



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

## Síntesis del 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N*- iliden)-4-metiltiazol y su reacción de ciclopaladación

# T E S I S

QUÉ PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A

**ALBERTO REYES DE LOSO**

ASESOR:

**DR. FERNANDO ORTEGA JIMÉNEZ**



CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO | 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  
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 del 2-(N,N-defenilhidrazono-N-iliden)-4-metiliazol y su reacción de ciclopaladación.

Que presenta el pasante: Alberto Reyes Deloso

Con número de cuenta: 306143409 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura de Química Industrial

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

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 13 de Noviembre de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José Guillermo Penieres	
VOCAL	M. en C. Ofelia Vega Vázquez	
SECRETARIO	Dr. Fernando Ortega Jiménez	
1er. SUPLENTE	Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo	
2do. SUPLENTE	Dra. Esther Agacino Valdés	

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

# Dedicatorias

Para mis padres, Floriberto Reyes Velasco y Rita Deloso Saucedo, por todo su apoyo incondicional no solo para la realización de mi licenciatura sino por todo el apoyo que me han brindado; a mi padre por su incondicional apoyo y consejos que me brinda día con día, por enseñarme que no solo es cumplir con el objetivo sino que hay que hacerlo con un estilo propio y de manera impecable; a mi madre por su confianza y por enseñarme a nunca rendirme, que si fallo en algún momento tengo que volver a intentarlo, e intentarlo hasta lograrlo.

Para mis hermanos, Rita Angelica Reyes Deloso y Miguel Angel Reyes Deloso, porque si en alguien tengo fe, es en ellos; a mi hermana porque el hecho de tener capacidades diferentes, me da una enseñanza de lo que es ser humano; y a mi hermano que, a pesar de ser más joven, aprendo bastante de él y porque tengo que demostrarle que puede llegar a cumplir sus metas y mucho más que eso.

**Para mis abuelos, padres y hermanos, por enseñarme que la familia, es lo más importante que hay sobre todas las cosas.**

# Agradecimientos

A mis padres y hermanos por el apoyo y ayuda que me brindaron todo este tiempo y porque ellos son los testigos de mi desarrollo como estudiante.

A mis abuelos, Jesús Deslosó y Lourdes Saucedo, porque siempre me han brindado apoyo en mi vida como estudiante, y preocuparse siempre por el bienestar mío y de mi familia.

A mis tíos, Jesús, Jorge, Gloria y Lourdes, porque nunca me han dado la espalda y siempre me han demostrado cariño preocupándose por mí, y por darme su confianza.

A mis amigos por su amistad y porque siempre los tendré para contar con ellos.

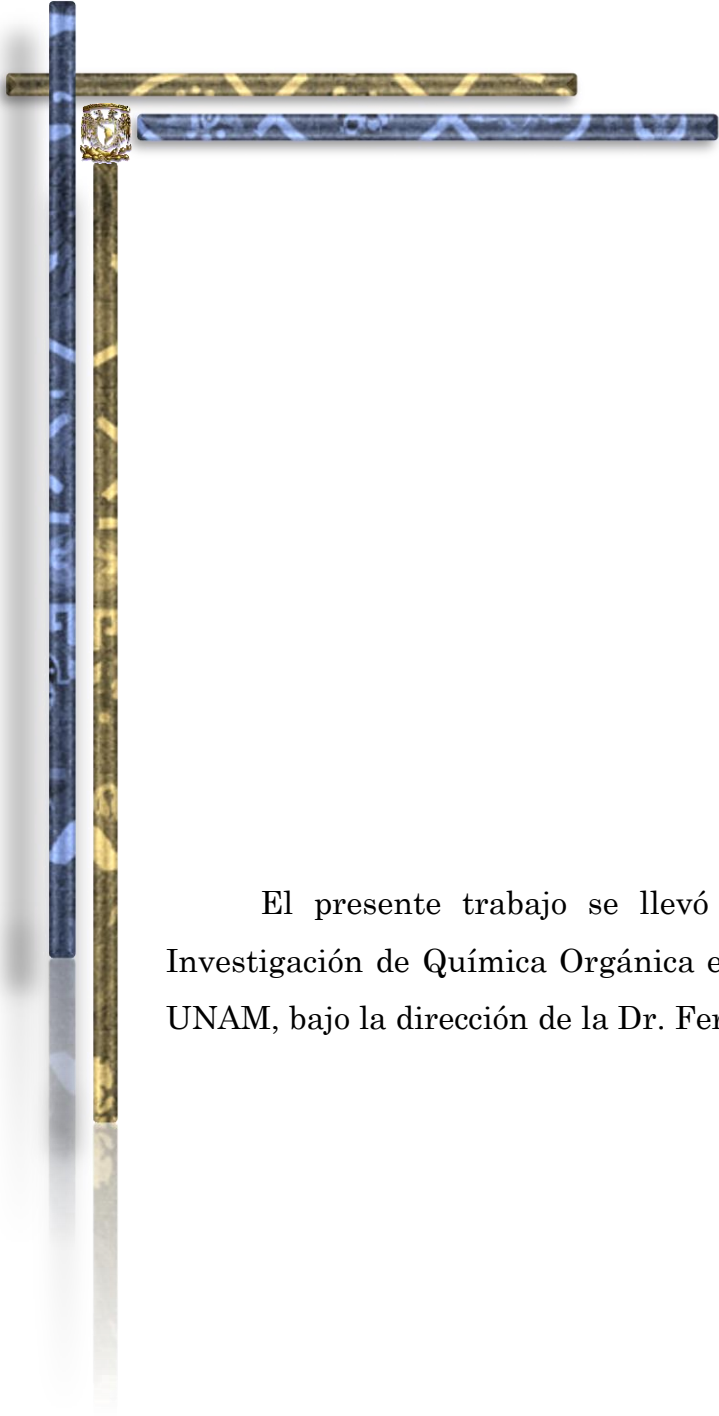
Al Lic. Miguel Ángel Ortiz Mandujano, por su hermandad y apoyo durante la universidad.

A mi asesor, Dr. Fernando Ortega Jiménez, por darme la oportunidad de realizar este proyecto, por sus enseñanzas, consejos y regaños que me ayudaron a realizar este trabajo y forjarme como profesional, por su paciencia y comprensión para soportar mis tiempos de ausencia.

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

A toda la UNAM por ser mi casa desde el CCH-V hasta ahora en la FES-C, siempre estaré orgulloso y agradecido con esta casa de estudios.

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



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



Hay en el químico una forma de pensamiento por la cual todas las ideas se hacen visibles en su mente como los sones de una pieza de música imaginada. Esta forma de pensamiento se desarrolla en su más alto grado en Faraday, de donde surge que para quien no esté familiarizado con este método de pensar, sus trabajos científicos parecen áridos y secos, y se limitan a una serie de investigaciones unidas entre sí, mientras que su discurso oral cuando enseña o explica es intelectual, elegante y de claridad maravillosa.

**Justus von Liebig**  
*Químico Alemán (1803-1873)*

# Contenido

<b><u>ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS</u></b>	<b><u>IX</u></b>
<b><u>LISTA DE COMPUESTOS</u></b>	<b><u>X</u></b>
<b>1. <u>INTRODUCCIÓN</u></b>	<b>1</b>
<b>2. <u>HIPÓTESIS</u></b>	<b>3</b>
<b>3. <u>OBJETIVOS</u></b>	<b>4</b>
<b>3.1 OBJETIVO GENERAL</b>	<b>4</b>
<b>3.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>4</b>
<b>4. <u>GENERALIDADES</u></b>	<b>5</b>
<b>4.1 ALDEHÍDOS Y CETONAS</b>	<b>5</b>
<b>4.1.1 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA</b>	<b>5</b>
<b>4.2 HIDRAZONAS Y DERIVADOS</b>	<b>7</b>
<b>4.2.1 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA</b>	<b>7</b>
<b>4.2.2 PREPARACIÓN</b>	<b>7</b>
<i>4.2.2.1 A partir de aldehídos y cetonas</i>	<i>7</i>
<i>4.2.2.2 A partir de sales de diazonio y metilos activados</i>	<i>8</i>
<b>4.2.3 APLICACIONES</b>	<b>9</b>
<b>4.3 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA</b>	<b>11</b>
<b>4.3.1 ASPECTOS GENERALES</b>	<b>11</b>
<b>4.3.2 REGLA DE LOS 18 ELECTRONES</b>	<b>12</b>
<b>4.4 COMPLEJOS CICLOPALADADOS</b>	<b>15</b>
<b>4.4.1 DEFINICIÓN</b>	<b>15</b>
<b>4.4.2 CLASIFICACIÓN</b>	<b>16</b>
<b>4.4.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN</b>	<b>18</b>
<i>4.4.3.1 Paladación directa</i>	<i>18</i>
<i>4.4.3.2 Adición oxidativa</i>	<i>19</i>
<i>4.4.3.3 Transmetalación</i>	<i>20</i>
<b>5. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u></b>	<b><u>22</u></b>
<b>5.1 MATERIAL Y EQUIPO</b>	<b>22</b>



<b>5.2</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
<b>5.2.1</b>	<b>PREPARACIÓN DEL LIGANTE 2-(N,N-DIFENILHIDRAZONO-N<sup>2</sup>-ILIDEN)-4-METILTIAZOL.</b>	<b>23</b>
	<i>5.2.1.1 Purificación del ligante</i>	<i>23</i>
<b>5.2.2</b>	<b>SÍNTESIS DEL COMPLEJO 1</b>	<b>24</b>
	<i>5.2.2.1 Purificación del Complejo 1</i>	<i>25</i>
<b>5.2.3</b>	<b>SÍNTESIS DEL COMPLEJO 2</b>	<b>26</b>
	<i>5.2.3.1 Purificación del Complejo 2</i>	<i>27</i>
<b>6.</b>	<b><u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	<b><u>28</u></b>
<b>6.1</b>	<b>SÍNTESIS DEL LIGANTE</b>	<b>28</b>
<b>6.1.1</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE</b>	<b>29</b>
	<i>6.1.1.1 Espectrometría de Masas (E.M.)</i>	<i>29</i>
	<i>6.1.1.2 Espectrofotometría de Infrarrojo (IR)</i>	<i>30</i>
	<i>6.1.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H</i>	<i>31</i>
	<i>6.1.1.4. Espectroscopia bidimensional HETCOR (<sup>1</sup>H vs <sup>13</sup>C)</i>	<i>32</i>
	<i>6.1.1.5. Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C</i>	<i>33</i>
<b>6.2.</b>	<b>SÍNTESIS DE LOS PALADACICLOS (COMPLEJO 1 Y COMPLEJO 2)</b>	<b>34</b>
<b>6.2.1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO 1</b>	<b>35</b>
	<i>6.2.1.1. Espectroscopia de Masas (E.M.).</i>	<i>35</i>
	<i>6.2.1.2. Espectrofotometría de Infrarrojo (IR)</i>	<i>36</i>
	<i>6.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H</i>	<i>37</i>
	<i>6.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C</i>	<i>38</i>
<b>6.2.2.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO 2</b>	<b>39</b>
	<i>6.2.2.1. Espectrometría de Masas (E. M.)</i>	<i>39</i>
	<i>6.2.2.2. Espectrofotometría de Infrarrojo (I. R.)</i>	<i>40</i>
	<i>6.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H</i>	<i>41</i>
<b>7.</b>	<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>43</u></b>
<b>8.</b>	<b><u>REFERENCIAS</u></b>	<b><u>44</u></b>

