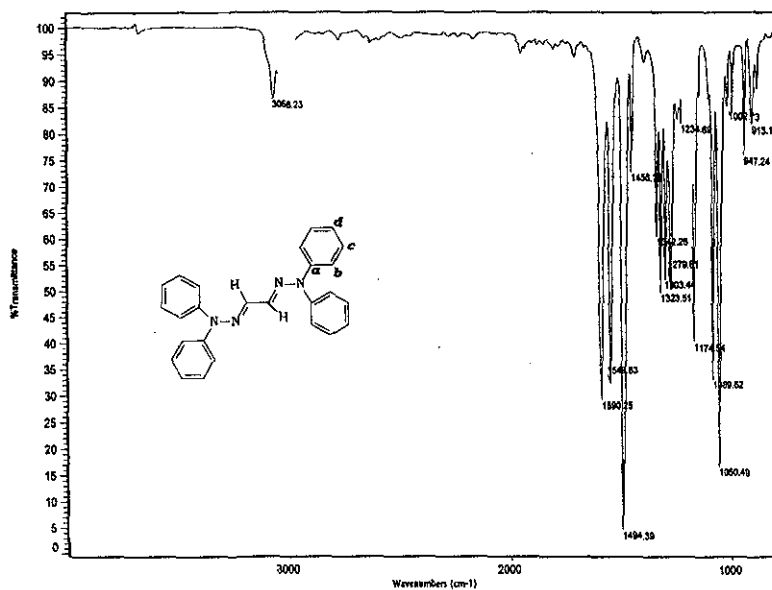


Figura 4. Espectro de infrarrojo (disolución) para el compuesto **Ia**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

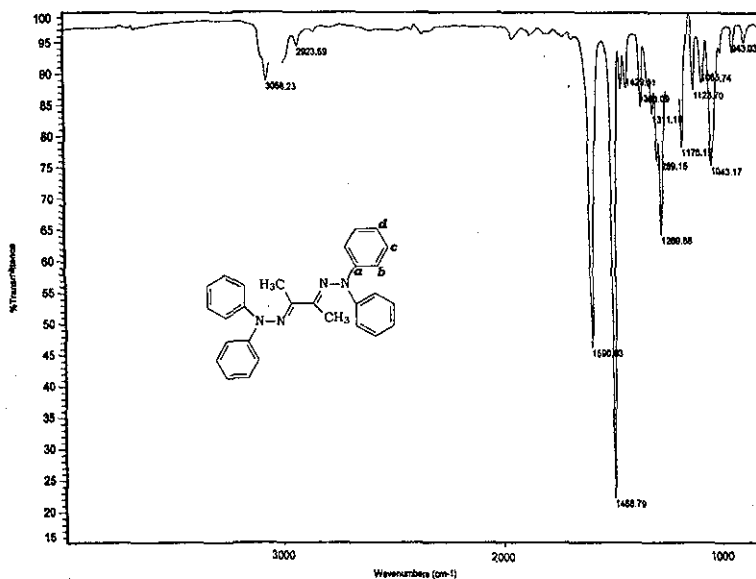


Figura 5. Espectro de infrarrojo (disolución) para el compuesto **Ib**

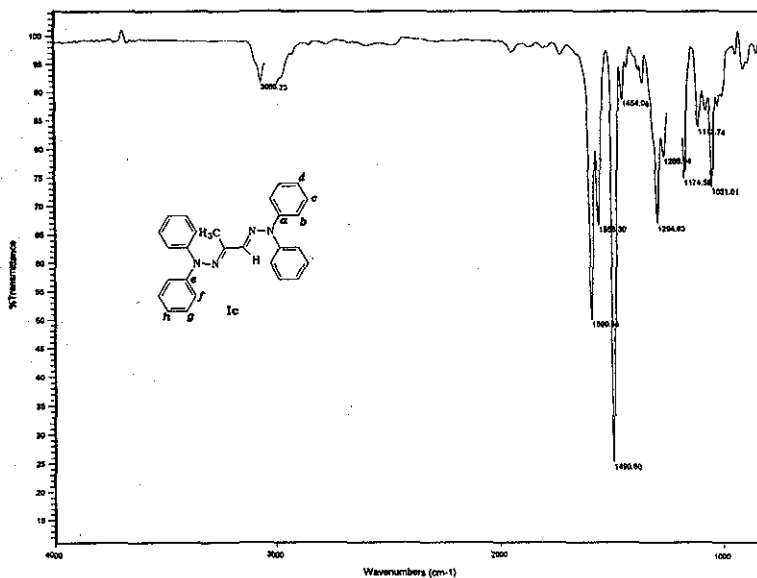


Figura 6. Espectro de infrarrojo (disolución) para el compuesto **Ic**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

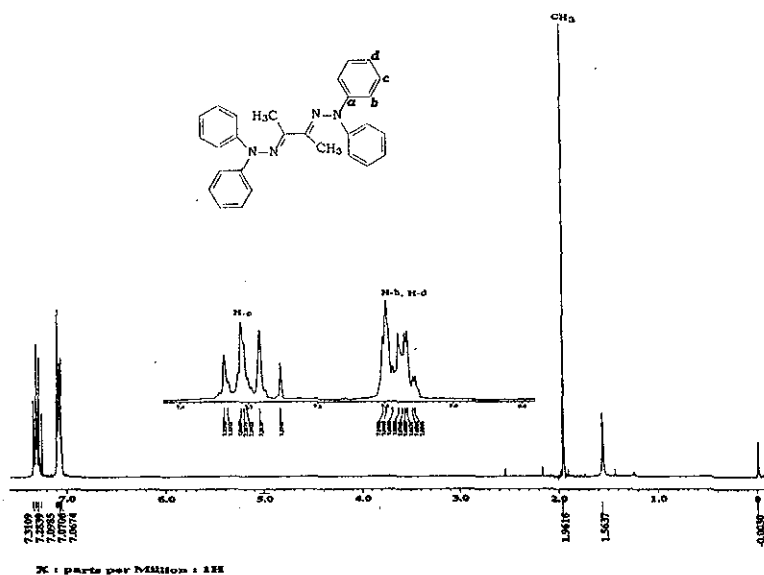


Figura 10. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el compuesto **Ib**