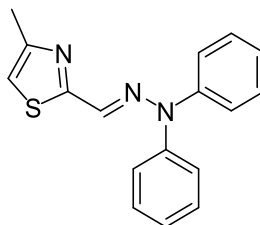
## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

---

- Amb. Ambiente
- ar. Abundancia Relativa
- Ar. Arilo
- cm Centímetros
- cod Ciclooctadieno
- dba Dibenzalacetona
- Desc. Descompone
- DMSO Sulfoxido de dimetilo
- e<sup>-</sup> Electrón
- EM Espectrometría de Masas
- FAB Bombardeo de Átomos Rápidos (por sus siglas en ingles)
- h Horas
- Hz Hertz
- IR Espectro de Infrarrojo
- m/z Relación masa carga
- mL Mililitros
- NAE Número Atómico Efectivo
- ppm Partes por millón
- RMN Resonancia Magnética Nuclear
- T Temperatura
- TMS Tetrametilsilano
- TMSCN Cianuro de Tetrametilsilano
- THF Tetrahidrofurano
- OTf Triflato
- DEAD Azodicarboxilato de Dietilo

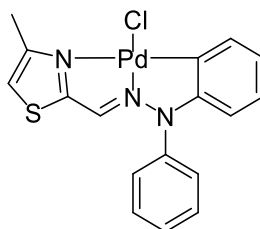
## LISTA DE COMPUESTOS

❖ *2-(N,N-difenilhidrazono-N-iliden)-4-metiltiazol*



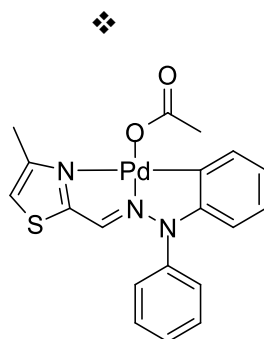
**Ligante**

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



**Complejo 1**

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



**Complejo 2**

# 1. INTRODUCCIÓN

---

La química organometálica ha tenido un acelerado desarrollo en la experimentación de los metales de transición durante las últimas décadas, en los ámbitos tanto científicos como tecnológicos, lo que ha provocado que esta disciplina se considere en la actualidad como una de las áreas más importantes de la química. [1] [2] [3] Al incluir en su ámbito de estudio a todos los compuestos en los que un metal se acople a una especie orgánica, la química organometálica es extraordinariamente amplia. [4]

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

Uno de los sistemas organometálicos con mayor interés son los denominados complejos organopaladados, debido a que poseen una aplicación química muy vasta y, dentro de la gran cantidad de estos compuestos, hay una enorme atención por los sistemas denominados paladaciclos o ciclopaladados. [5]

Un complejo ciclopaladado o paladaciclo es aquel que se forma cuando un ligante reacciona en presencia de una fuente de paladio, experimentando una paladación intermolecular con la formación de un anillo generalmente de cinco miembros y un enlace  $\sigma$ -Pd-C. Este tipo de complejos pueden encontrarse conteniendo una gran variedad de grupos funcionales y estructuras diversas tales como: azobencenos, [6] aminas, [7] iminas, [8] piridinas, [9] tiocetonas, [10] amidas, [11] [12] amidinas, [13] tioéter, [14] entre otros.

Los complejos ciclopaladados han sido ampliamente estudiados, debido a la actividad biológica que poseen algunos de estos complejos [15] a su uso como principales activos antitumorales [16] [17] y principalmente por sus aplicaciones como sistemas catalíticos. [4] [18] [19]

Sin embargo, existen pocos ejemplos en la literatura en donde compuestos del tipo heteroarilhidrazonas han sido empleados como ligantes en la obtención de sistemas ciclopaladados, este hecho hace que la síntesis de paladaciclos a partir de este tipo de ligantes se vuelva de suma importancia, ya que con esto se podrá tener acceso a sistemas organometálicos de gran interés.

Dado lo anterior, en esta tesis se describen los resultados alcanzados sobre la síntesis de un compuesto orgánico derivado de una arilhidrazona, la cual posee una arquitectura química adecuada que le permitió funcionar como ligante tridentado [C,N,N], para poder experimentar un reacción de ciclopaladación en presencia de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  y/o  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ , dando como resultado la formación de dos nuevos complejos ciclopaladados interesantes desde el punto de vista estructural, sintético y/o catalítico.

Y a pesar de la gran variedad de ligantes que se han empleado para la síntesis de complejos ciclopaladados, resulta sorprendente que el número de ligantes del tipo heteroarilhidrazonas en la obtención de complejos ciclopaladados sea limitado, a pesar del significativo número de publicaciones relacionadas en la síntesis de estos sistemas. En este sentido, la síntesis de paladaciclos a partir de ligantes heteroarilhidrazonas se vuelve de suma importancia.

## 2. HIPÓTESIS

---

Es bien sabido que entre un aldehído y una hidrazina existe una reacción clásica de adición-eliminación, y que por otro lado, un ligante tridentado [C,N,N] en presencia de una fuente de paladio se experimenta una reacción de ciclopaladación, entonces es posible realizar la síntesis del 2-(*N,N*-difenílhidrazono-*N*-iliden)-4-metiltiazol a partir de una reacción clásica de adición-eliminación entre el 4-metiltiazol-2-carbaldehído y *N,N*-difenílhidrazina, y que éste pueda actuar como un ligante tridentado [C,N,N] en presencia de una fuente de paladio ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  y/o  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ ), experimentando una paladación intermolecular, conduciendo de esta forma a la formación de nuevos complejos ciclopaladados.

## 3. OBJETIVOS

---

### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la síntesis del 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N*-iliden)-4-metiltiazol y utilizarlo como ligante tridentado [C,N,N] ante una fuente de paladio para estudiar su reacción de paladación, con la finalidad de obtener nuevos sistemas ciclopaladados.

#### 3.1.1 Objetivos Particulares

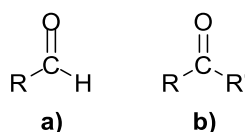
- ❖ Realizar la síntesis de 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N*-iliden)-4-metiltiazol a partir de una reacción de adición-eliminación, entre el 4-metiltiazol-2-carbaldehído y *N,N*-difenilhidrazina.
- ❖ Estudiar la reacción de ciclopaladación entre el ligante 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N*-iliden)-4-metiltiazol y dos diferentes fuentes de paladio ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  y  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ ).
- ❖ Realizar la caracterización espectroscópica de los productos obtenidos utilizando las técnicas de Resonancia Magnética Nucleara de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) Espectrometría de Masas (EM) y Espectrofotometría de infrarrojo (IR).

## 4. GENERALIDADES

### 4.1 ALDEHÍDOS Y CETONAS

#### 4.1.1 Definición y Estructura

Los aldehídos son sustancias de estructura general  $RCHO$ ; por otro lado las cetonas son compuestos de estructura general  $RR'CO$ , en donde los grupos  $R$  y  $R'$  pueden ser alifáticos o aromáticos. Los aldehídos y las cetonas contienen al grupo carbonilo,  $C=O$ , y a menudo se denominan colectivamente compuestos carbonílicos. El grupo carbonilo es el que determina en gran medida la química de aldehídos y cetonas. En la **Figura 1** se muestra la estructura general de un aldehído (**a**) y una cetona (**b**). [20] [21]



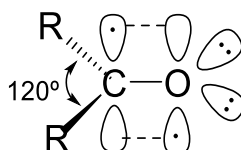
**Figura 1**

No es de sorprender que aldehídos y cetonas se asemejen en la mayoría de sus propiedades. Sin embargo, el grupo carbonilo de los aldehídos tiene, unido, un hidrógeno, mientras el de cetonas tiene dos grupos orgánicos. Esta diferencia estructural afecta a sus propiedades de dos formas:

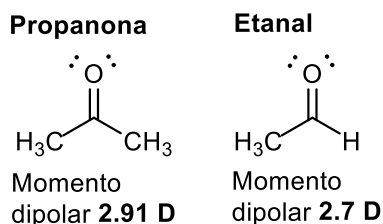
- Los aldehídos suelen ser más reactivos que las cetonas en reacciones de adición nucleofílica.

El grupo carbonilo es quien rige la química de los aldehídos y las cetonas, este grupo contiene un doble enlace carbono-oxígeno, el cual es similar en muchos aspectos al doble enlace carbono-carbono de los alquenos. El átomo de carbono carbonílico presenta una hibridación  $sp^2$  y forma tres enlaces  $\sigma$  (sigma). El cuarto electrón de valencia permanece en un orbital  $p$  del carbono y forma un enlace  $\pi$  (pi) con el oxígeno por traslape con un orbital  $p$  del oxígeno, como se muestra en la **Figura 2**. [20]



**Figura 2**

Los hechos mencionados concuerdan con la descripción orbital del grupo carbonílico. Estudios espectroscópicos y de difracción electrónica de aldehídos y cetonas indican que el oxígeno, el carbono carbonílico y los otros dos átomos unidos a él se encuentran en un plano; los tres ángulos de enlace del carbono están muy próximos a los  $120^\circ$  (véase la **Figura 2**). Los momentos dipolares considerables de aldehídos y cetonas indican que los electrones carbonílicos se comparten desigualmente como se muestra en la **Figura 3**.

**Figura 3**

El efecto más importante de la polarización del grupo carbonilo está en la reactividad química del doble enlace  $C=O$ . Debido a que el carbono carbonílico lleva una carga parcial positiva, es un sitio electrofílico y reacciona con nucleófilos. A la inversa, el oxígeno lleva una carga parcial negativa, por lo que es un sitio nucleofílico y reacciona con electrófilos.