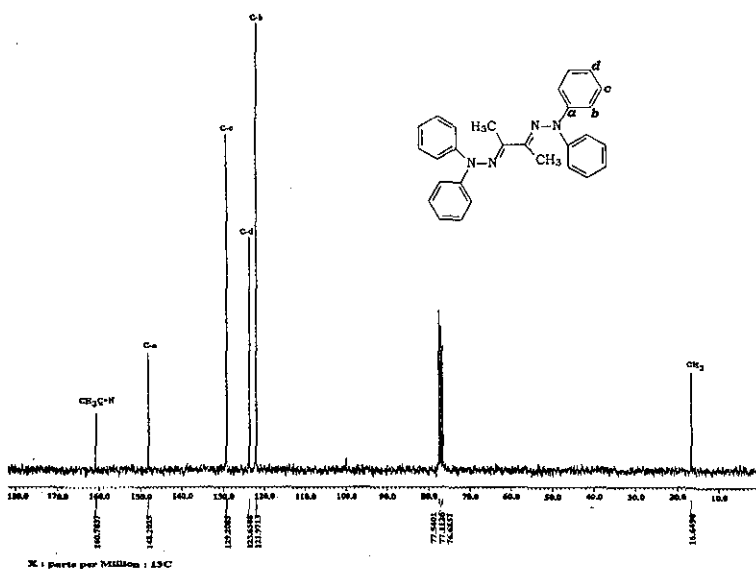


Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto **Ib**

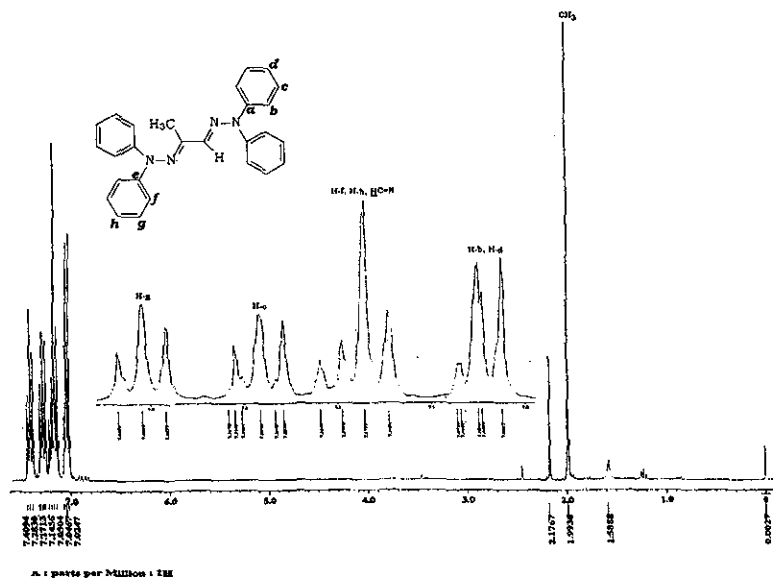


Figura 12. Espectro de RMN ^1H (CDCl₃) para el compuesto **Ic**

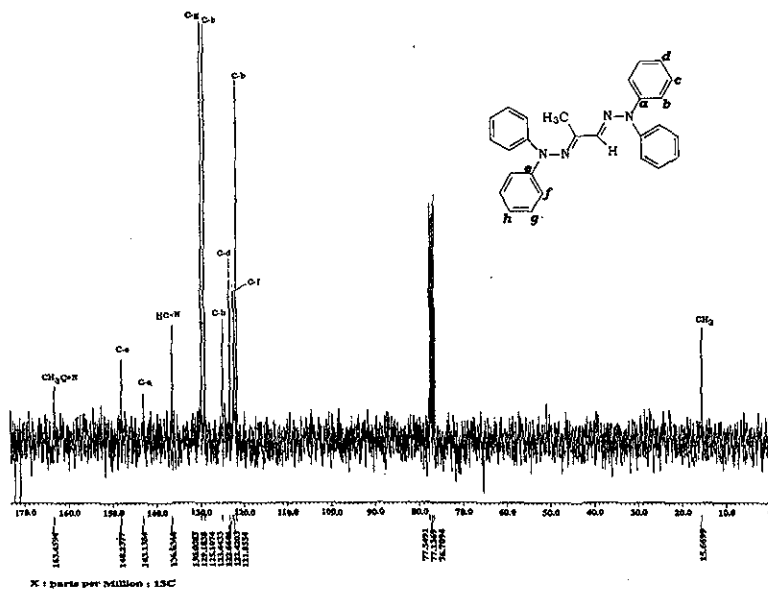


Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl₃) para el compuesto **Ic**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

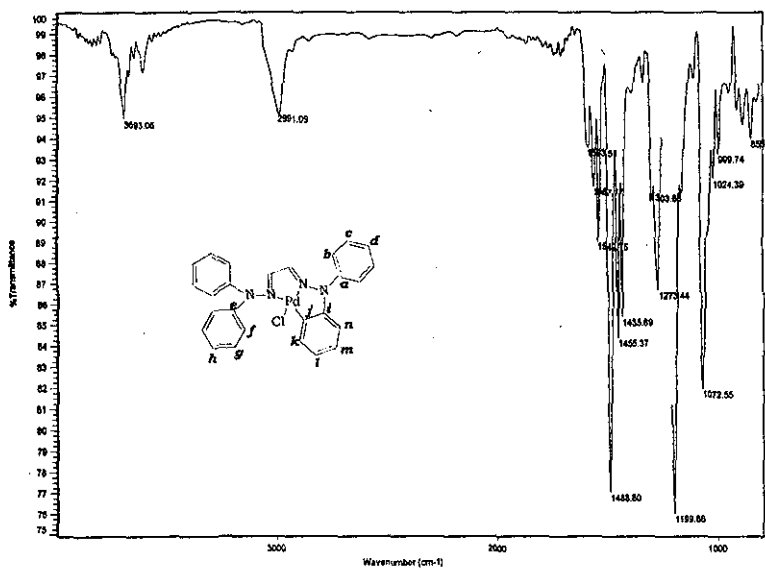


Figura 14. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo IIa

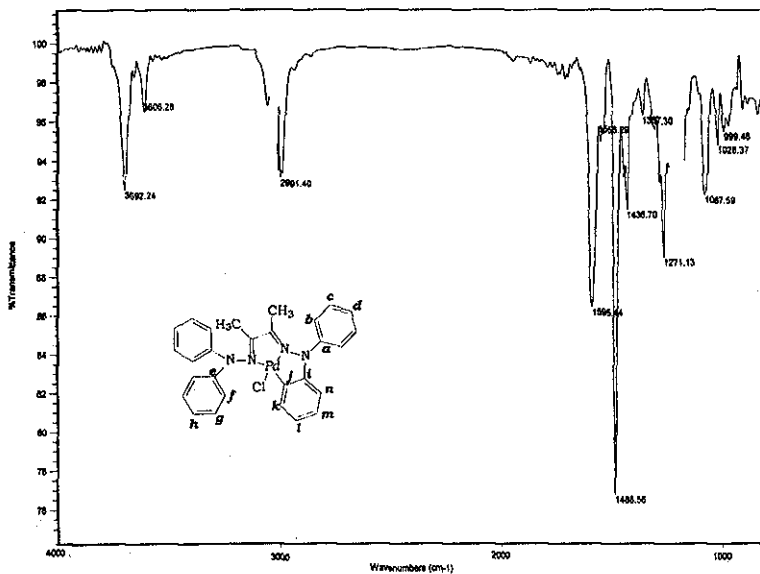


Figura 15. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo IIb

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

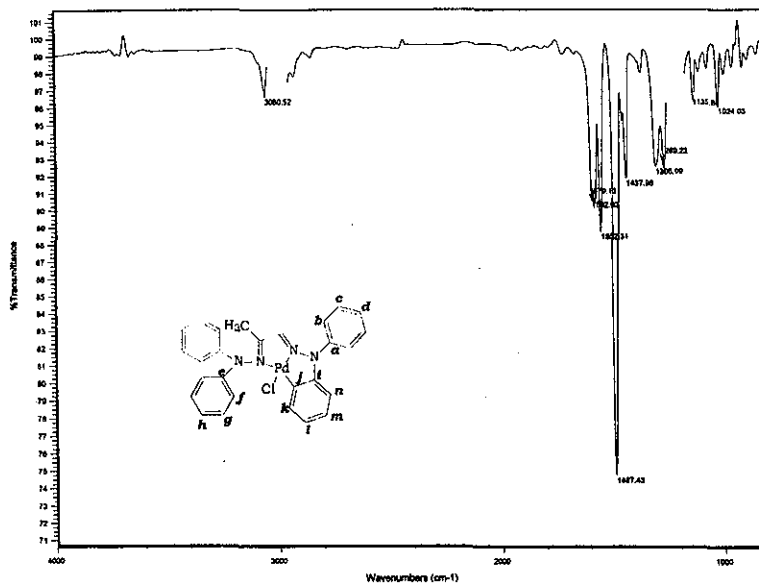


Figura 16. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo **IIc**

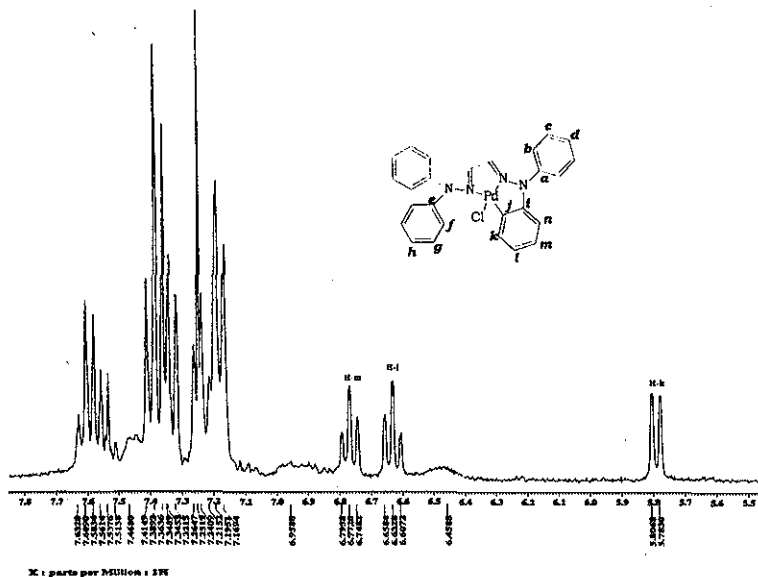


Figura 17. Espectro de RMN ¹H (CDCl₃) para el complejo **IIa**