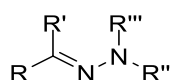
**Figura 4: Estructuras resonantes del grupo carbonílico**

Por ser plano, la parte de la molécula que contiene al grupo carbonilo queda disponible al ataque ya sea por arriba y por abajo en dirección perpendicular al plano del grupo, por lo que no es de sorprenderse que este grupo polarizado sea muy reactivo. La reacción más común de los aldehídos y cetonas es la adición nucleofílica, en la cual un nucleófilo (*Nu*), se adiciona al carbono electrofílico del grupo carbonilo. [21] [20]

## 4.2 HIDRAZONAS Y DERIVADOS

### 4.2.1 Definición y Estructura

Las hidrazonas son derivados del amoníaco, las cuales provienen de la condensación de hidrazinas y cetonas y aldehídos. [22] Las hidrazonas cuya estructura general se muestra en la **Figura 5**, comúnmente suelen ser sólidas, de modo que una reacción que se lleva a cabo con una hidrazina sirve para convertir un compuesto carbonílico líquido en un derivado sólido cuya caracterización es más fácil. [23]



**Figura 5**

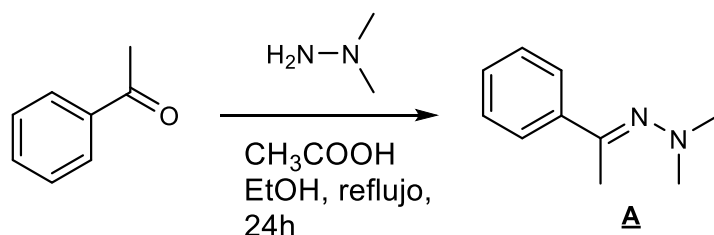
Estos compuestos pueden ser clasificados de acuerdo a la combinación de los grupos *R* sobre el átomo de nitrógeno con hibridación  $sp^3$ ; de esta manera, se hace referencia a hidrazonas ( $R''=R'''=H$ ), hidrazonas *N*-sustituidas ( $R''=H$  y  $R'''=$  alquilo o arilo) e hidrazonas *N,N*-disustituidas ( $R''=R'''=$  alquilo o arilo).

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

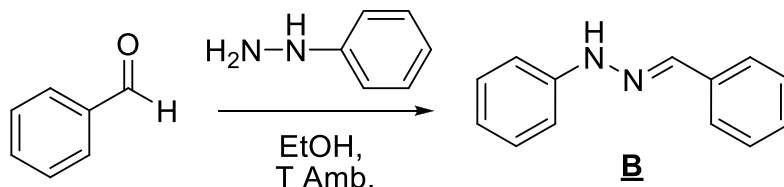
### 4.2.2 Preparación

#### 4.2.2.1 A partir de aldehídos y cetonas

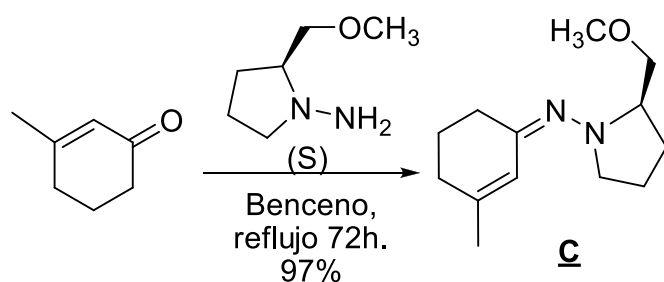
La formación de hidrazonas *N,N*-disustituidas a partir de aldehídos o cetonas, son procedimientos habituales. La mayoría de los métodos de reacción descritos hasta la fecha, implican el uso de metanol o etanol como disolvente sin catalizadores a temperatura de reflujo, aunque a veces es necesario emplear una catálisis ácida. En el **Esquema 1** se muestran ejemplos típicos del procedimiento de formación de hidrazonas.

**Esquema 1**

**A)** Formación de dimetilhidrazonas.



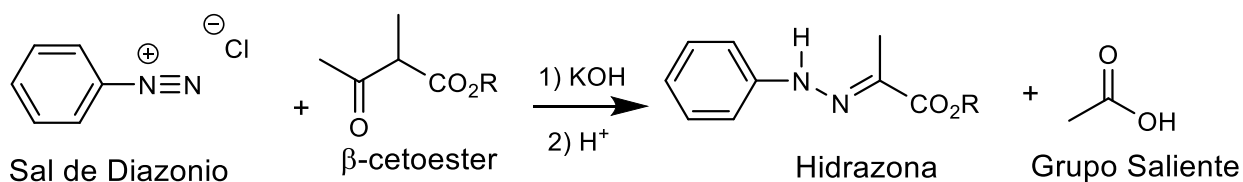
**B)** Formación de fenilhidrazonas.



**C)** Formación de hidrazonas quirales.

#### 4.2.2.2 A partir de sales de diazonio y metilos activados

En particular la reacción de Japp-Klingemann, [24] [25] [26] [27] es un procedimiento por el cual se forman compuestos fenilazóicos por la reacción de sales de diazonio con compuestos de metilenos activados. Típicamente no se aísla el compuesto fenilazóico, sino que se hace reaccionar *in situ* con una base, dando como resultado la pérdida de un grupo saliente y la formación de la fenilhidrazona correspondiente, el **Esquema 2** muestra un ejemplo de esta reacción.



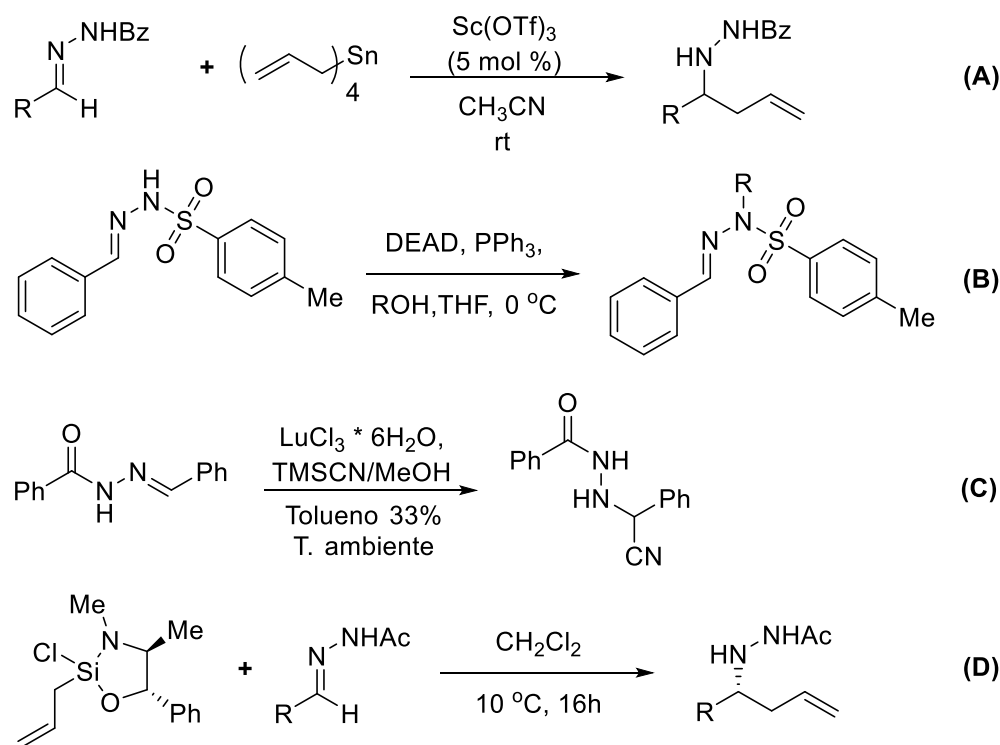
**Esquema 2.** Formación de hidrazona por medio de reacción Japp-Klingemann

Cuando se tiene un metileno que tiene dos grupos electroattractores débiles, en primera instancia se forma un azocompuesto inestable, el cual es transformado en

arilhidrazona por hidrólisis de uno de los grupos atractores de electrones; los compuestos que experimentan dicha reacción son grupos carboxilo, acilo y alcoxycarbonilo.

### 4.2.3 Aplicaciones

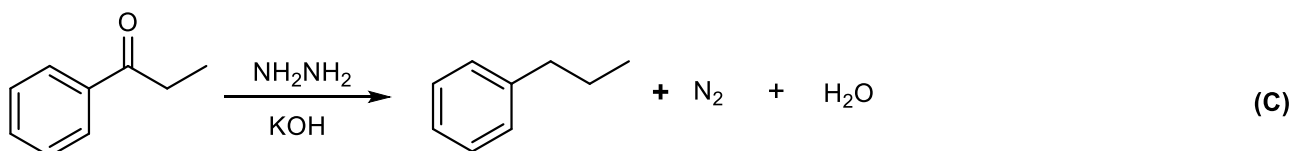
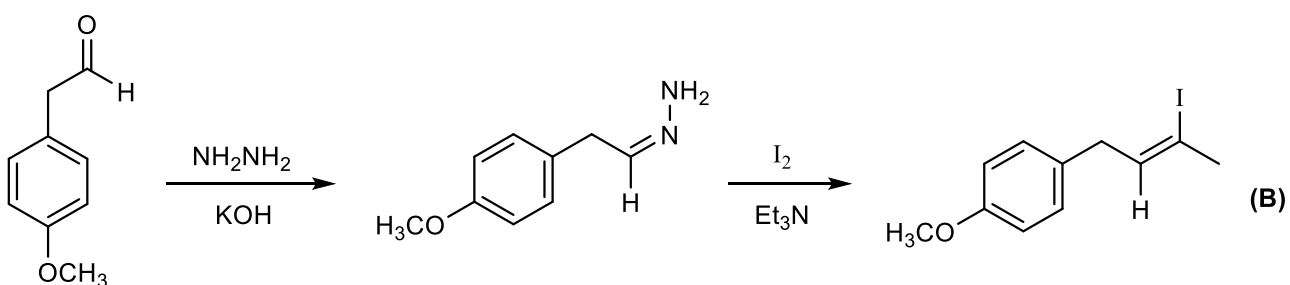
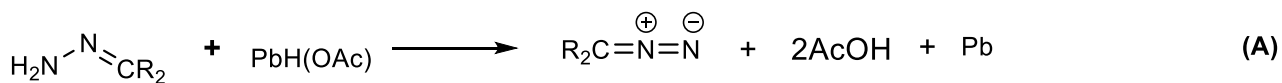
Las hidrazonas son una clase importante de productos químicos intermedios, que pueden actuar como electrófilos y como nucleófilos en reacciones como se muestran a continuación en el **Esquema 3**, entre otras.