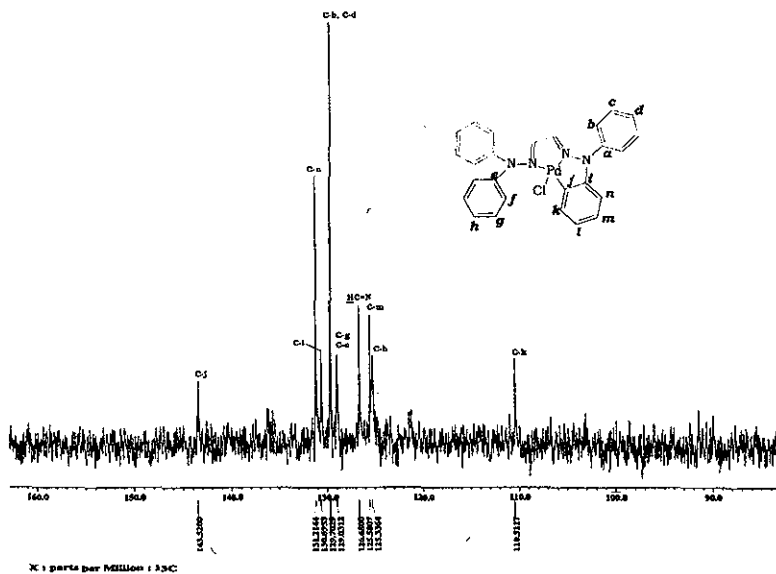


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para el complejo **IIa**

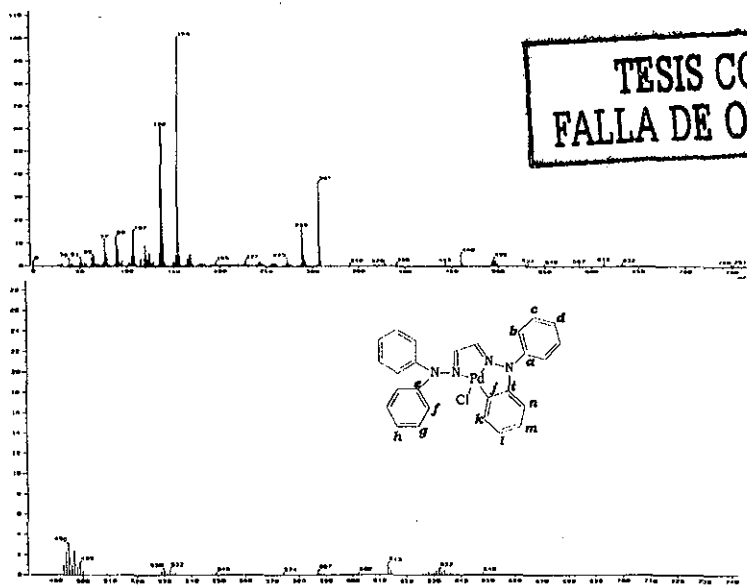


Figura 19. Espectro de masas (FAB^+) para el complejo **IIa**

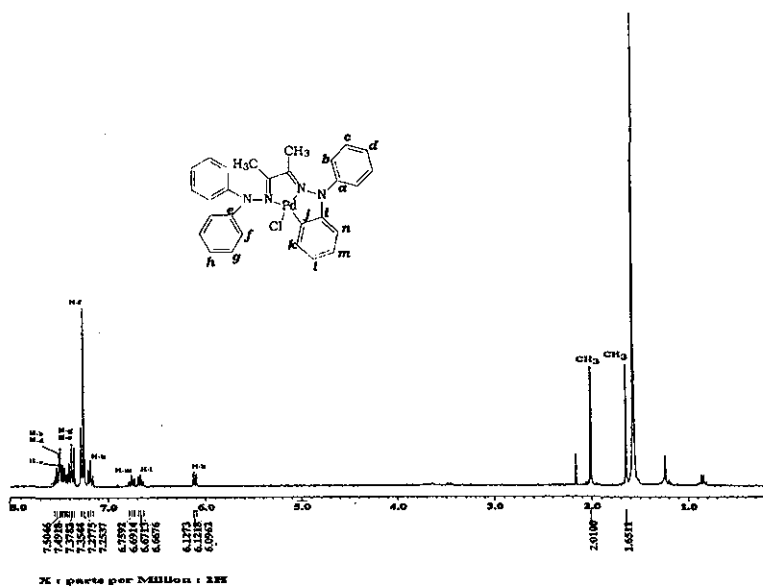


Figura 20. Espectro de RMN ¹H (CDCl₃) para el complejo IIb

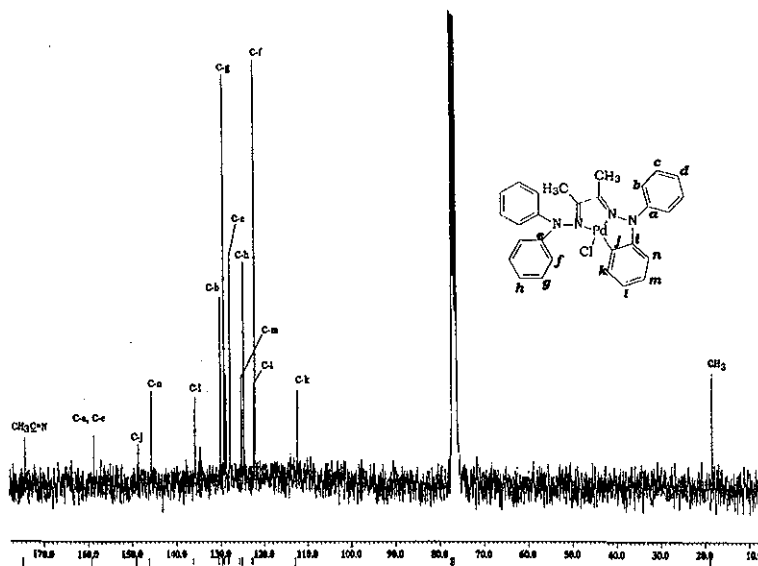


Figura 21. Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃) para el complejo IIb

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

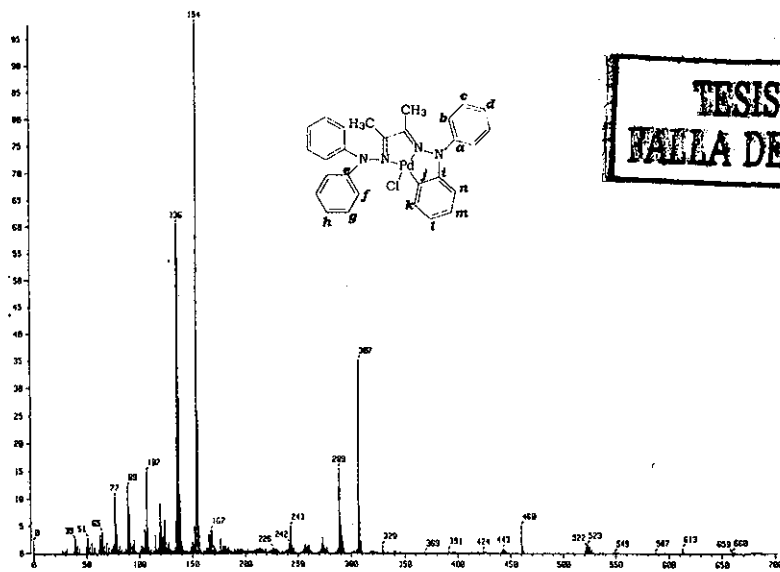


Figura 26. Espectro de masas (FAB+) para el complejo **IIc**

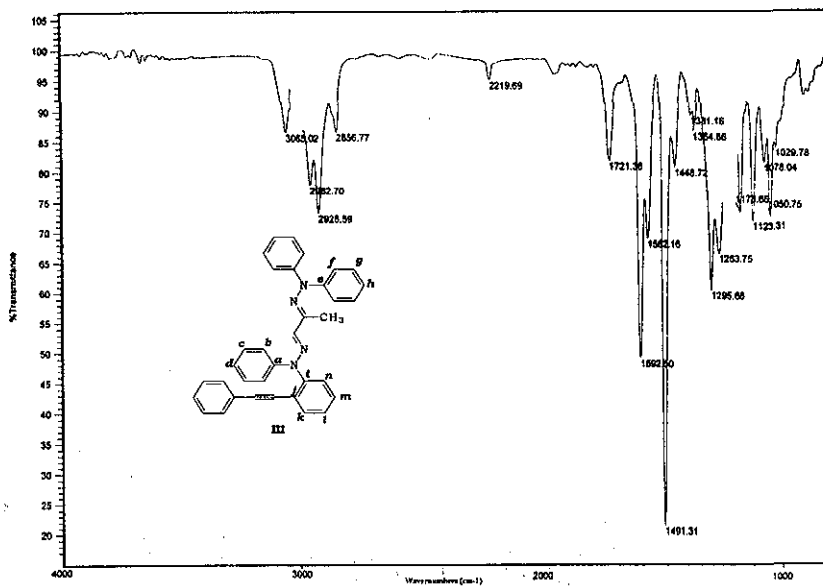


Figura 28. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo **III**

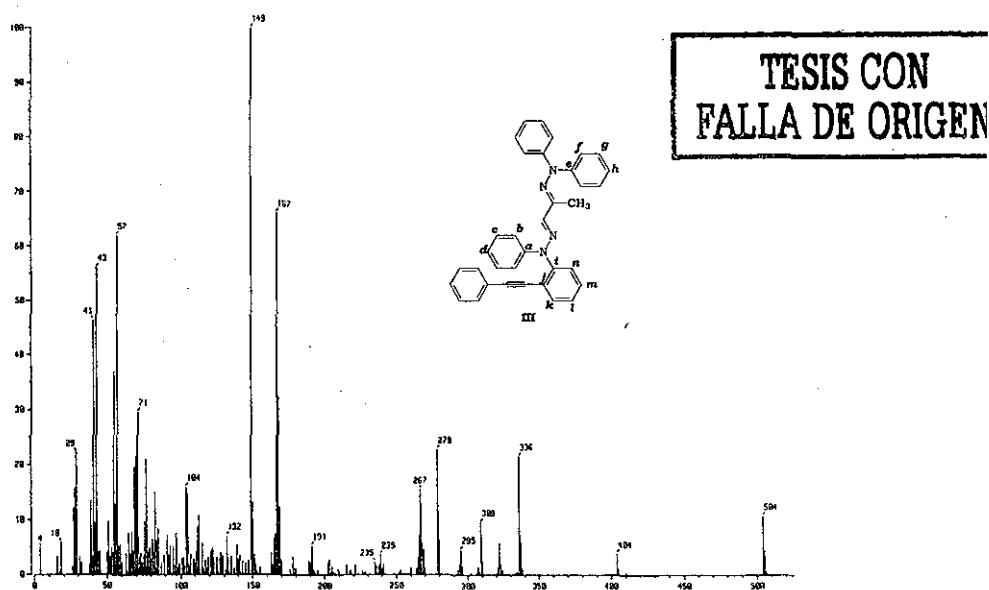


Figura 29. Espectro de masas (impacto electrónico) para el complejo III

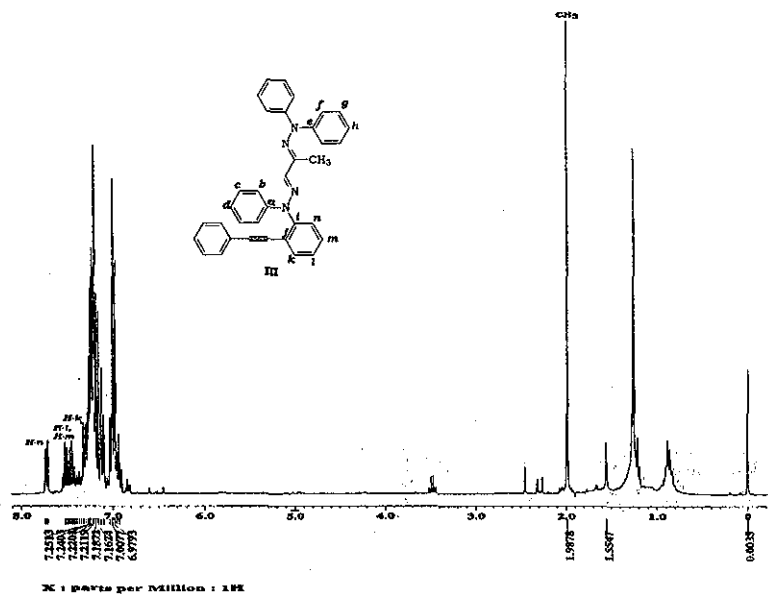


Figura 30. Espectro de RMN ¹H (CDCl₃) para el complejo III

Apéndice Cristalográfico

Table 10. Crystal data and structure refinement for {Chloro[N,N',C-(3-methyl-1,1,6,6-tetraphenyl-1,2,5,6-tetraazahepta-2,4-diene)]palladium(II)}

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code aO060s) | (Solved by: R. A. ToSCanO |
| Empirical formula | C ₂₇ H ₂₃ C ₁ N ₄ Pd |
| Formula weight | 545.34 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Orthorhombic |
| Space group | Pbca |
| Unit cell dimensions | a = 17.748(2) Å α = 90° b = 14.852(2) Å β = 90° c = 18.190(2) Å γ = 90° |
| Volume | 4794.8(10) Å ³ |
| Z | 8 |
| Density (calculated) | 1.511 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.908 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2208 |
| Crystal size | 0.40 x 0.38 x 0.08 mm red-plates |
| θ range for data collection | 2.11 to 25.00° |
| Index ranges | 0 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 0 |
| Reflections collected | 3922 |
| Independent reflections | 3922 (Rint = 0.0000) |
| Absorption correction | Psi scans |
| Max. and min. transmission | 1.000 and 0.775 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3922/0/298 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.991 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0765, wR2 = 0.1361 |
| R indices (all data) | R1 = 0.2110, wR2 = 0.189i |