**Esquema 3.** A) Reacciones de tipo Mannich. B) Reacciones Mitsunobu. C) Hidrocianación asimétrica. D) Alilación.

Asimismo, este tipo de compuestos presentan innumerables aplicaciones farmacológicas como antimicrobianos, anticonvulsivos, analgésicos, antiinflamatorios, antiplaquetarios, antituberculosos, y como agentes antitumorales. [28] [29] [30]

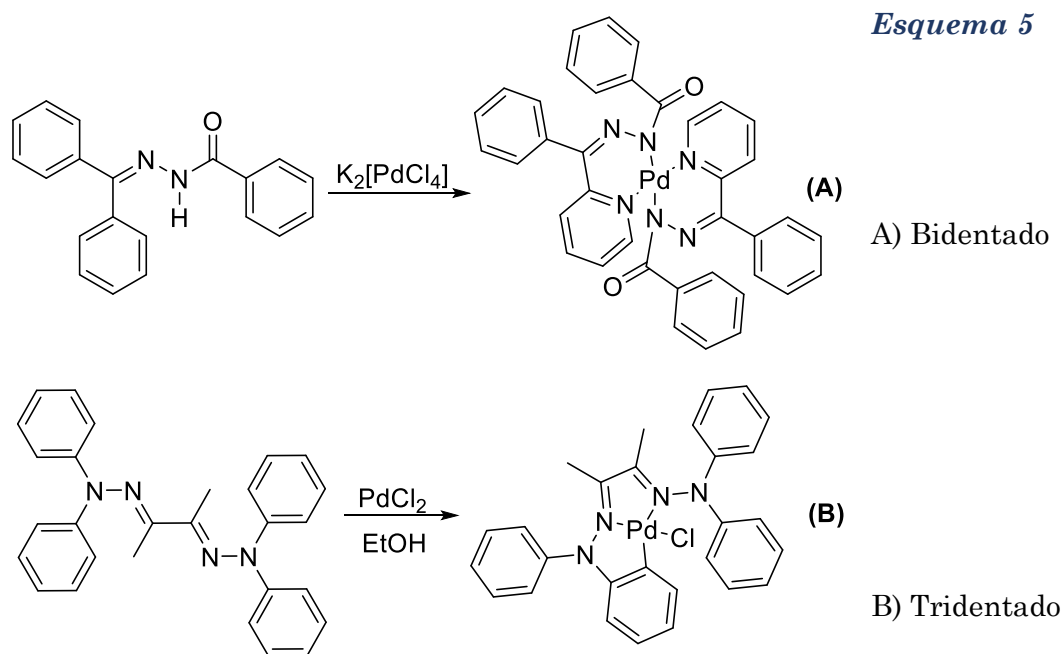
De igual forma suelen actuar como intermediarios sintéticos en la preparación de compuestos diazo, [31] [32] **Esquema (4A)**, yoduros de vinilo, [33] [34] **Esquema (4B)**, y es un reactivo la hidrazina más sencilla (o sin sustituyentes) para la reducción de Wolff-Kishner [35] **Esquema (4C)**.



#### Esquema 4.

A) Compuestos Diazo. B) Yoduros de Vinilo. C) Reacción de Wolf-Kishner

De manera particular, las fenilhidrazonas son ligantes versátiles que suelen emplearse en química de coordinación y química organometálica; de acuerdo a la forma de unirse al metal, pueden actuar como ligante bidentado [36] y/o tridentado [37], como se muestra en el **Esquema 5**.



En este contexto, es conocido que las hidrazonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas han sido empleadas como ligantes para formar complejos con varios compuestos metálicos para la formación de sistemas dinucleares. [38]

Las fenilhidrazonas y los 2,4-difenilhidrazonas suelen ser compuestos sólidos y sus puntos de fusión pueden utilizarse para identificar su respectivo compuesto carbonílico. Las mono y las difenilhidrazonas también se utilizan en síntesis orgánica para formar varios derivados heterocíclicos, tales como pirrolidina e indol. [39]

## 4.3 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

### 4.3.1 Aspectos Generales

La química organometálica se encarga del estudio de aquellos compuestos que presentan enlaces metal-carbono, de su síntesis y de su reactividad. Un compuesto organometálico presenta un enlace directo  $\sigma M-C$  o, en su defecto, se encuentra que en muchos casos de ligantes que pueden enlazarse al metal con participación de un enlace  $\pi$ . [40]

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

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

### 4.3.2 Regla de los 18 electrones

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

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

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

Para poder aplicar esta regla, utilizando cualquier de los dos métodos antes mencionados, es importante conocer los tipos de ligantes más comunes que existen, así como su donación electrónica, es decir, cuántos electrones donan al átomo metálico. [41]

Los ligantes a veces se llegan a clasificar como se muestra a continuación:

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

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

Tabla 1: Tipos de ligantes más comunes

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

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

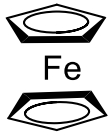
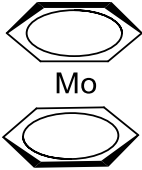
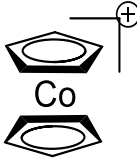
En la **Tabla 2** se muestra los elementos de transición junto con su número de electrones  $d$  así como su estado de oxidación.



**Tabla 2: Electrones  $d$  en los metales de transición en función de su estado de oxidación.**

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

La aplicación de la regla es simple. En el **Esquema 6** se muestran algunos ejemplos empleando ambos métodos.


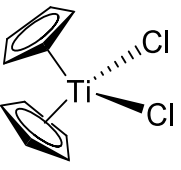
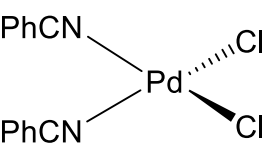
<u>Modelo Iónico</u>			<u>Modelo Covalente</u>	
2x C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	12e		2 x C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	10e
Fe <sup>2+</sup>	6e		Fe	8e
	<u>18e</u>			<u>18e</u>
2 x C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12e		2 x C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12e
Mo	6e		Mo	6e
	<u>18e</u>			<u>18e</u>
2 x C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	12e		2 x C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	10e
Co <sup>3+</sup>	6e		Co	9e
	<u>18e</u>		Carga	<u>-1e</u>
				18e

**Esquema 6: Aplicación de la regla de los 18 electrones en modelo iónico y covalente**

No obstante, como toda regla tiene sus excepciones y algunos metales son estables a  $16e^-$  en lugar de  $18e^-$ , esto se debe a que uno de los nueve orbitales es de muy alta energía y tiende a permanecer vacío. Esto suele ocurrir para los compuestos de los metales  $d^8$  de los grupos 8-11 mostrados en la **Tabla 2**, siendo el grupo 10 el que muestra la mayor

tendencia a formar compuestos estables a  $16e^-$ . Estos complejos normalmente adoptan la geometría cuadrada, lo que hace que el orbital  $dx^2-y^2$  sea de muy alta energía, ya que sufre la repulsión provocada por los 4 ligantes. [42]

En el **Esquema 7** se muestran algunos ejemplos de compuestos organometálicos que son estables a 16 electrones:

<u>Modelo Iónico</u>			<u>Modelo Covalente</u>	
2 x $C_5H_5^-$	8e		2 x $C_5H_5$	6e
$Ni^{2+}$	8e		Ni	10e
	<u>16e</u>			16e
2 x Cl	4e		2 x Cl	2e
$Ti^{4+}$	0e		Ti	4e
2 x $C_5H_5^-$	12e		2 x $C_5H_5$	10e
	<u>16</u>		<u>16e</u>	
2 x Cl	4e		2 x Cl	2e
$Pd^{2+}$	8e		Pd	10e
2 x PhCN	4e		2 x PhCN	4e
	<u>16e</u>		<u>16e</u>	

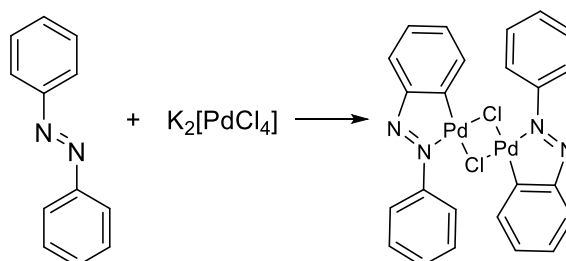
**Esquema 7:** Ejemplos de compuestos organometálicos estables a 16 electrones

## 4.4 COMPLEJOS CICLOPALADADOS

### 4.4.1 Definición

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

El primer complejo ciclopaladado que se sintetizó fue formado por A.C Cope [43] en 1965, al hacer reaccionar al azobenceno en presencia de  $K_2[PdCl_4]$ , como se observa en el **Esquema 8**.

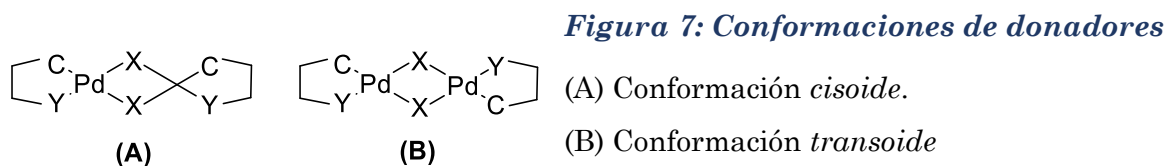
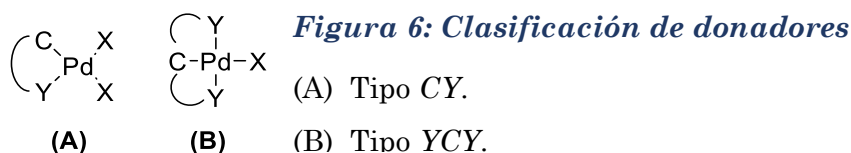


**Esquema 8. Primer complejo ciclopaladado hecho por Cope**

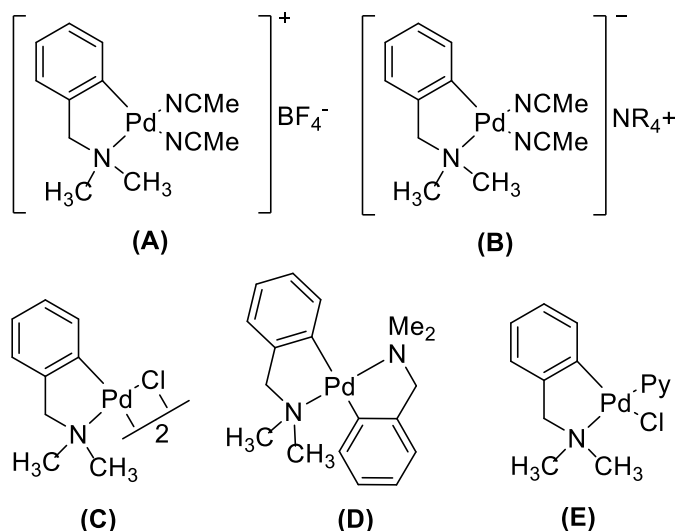
Fue a partir de este informe que se han publicado infinidad de trabajos en los cuales se describe la preparación de esta clase de compuestos. [44] [45] [46] Inicialmente fueron utilizados en síntesis orgánica, sin embargo, fueron encontradas diversas aplicaciones en medicina, como dispositivos electrónicos y ópticos, y en catálisis, donde han resultado fundamentales en el desarrollo de la catálisis homogénea, particularmente en reacciones de acoplamiento. [40]

#### 4.4.2 Clasificación

Los paladaciclos, pueden ser clasificados en dos tipos: tipo *CY*, donador aniónico de 4 electrones y *YCY*, donador aniónico de 6 electrones, como lo ilustra la **Figura 6**. Los primeros existen usualmente como dímeros unidos por halógenos o el ion acetato como puente, con dos posibles conformaciones: *cisoides* o *transoides*, como se puede observar en la **Figura 7**. [5]



Los paladacillos *CY* pueden ser *neutros*, *catiónicos* o *aniónicos*. Algunas especies neutras pueden ser *monoméricas*, *diméricas* o *bis-ciclopaladados* (**Figura 8**), dependiendo de la naturaleza de los ligantes *X* (ver **figura 5**) o bien de la fuente de paladio.