Table 11. Atomic coordinates [$\times 10^4$] and equivalent isotropic displacement parameters $A \times 10^3$ for {Chloro[N,N',C-(3-methyl-1,1,6,6-tetraphenyl-1,2,5,6-tetraazahepta-2,4-diene)]palladium(II)}. $U(eq)$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | X | y | z | $U(eq)$ |
|-------|-----------|-----------|----------|---------|
| Pd | 8360(1) | 372(1) | 4806(1) | 51(1) |
| Cl | 7889 (2) | 1808 (3) | 4750 (3) | 78 (1) |
| N(1) | 7319(6) | -56(8) | 3314(6) | 46(3) |
| N(2) | 7827(5) | -337(8) | 3885(5) | 45(2) |
| C(3) | 8046(8) | -1159(10) | 3843(8) | 53(3) |
| C(4) | 8558(7) | -1465(10) | 4403(7) | 53(4) |
| N(5) | 8764(7) | -847(8) | 4898(7) | 60(3) |
| N(6) | 9224(7) | -1012(8) | 5492(7) | 59(3) |
| C(7) | 6684(8) | 399(11) | 3566(7) | 53(3) |
| C(8) | 6404(8) | 193(11) | 4274(9) | 68(5) |
| C(9) | 5757(11) | 651(18) | 4530(11) | 111(10) |
| C(10) | 5400(11) | 1170(2) | 4067(17) | 132(13) |
| C(11) | 5636(11) | 1333(18) | 3358(17) | 124(9) |
| C(12) | 6277(9) | 987(14) | 3117(11) | 86(6) |
| C(13) | 7688(7) | 305(11) | 2666(7) | 52(3) |
| C(14) | 8232(10) | 973(12) | 2735(10) | 82(5) |
| C(15) | 8538(12) | 1313(17) | 2137(12) | 129(10) |
| C(16) | 8347(13) | 1073(18) | 1454(12) | 117(8) |
| C(17) | 7829(11) | 401(18) | 1373(10) | 104(8) |
| C(18) | 7507(11) | 32(13) | 1994(10) | 79(6) |
| C(19) | 7839(8) | -1811(10) | 3252(8) | 64(4) |
| C(20) | 9381(11) | -1916(10) | 5720(9) | 70(5) |
| C(21) | 8830(10) | -2426(12) | 6016(9) | 75(5) |
| C(22) | 9009(16) | -3268(16) | 6260(14) | 122(10) |
| C(23) | 9760(2) | -3521(18) | 6267(11) | 144(16) |
| C(24) | 10287(16) | -3020(15) | 5979(14) | 121(10) |
| C(25) | 10107(16) | -2202(12) | 5697(10) | 77(5) |
| C(26) | 9371(8) | -233(11) | 5889(7) | 52(4) |
| C(27) | 8994(8) | 566(10) | 5666(8) | 60(4) |
| C(28) | 9159(10) | 1323(11) | 6080(9) | 75(5) |
| C(29) | 9627(12) | 1284(13) | 6696(12) | 103(7) |
| C(30) | 9972(11) | 493(16) | 6877(9) | 93(6) |
| C(31) | 9827(10) | -265(13) | 6505(9) | 76(6) |