**Figura 8: Especies de paladacillos**

(A) Catiónico

(B) Aniónico

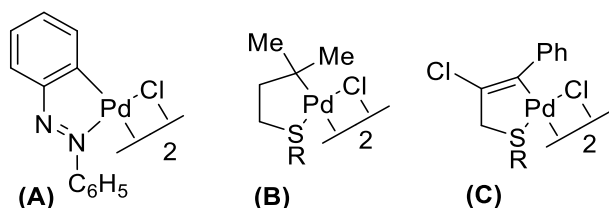
(C) Dimérico

(D) *bis*-ciclometalado

(E) Monomérico

Neutros: (C), (D) y (E).

El átomo de carbono unido al metal es usualmente *aromático*, y menos común un carbono *sp<sup>3</sup> alifático* o un *sp<sup>2</sup> vinílico*, estos se muestran en la **Figura 9**.



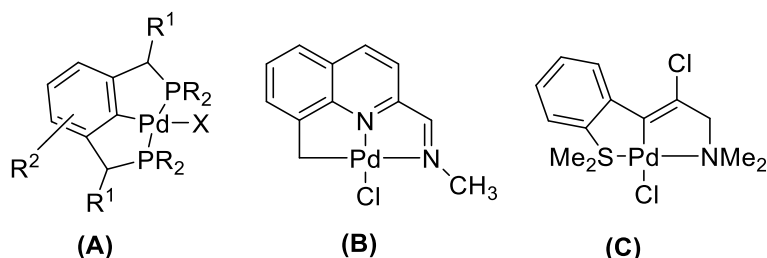
**Figura 9:**

(A) *sp<sup>2</sup> aromático*

(B) *sp<sup>3</sup> alifático*

(C) *sp<sup>2</sup> vinílico*

Los paladacillos *YCY*, llamados tipo pinza, suelen ser simétricos (usualmente con anillos equivalentes de 5 miembros) o asimétricos (anillos de 5 miembros combinados) (**Figura 10**).

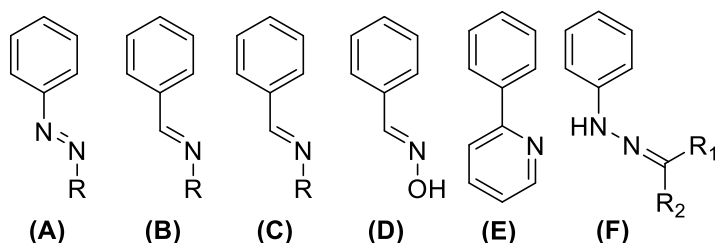


**Figura 10. Paladacillos YCY tipo pinza**

(A) YCY simétrico

(B) (C) YCY asimétrico

El tipo de ligantes que sufren ortopaladación no incluye solamente a azobencenos, sino también otras especies tales como bencilaminas, bencilidenaminas, oximas, 2-fenilpiridinas e hidrazonas, [47] [48] [49] [50], entre otros (**Figura 11**).



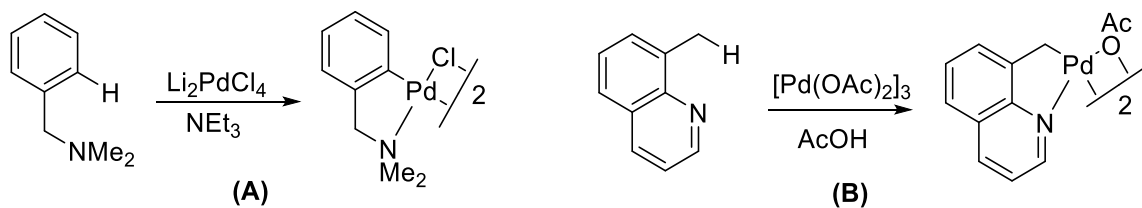
**Figura 11. Tipos de ligantes comunes que sufren ortopaladación**

(A) Azobencenos; (B) Bencilaminas; (C) Bencilidenaminas; (D) Oximas; (E) 2-fenilpiridinas; (F) Hidrazonas.

### 4.4.3 Métodos de Preparación

#### 4.4.3.1 Paladación directa

El proceso de paladación, también llamado ortopaladación, que usualmente involucra la interacción de un ligante orgánico con una sal de paladio, es la forma para la construcción de paladacilos más simple y directa. [51] Los agentes de ortopaladación comunes incluyen sales de tetracloropaladato (las más usadas, dado su costo y su facilidad de uso) en presencia de una base apropiada, [52] (**Esquema 9A**) o el acetato de paladio en ácido acético o benceno (**Esquema 9B**).



#### Esquema 9

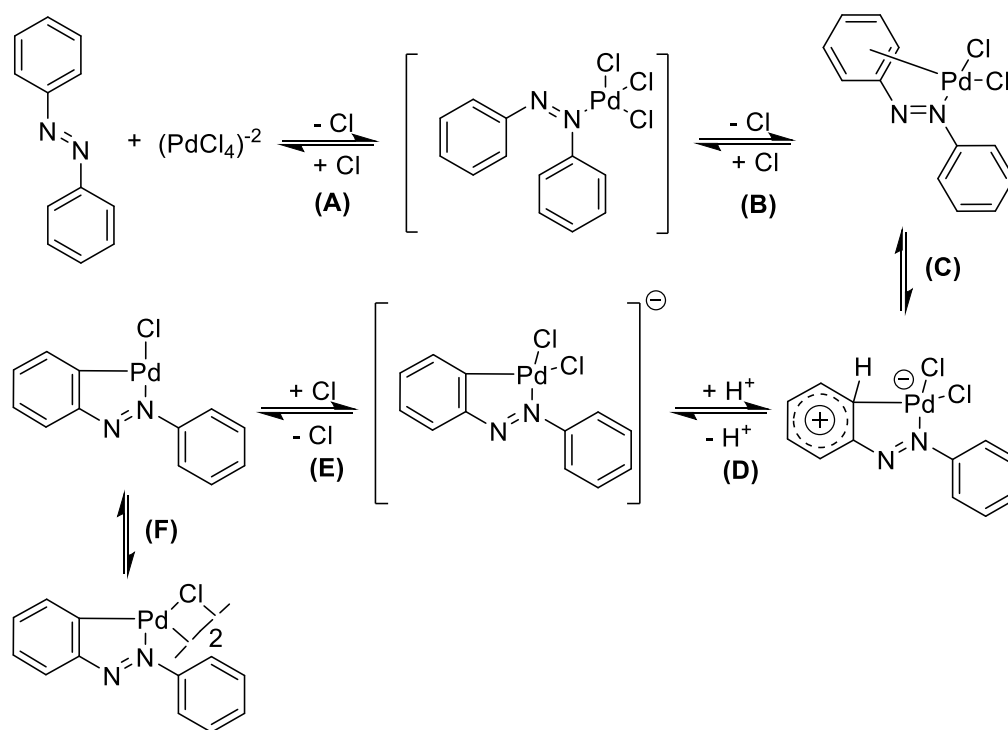
(A) a partir de sal de tetracloropaladato en presencia de una base apropiada.

(B) a partir de acetato de paladio en ácido acético o benceno.

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

Las reacciones de ciclopaladación proceden por un mecanismo de Sustitución Electrofílica Aromática. [53] Existe evidencia que indica que la activación del enlace C-H solamente ocurre en el plano de coordinación del centro metálico. [54]

Parshall [53] describe el mecanismo de la ortopaladación del azobenceno en el 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 (**Esquema 10**).



**Esquema 10. Mecanismo de Parshall para la ortopaladación del azobenceno**

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  $\pi$ -areno entre el paladio y el anillo aromático, respectivamente.

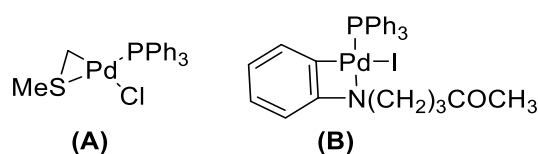
Los pasos **(C)** a **(E)** muestran una reacción clásica de sustitución electrofílica aromática con la formación de un complejo coordinativamente insaturado a 14 electrones. Finalmente en el paso **(F)** el paladio restaura su número de coordinación normal para la especie divalente, concluyendo con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

#### 4.4.3.2 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  $Pd(dba)_2$  o  $Pd_2(dba)_3$ , que generan especies diméricas de paladio con halogenuros puente, paladaciclos neutros tipo pinza dependiendo del agente paladante y el ligante empleados.

Este procedimiento ha sido aplicado exitosamente para preparar paladaciclos con anillos de 3 o 4 miembros como se ejemplifica en la **Figura 12**, que no sería posible obtenerlos por el método de activación del enlace *C-H*. [55] [56]

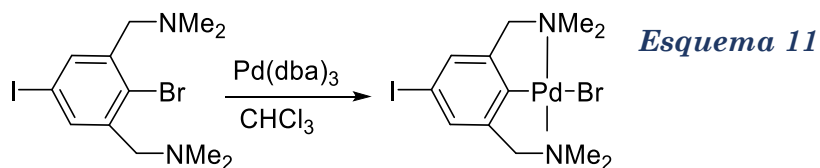


**Figura 12:**

(A) Paladaciclo con anillo de 3 miembros

(B) Paladaciclo con anillo de 4 miembros

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, como se muestra en el **Esquema 11**.

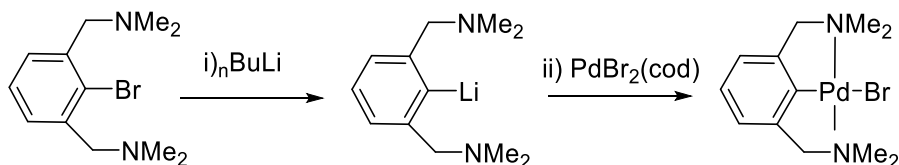


**Esquema 11**

#### 4.4.3.3 Transmetalación

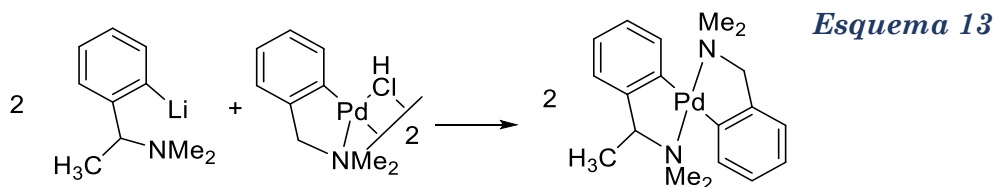
La reacción de transmetalación es un método interesante para preparar paladaciclos. En la mayoría de los casos, los agentes de transmetalación son compuestos organolitados u organomercurados.

Los agentes organolitados pueden ser preparados directamente por la litación selectiva del ligante o por un intercambio Li/halógeno, que suele ser cuantitativo (**Esquema 12**). [57]

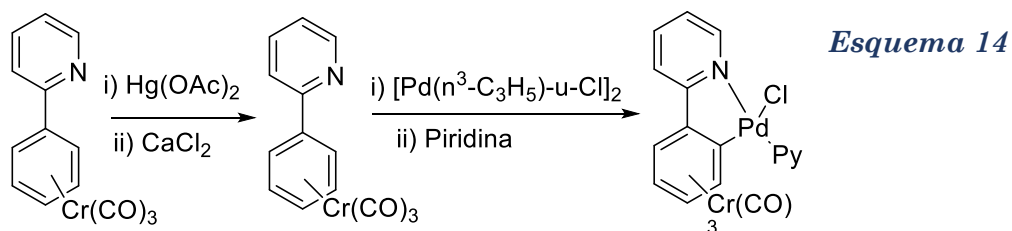


**Esquema 12**

Compuestos bisciclopaladados se pueden preparar fácilmente por transmetalación entre compuestos organolitiados u organomercurados con ligantes que contienen *N* u *O*, y paladacilos diméricos halogenados, como se observa en el **Esquema 13**. [58]



La transmetalación vía compuestos organomercurados es útil para la generación de paladacilos con quiralidad plana que contengan un fracción  $Cr(CO)_3$  (**Esquema 14**) [59]



Cabe mencionar que las investigaciones químicas en síntesis de compuestos organometálicos, son importantes para producir materiales potencialmente útiles, para las nuevas tecnologías. En este sentido, los complejos ciclopaladados han sido ampliamente estudiados, [60] [61], lo que genera mucho interés sobre su síntesis.



## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1 MATERIAL Y EQUIPO

Los reactivos utilizados fueron 4-metiliazol-2-carbaldehído, *N,N*-difenílhidrazina, cloruro de paladio, cloruro de sodio y acetato de paladio, se adquirieron en Sigma-Aldrich y fueron empleados sin ningún tratamiento previo

Para la cromatografía en capa fina se utilizaron cromatofolios de sílica gel marca MACHEREY-NAGEL de 0.25mm de espesor.

Para la purificación por cromatografía en columna se utilizó sílica gel malla 70-230 y alúmina neutra MACHEREY-NAGEL

El metanol utilizado en las reacciones fue marca aldrich con una pureza del 99.96% y fue empleado sin ningún tratamiento previo.

Los disolventes utilizados para las purificaciones fueron hexano, acetato de etilo, diclorometano, y acetona se obtuvieron de Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A de C.V (REPROQUIFIM) y fueron destilados previamente antes de su uso.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  (300 MHz) y  $^{13}\text{C}$  (75MHz), se realizaron en un espectrómetro VARIAN +300 MHz, utilizando como disolvente cloroformo y sulfóxido de dimetilo, deuterados empleando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

La espectrofotometría de Infrarrojo (IR) fue efectuada en un espectrofotómetro BRUKER TENSOR 27, usando la técnica de pastilla con bromuro de potasio (KBr).

La E.M. (Espectrometría de Masas) se efectuó en un espectrómetro JEOLJ MS-AX505, utilizando las técnicas de impacto electrónico y FAB<sup>+</sup>.

La cuantificación de los rendimientos se realizó a partir de la medición de las masas de los productos obtenidos (peso seco) después de la purificación, utilizando una balanza analítica digital METTLER TOLEDO.

Los puntos de fusión se determinaron con un aparato MEL-TEM II sin ser corregidos.

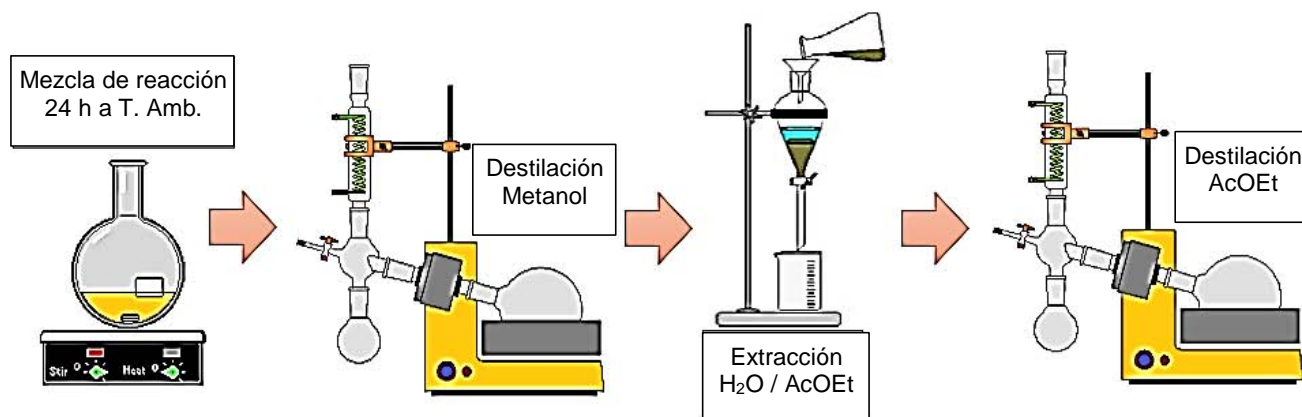
## 5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Preparación del ligante 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol.

En un matraz de bola de 50 mL equipado con una barra magnética, se adiciona 1 mmol de 4-metiltiazol-2-carbaldehído, con 1 mmol de *N,N*-difenilhidrazina en 10 mL de metanol como disolvente. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas.

Finalizado el tiempo de reacción, se elimina el disolvente con un rotavapor (destilación a presión reducida), al residuo del matraz se le adiciona 10 mL de agua y se realiza una extracción líquido-líquido empleando acetato de etilo (AcOEt) como fase orgánica, se realiza el reparto con 10 mL de AcOEt por 3 veces. La fase orgánica extraída se pasa por sulfato de sodio anhidro para eliminar el exceso de agua, finalmente se elimina el acetato de etilo con el rotavapor (**Diagrama 1**).

*Diagrama 1. Procedimiento experimental general para la obtención del ligante*

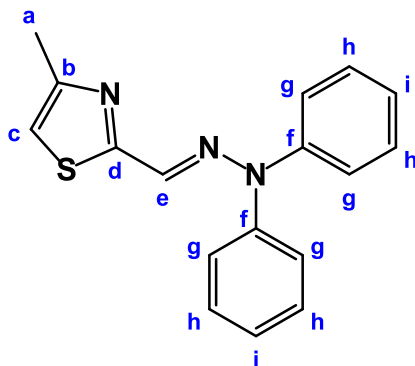


#### 5.2.1.1 Purificación del ligante

La purificación se realiza por medio de una cromatografía en columna, utilizando sílica gel como fase estacionaria y un sistema 95:5 de Hexano/AcOEt como fase móvil, guardando las últimas fracciones que en cromatografía de capa fina aparece el ligante puro. Al terminar la separación, se elimina el disolvente mediante el uso del rotavapor, y se obtiene el ligante como un sólido cristalino de color amarillo.

Después de la purificación se realizan las mediciones de masa total obtenida (para determinar el rendimiento), punto de fusión y su respectiva caracterización espectroscópica (RMN  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$ , IR y EM).

*Tabla 3: Resumen espectroscópico del Ligante*



**Molécula:**

**Nombre:** 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol

**E.M. (IE) m/z (a. r. %):**

293 [M]<sup>+</sup> (100), 168 [C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup> (98), 195 [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (19)

**IR (pastilla)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):**

2921 ( $\nu_s$ , Csp<sup>3</sup>-H); 1452 ( $\delta_{as}$ , Csp<sup>3</sup>-H); 3049 ( $\nu_s$ , Csp<sup>2</sup>-H, Ar); 1559-1483 ( $\nu_{es}$ , C=C, Ar);  
749-692 ( $\delta_{fp}$ , Csp<sup>2</sup>-H, Ar); 1586 ( $\nu_s$ , C=N); 1452 ( $\nu_{as}$ , C=N)

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

2.38 (s, 3H, H-a); 6.76 (s, 1H, H-e); 7.18 (t, 2H, H-i); 7.22 (d, 4H, H-g);  
7.35 (s, 1H, H-c); 7.41 (t, 4H, H-h)

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

16.91 (C-a); 112.93 (C-e); 122.28 (C-i); 125.26 (C-g); 129.89 (C-h);  
130.03 (C-c); 142.54 (C-f); 152.81 (C-d); 166.30 (C-b)

### 5.2.2 Síntesis del Complejo 1<sup>1</sup>

El *Complejo 1* es sintetizado a partir de la reacción intermolecular entre el ligante previamente activado con una fuente de paladio que para este *complejo 1* se utiliza Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (tetracloropaladato de sodio).

<sup>1</sup> Complejo ciclopaladado a partir de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> como fuente de Paladio.

En un matraz de bola de 50 mL se agrega 1 mmol de  $\text{PdCl}_2$  con 2 mmoles de  $\text{NaCl}$  en 5 mL de metanol como disolvente. La mezcla de reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 1 hora.

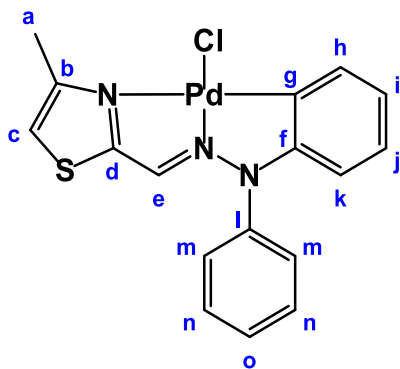
Después de finalizar la preparación de la fuente de paladio ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ), en el mismo matraz se adiciona 1 mmol de ligante previamente disuelto en 5 mL de metanol. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente durante 72 horas. Finalizado el tiempo de reacción se procede a la eliminación del disolvente (metanol) con ayuda del rotavapor.

#### 5.2.2.1 Purificación del Complejo 1

En la purificación se realiza una cromatografía en columna utilizando alúmina neutra como fase estacionaria y un sistema 85:15 de hexano/ $\text{AcOEt}$  como fase móvil, posteriormente se utiliza  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para obtener el *complejo 1* puro. Al finalizar esta separación se elimina el disolvente mediante el uso del rotavapor, y se obtiene el *Complejo 1* como un sólido de color rojo.

Después de la purificación se realizan las mediciones de masa total obtenida (para determinar el rendimiento), punto de fusión y su respectiva caracterización espectroscópica (RMN  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$ , IR y EM).