Table 12. Bond lengths [A] and angles [°] for
 (Chloro[N,N',C-(3-methyl-1,1,6,6-tetraphenyl-1,2,5,6-tetraazahepta-2,4-
 diene)]palladium(II) .

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Pd-C(27) | 1.947(15) | Pd-N(5) | 1.955(12) |
| Pd-N(2) | 2.194(10) | Pd-Cl | 2.293(4) |
| N(1)-C(7) | 1.392(18) | N(1)-N(2) | 1.437(14) |
| N(1)-C(13) | 1.452(17) | N(2)-C(3) | 1.284(17) |
| C(3)-C(4) | 1.438(18) | C(3)-C(19) | 1.493(19) |
| C(4)-N(5) | 1.337(17) | N(5)-N(6) | 1.376(15) |
| N(6)-C(26) | 1.388(18) | N(6)-C(20) | 1.432(18) |
| C(7)-C(12) | 1.40(2) | C(7)-C(8) | 1.41(2) |
| C(8)-C(9) | 1.41(2) | C(9)-C(10) | 1.30(4) |
| C(10)-C(11) | 1.38(3) | C(11)-C(12) | 1.32(2) |
| C(13)-C(18) | 1.33(2) | C(13)-C(14) | 1.39(2) |
| C(14)-C(15) | 1.32(2) | C(15)-C(16) | 1.34(3) |
| C(16)-C(17) | 1.36(3) | C(17)-C(18) | 1.38(3) |
| C(20)-C(21) | 1.35(2) | C(20)-C(25) | 1.36(2) |
| C(21)-C(22) | 1.37(3) | C(22)-C(23) | 1.38(4) |
| C(23)-C(24) | 1.31(4) | C(24)-C(25) | 1.36(2) |
| C(26)-C(31) | 1.383(19) | C(26)-C(27) | 1.42(2) |
| C(27)-C(28) | 1.38(2) | C(28)-C(29) | 1.40(2) |
| C(29)-C(30) | 1.37(3) | C(30)-C(31) | 1.34(2) |
| C(27)-Pd-N(5) | 81.8(6) | C(27)-Pd-N(2) | 158.9(5) |
| N(5)-Pd-N(2) | 77.2(5) | C(27)-Pd-Cl | 96.3(5) |
| N(5)-Pd-Cl | 177.7(4) | N(2)-Pd-Cl | 104.8(3) |
| C(7)-N(1)-N(2) | 114.3(10) | C(7)-N(1)-C(13) | 117.0(11) |
| N(2)-N(1)-C(13) | 114.3(10) | C(3)-N(2)-N(1) | 115.1(11) |
| C(3)-N(2)-Pd | 111.8(9) | N(1)-N(2)-Pd | 133.0(9) |
| N(2)-C(3)-C(4) | 116.7(13) | N(2)-C(3)-C(19) | 125.8(13) |
| C(4)-C(3)-C(19) | 117.5(13) | N(5)-C(4)-C(3) | 115.7(13) |
| C(4)-N(5)-N(6) | 124.7(13) | C(4)-N(5)-Pd | 118.6(10) |
| N(6)-N(5)-Pd | 116.7(10) | N(5)-N(6)-C(26) | 111.8(12) |
| N(5)-N(6)-C(20) | 120.6(13) | C(26)-N(6)-C(20) | 126.4(13) |
| N(1)-C(7)-C(12) | 122.0(13) | N(1)-C(7)-C(8) | 118.6(14) |
| C(12)-C(7)-C(8) | 119.1(15) | C(9)-C(8)-C(7) | 118.7(18) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 118(2) | C(9)-C(10)-C(11) | 124(2) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 120(2) | C(11)-C(12)-C(7) | 120(2) |
| C(18)-C(13)-C(14) | 118.0(15) | C(18)-C(13)-N(1) | 121.7(17) |
| C(14)-C(13)-N(1) | 120.2(14) | C(15)-C(14)-C(13) | 119.0(18) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 124(2) | C(15)-C(16)-C(17) | 117.8(19) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 119(2) | C(13)-C(18)-C(17) | 122(2) |
| C(21)-C(20)-C(25) | 121.6(16) | C(21)-C(20)-N(6) | 120.0(17) |
| C(25)-C(20)-N(6) | 118.0(17) | C(20)-C(21)-C(22) | 118(2) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 118(2) | C(24)-C(23)-C(22) | 122(3) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 119(3) | C(24)-C(25)-C(20) | 119(2) |
| C(31)-C(26)-N(6) | 120.1(16) | C(31)-C(26)-C(27) | 122.4(16) |
| N(6)-C(26)-C(27) | 117.3(12) | C(28)-C(27)-C(26) | 115.1(14) |
| C(28)-C(27)-Pd | 132.7(13) | C(26)-C(27)-Pd | 112.2(11) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 121.9(17) | C(30)-C(29)-C(28) | 119.7(17) |
| C(31)-C(30)-C(29) | 121.0(17) | C(30)-C(31)-C(26) | 119.5(18) |