Tabla 4. Resumen espectroscópico del Complejo 1



Molécula:

**Nombre:** 5-Cloro-3-metil-10-fenil-1,3-tiazolo-[3'2':3,4][1,3,2]-diazapaladolo[1,2-b][1,2,3]-benzodiazapaladol

**E.M. (IE) m/z (a. r. %):**

433 [M<sup>+</sup>] (4), 398 [M-Cl]<sup>+</sup> (8), 307 [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl]<sup>+</sup> (28), 289 [M-H<sub>2</sub>PdCl]<sup>+</sup> (19),  
154 [M-CHPdCl]<sup>+</sup> (98), 136 [M-C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>PdCl]<sup>+</sup> (79), 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (30)

**IR (pastilla)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):**

3103 (H-C<sub>Ar</sub>); 2949 (Csp<sup>3</sup>-H); 1529 (C=N); 1441 (C=C, Ar); 750 (Pd-C)

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

2.56 (s, 3H, H-a); 5.73 (d, 1H, H-h); 6.60 (t, 1H, H-i); 6.80 (t, 1H, H-j); 7.33 (d, 1H, H-k); 7.54 (d, 2H, H-m); 7.63 (s, 1H, H-e); 7.07-7.73 (m, 4H, H-c, H-n, H-o)

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

16.8 (C-a), 110.6 (C-e), 116.0 (C-h), 117.6 (C-i), 118.4 (C-j), 121.6 (C-k), 126.2 (C-c),  
128.3 (C-m), 129.9 (C-n), 130.3 (C-o), 133.7 (C-f), 135.3 (C-l), 155.2 (C-g)

### 5.2.3 Síntesis del Complejo 2<sup>2</sup>

En un matraz de bola equipado con una barra magnética se agrega 1 mmol de ligante con 1 mmol de Pd(AcO)<sub>2</sub> en 10 mL de metanol como disolvente. La mezcla de reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 72 horas con agitación magnética. Al finalizar el tiempo se realiza la eliminación del disolvente (metanol) en el rotavapor.

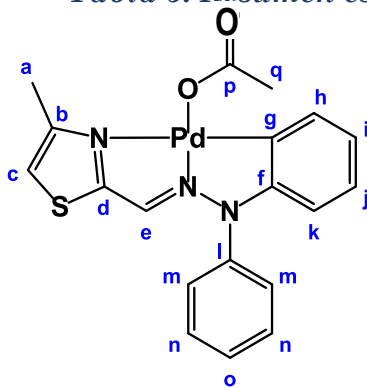
<sup>2</sup> Complejo ciclopaladado a partir de Pd(AcO)<sub>2</sub> (Acetato de Paladio) como fuente de Paladio.

### 5.2.3.1 Purificación del Complejo 2

En la purificación se realiza una cromatografía en columna utilizando alúmina neutra como fase estacionaria y un sistema 80:20 de hexano/AcOEt como fase móvil, posteriormente se utiliza CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para obtener el *complejo 2* puro. Al finalizar esta separación se elimina el disolvente mediante el uso del rotavapor, y se obtiene el Complejo 2 como un sólido de color rojo.

Después de la purificación se realizan las mediciones de masa total obtenida (para determinar el rendimiento), punto de fusión y su respectiva caracterización espectroscópica (RMN <sup>1</sup>H & <sup>13</sup>C, IR y EM).

Tabla 5. Resumen espectroscópico del Complejo 2



**Molécula:**

**Nombre:** 5-Acetoxy-3-metil-10-feniltiazolo[3'2':3,4][1,3,2]-diazapaladolo[1,2-b]  
[1,2,3]-benzodiazapaladol

**E.M. (IE) m/z (a. r. %):**

457 [M]<sup>+</sup> (4), 398 [M-AcO]<sup>+</sup> (4), 307 [M-C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (5),  
194 [C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (3), 167 [C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup> (20), 150 [PdCO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (99)

**IR (pastilla) ν (cm<sup>-1</sup>):**

3103 (H-C<sub>Ar</sub>); 2923 (C-H, CH<sub>3</sub>), 1725 (C=O, C-p);  
1565 (C=N); 1529-1442 (C=C, C<sub>Ar</sub>); 749 (Pd-C)

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

2.36 (s, 3H, H-q); 2.64 (s, 3H, H-a); 5.82 (d, 1H, H-h); 6.75 (t, 1H, H-j);  
6.81 (t, 1H, H-i); 6.88 (d, 1H, H-k); 7.41 (d, 1H, H-m),  
7.60-7.72 (m, 5H, H-c, H-n, H-o).8.70 (s, 1H, H-e)

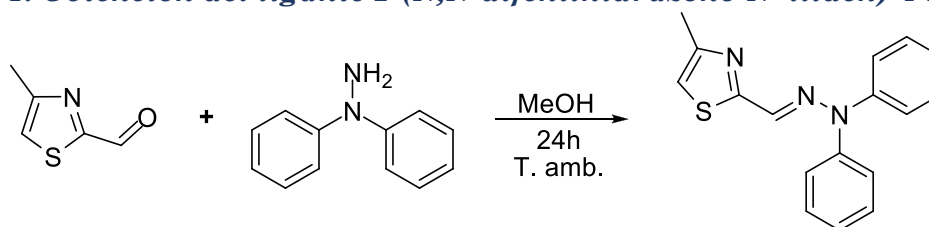
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 SÍNTESIS DEL LIGANTE

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

En este caso se realiza la síntesis del ligante que pueda ser capaz de llevar a cabo una reacción de ciclopaladación, como lo es el 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol. Dicho ligante se obtiene a partir de una reacción clásica de adición-eliminación entre 4-metiltiazol-2-carbaldehído y *N,N*-difenilhidrazina (**Reacción 1**) obteniendo un compuesto solido cristalino de color amarillo, con un punto de fusión de 82 °C en un rendimiento del 81%.

**Reacción 1. Obtención del ligante 2-(*N,N*-difenilhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol**



**Tabla 6. Características del ligante**

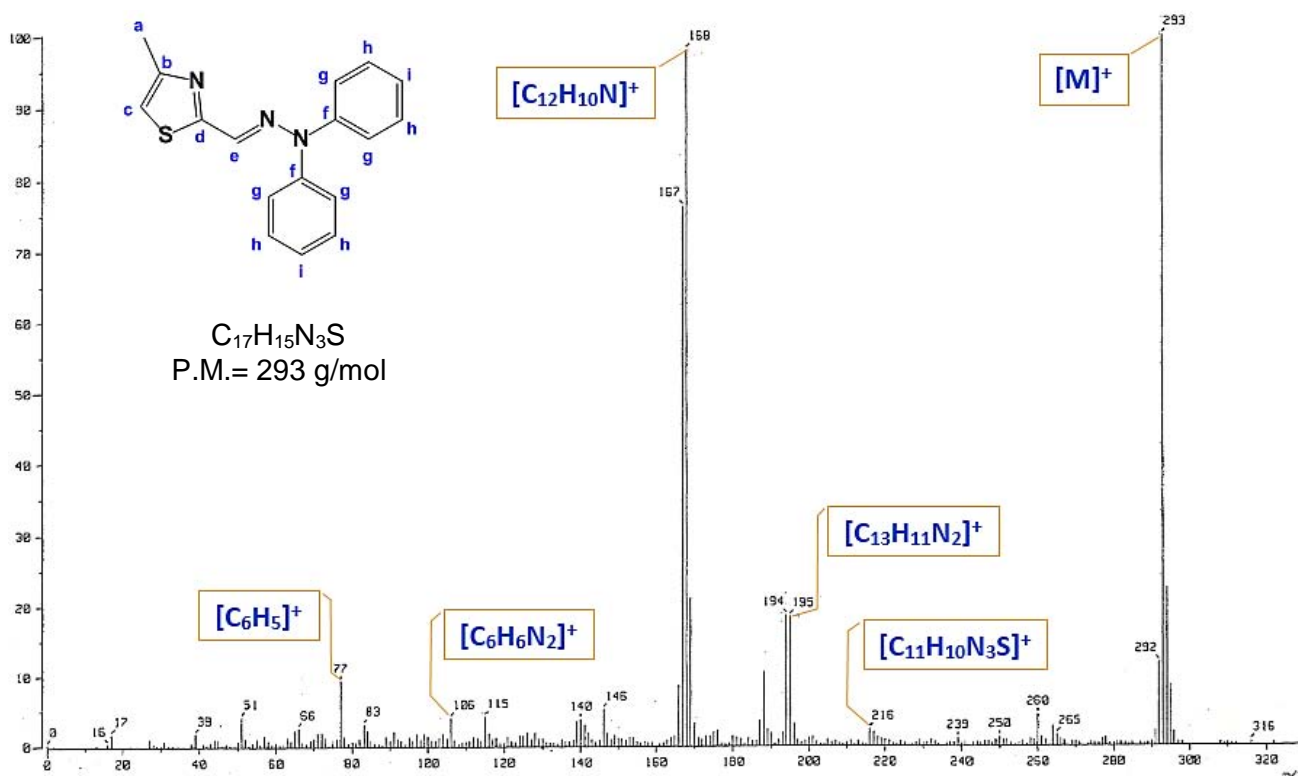
	<b>Ligante</b>
<b>Apariencia Física</b>	Sólido cristalino
<b>Color</b>	Amarillo
<b>Punto de Fusión</b>	98°C
<b>Rendimiento</b>	83%

El ligante fue caracterizado por medio de las técnicas espectroscópicas de Espectrometría de Masas, Espectrofotometría de Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

## 6.1.1 Caracterización del Ligante

### 6.1.1.1 Espectrometría de Masas (E.M.)

El espectro de masas realizado por impacto electrónico (**Espectro 1**) para el Ligante; muestra el ion molecular en 293  $m/z$  correspondiente a la masa molecular del compuesto esperado, que además es el pico base; se propone un pico que se encuentra en 216  $m/z$  con una abundancia relativa del 3% pertenece al fragmento  $[C_{11}H_{10}N_3S]^+$ , en 195  $m/z$  se observa un ion el cual es debido al fragmento  $[C_{13}H_{11}N_2]^+$  y se encuentra con una abundancia relativa del 18%, con un 98% de abundancia relativa se encuentra un pico en 168  $m/z$  que es debido al fragmento  $[C_{12}H_{10}N]^+$ , hacia 106  $m/z$  y con una abundancia del 4% aparece otro pico el cual pertenece al ion fragmento  $[C_6H_6N_2]^+$ , finalmente en 77  $m/z$  se aprecia otro ion con una abundancia relativa del 9% correspondiente al fragmento  $[C_6H_5]^+$ .