Table 13. Anisotropic displacement parameters [$\text{Å}^2 \times 10^3$] for (Chloro[N,N',C-(3-methyl-1,1,6,6-tetraphenyl-1,2,5,6-tetraazahepta-2,4-diene)]palladium(II).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [(ha')^2 U_{11} + \dots + 2hka' b' U_{12}]$$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| Pd | 58(1) | 47(1) | 50(1) | -3(1) | -3(1) | -2(1) |
| Cl | 79(2) | 59(2) | 97(3) | -9(3) | -13(3) | 14(2) |
| N(1) | 37(6) | 64(8) | 37(6) | -1(5) | -7(5) | -1(5) |
| N(2) | 53(6) | 42(6) | 41(5) | -2(6) | -5(5) | -3(6) |
| C(3) | 62(8) | 48(8) | 48(8) | -1(7) | 0(7) | -2(7) |
| C(4) | 66(10) | 53(8) | 41(7) | -5(7) | -1(7) | -5(7) |
| N(5) | 72(7) | 51(6) | 58(8) | 8(7) | 7(7) | -10(6) |
| N(6) | 65(8) | 53(7) | 60(8) | 4(6) | -30(6) | -5(6) |
| C(7) | 37(6) | 66(7) | 56(7) | -19(9) | -3(7) | -17(9) |
| C(8) | 54(9) | 75(12) | 74(11) | -12(9) | 8(7) | -5(8) |
| C(9) | 82(13) | 180(3) | 68(13) | -51(15) | 17(10) | -60(16) |
| C(10) | 40(11) | 200(3) | 150(3) | -110(3) | 17(14) | -14(15) |
| C(11) | 70(14) | 150(2) | 160(2) | -20(2) | -6(15) | 38(15) |
| C(12) | 50(9) | 112(16) | 95(14) | -22(13) | 0(9) | 17(10) |
| C(13) | 41(7) | 64(9) | 50(8) | 7(9) | 1(6) | 20(8) |
| C(14) | 86(13) | 88(12) | 70(11) | -4(10) | 7(10) | 0(11) |
| C(15) | 130(2) | 180(2) | 81(14) | 38(16) | 2(13) | -95(18) |
| C(16) | 86(13) | 170(2) | 93(16) | 50(17) | 23(15) | -27(18) |
| C(17) | 110(16) | 160(2) | 46(10) | 15(15) | 6(10) | 42(19) |
| C(18) | 71(10) | 91(14) | 74(12) | -1(10) | -33(10) | -8(9) |
| C(19) | 67(10) | 63(9) | 63(10) | 3(8) | -13(8) | -4(8) |
| C(20) | 106(14) | 47(9) | 56(10) | 10(8) | -9(9) | 10(9) |
| C(21) | 101(13) | 61(10) | 63(11) | 5(9) | 25(10) | -3(10) |
| C(22) | 190(3) | 76(16) | 95(18) | 14(14) | 40(2) | -36(18) |
| C(23) | 310(5) | 83(17) | 35(10) | 23(11) | -40(2) | 0(3) |
| C(24) | 160(2) | 91(17) | 120(2) | -22(16) | -41(18) | 70(17) |
| C(25) | 87(12) | 78(12) | 67(11) | -2(9) | -21(10) | 16(10) |
| C(26) | 58(8) | 61(10) | 38(7) | -7(8) | 6(6) | -8(8) |
| C(27) | 63(9) | 65(11) | 54(9) | 16(8) | 12(7) | -19(8) |
| C(28) | 119(15) | 52(10) | 55(10) | -13(9) | -19(10) | -6(10) |
| C(29) | 160(2) | 64(13) | 88(14) | -24(11) | -39(14) | -6(13) |
| C(30) | 115(15) | 122(18) | 43(9) | 4(12) | -31(9) | -27(16) |
| C(31) | 95(12) | 73(12) | 61(11) | 10(11) | -39(9) | -23(11) |

Table 14. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for {Chloro[N,N',C-(3-methyl-1,1,6,6-tetraphenyl-1,2,5,6-tetraaza-hexa-2,4-diene)]}palladium(II).

| | x | y | z | U(eq) |
|----------|-------|-------|------|-------|
| H(4) | 8744 | -2071 | 4423 | 80 |
| H(8) | 6660 | -240 | 4577 | 80 |
| H(9) | 5568 | 558 | 5018 | 80 |
| H(10) | 4958 | 1470 | 4242 | 80 |
| H(11) | 5324 | 1690 | 3041 | 80 |
| H(12) | 6474 | 1154 | 2645 | 80 |
| H(14) | 8380 | 1180 | 3214 | 80 |
| H(15) | 8928 | 1757 | 2190 | 80 |
| H(16) | 8563 | 1369 | 1035 | 80 |
| H(17) | 7704 | 180 | 893 | 80 |
| H(18) | 7133 | -432 | 1950 | 80 |
| H (19A) | 7498 | -1519 | 2918 | 80 |
| H(19B) | 8279 | -2004 | 2990 | 80 |
| H(19C) | 7595 | -2324 | 3468 | 80 |
| H(21) | 8317 | -2222 | 6031 | 80 |
| H(22) | 8649 | -3691 | 6449 | 80 |
| H(23) | 9923 | -4068 | 6496 | 80 |
| H(24) | 10802 | -3212 | 5935 | 80 |
| H(25) | 10470 | -1801 | 5482 | 80 |
| H(28) | 8960 | 1894 | 5926 | 80 |
| H(29) | 9688 | 1798 | 7011 | 80 |
| H(30) | 10342 | 488 | 7262 | 80 |
| H(31) | 10026 | -832 | 6668 | 80 |