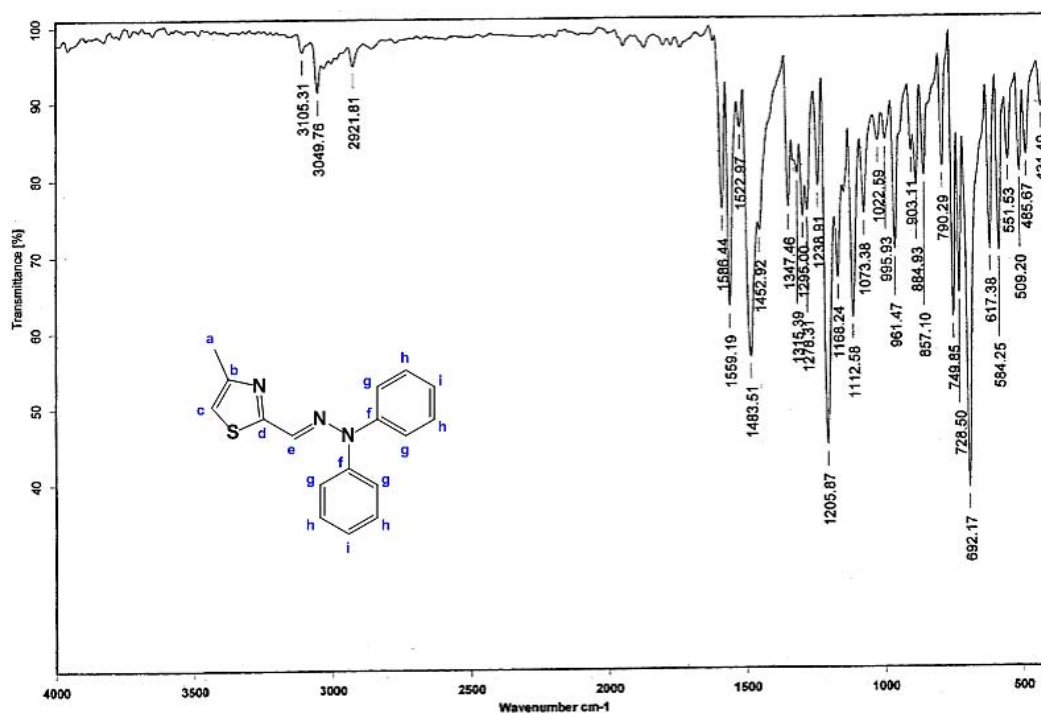


*Espectro 1. Espectrometría de masas (I.E.) del Ligante*



### 6.1.1.2 Espectrofotometría de Infrarrojo (IR)

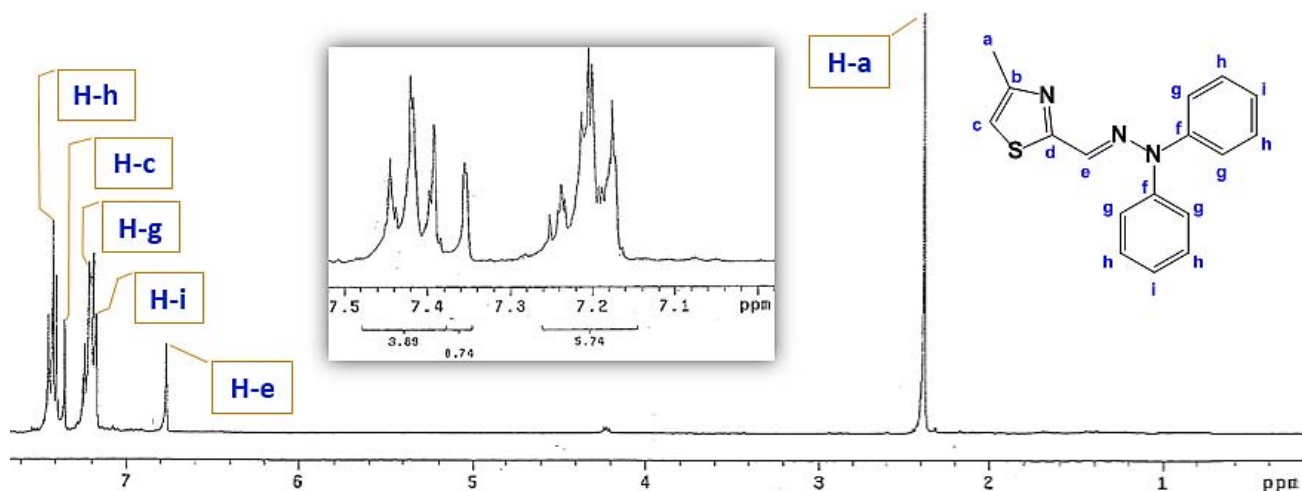
En el espectro de infrarrojo (**Espectro 2**) para el ligante, obtenido en pastilla (KBr), se pueden apreciar las bandas características del grupo metilo (C-a) correspondientes al enlace  $Csp^3-H$  teniendo dos bandas características, una en  $2921\text{ cm}^{-1}$  y otra en  $1452\text{ cm}^{-1}$ , dadas por las vibraciones de tensión simétrica y de deformación asimétrica, respectivamente; en esta misma zona del espectro aparece la banda característica de un grupo fenilo en  $3049\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración de tensión simétrica del enlace  $Csp^2-H$ , En la zona de enlaces múltiples aparecen dos bandas en  $1559\text{ cm}^{-1}$  y  $1483\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones de tensión asimétrica entre  $C=C$  pertenecientes a los grupos aromáticos, así como también puede ser muy notable los sobre tonos característicos de un grupo fenilo monosustituido en  $1800\text{ cm}^{-1}$ , se notan 3 bandas en  $1750\text{ cm}^{-1}$  mejor conocidas como “armónicos” que junto con las bandas en  $749\text{ cm}^{-1}$  y  $692\text{ cm}^{-1}$  corroboran la monosustitución del grupo fenilo; finalmente son observables las bandas correspondientes al enlace  $C=N$  (C-e), ubicadas en  $1586$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$ , dadas por vibración de tensión simétrica y vibración de tensión asimétrica, respectivamente.



*Espectro 2. IR (pastilla) del Ligante*

### 6.1.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el ligante (**Espectro 3**), se aprecia a campo alto, con un desplazamiento químico de 2.38 ppm, una señal simple que integra para 3 hidrógenos correspondiente al grupo metilo (H-a); desplazada a campo más bajo, en 6.76 ppm aparece otra señal simple que integra para un hidrógeno, la cual es asignada al protón H-e. A un desplazamiento químico más bajo, se realizó una expansión para determinar las siguientes señales: en 7.18 ppm aparece una señal triple que integra para 2 protones la cual pertenece a los hidrógenos H-i, en 7.22 ppm se aprecia un doblete el cual integra para 4 hidrógenos correspondientes los protones H-g, la señal simple que se ubica en 7.35 ppm y que integra para un solo hidrógeno pertenece al protón H-c, y por último con un desplazamiento centrado en 7.41 ppm se encuentra un triplete que integra para 4 hidrógenos el cual es asignado a los hidrógenos H-h.

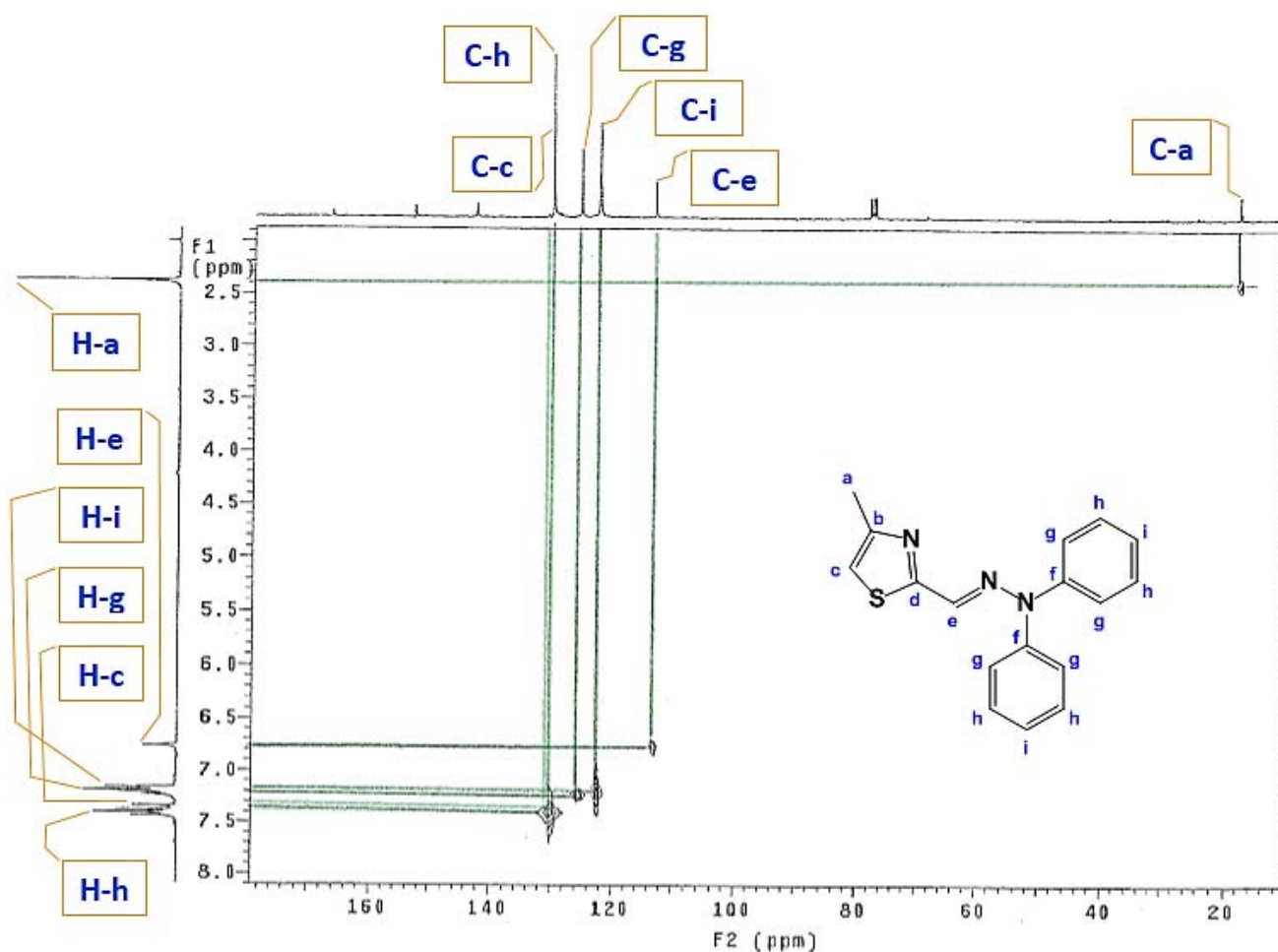


*Espectro 3. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del Ligante*

#### 6.1.1.4. Espectroscopia bidimensional HETCOR ( $^1\text{H}$ vs $^{13}\text{C}$ )

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

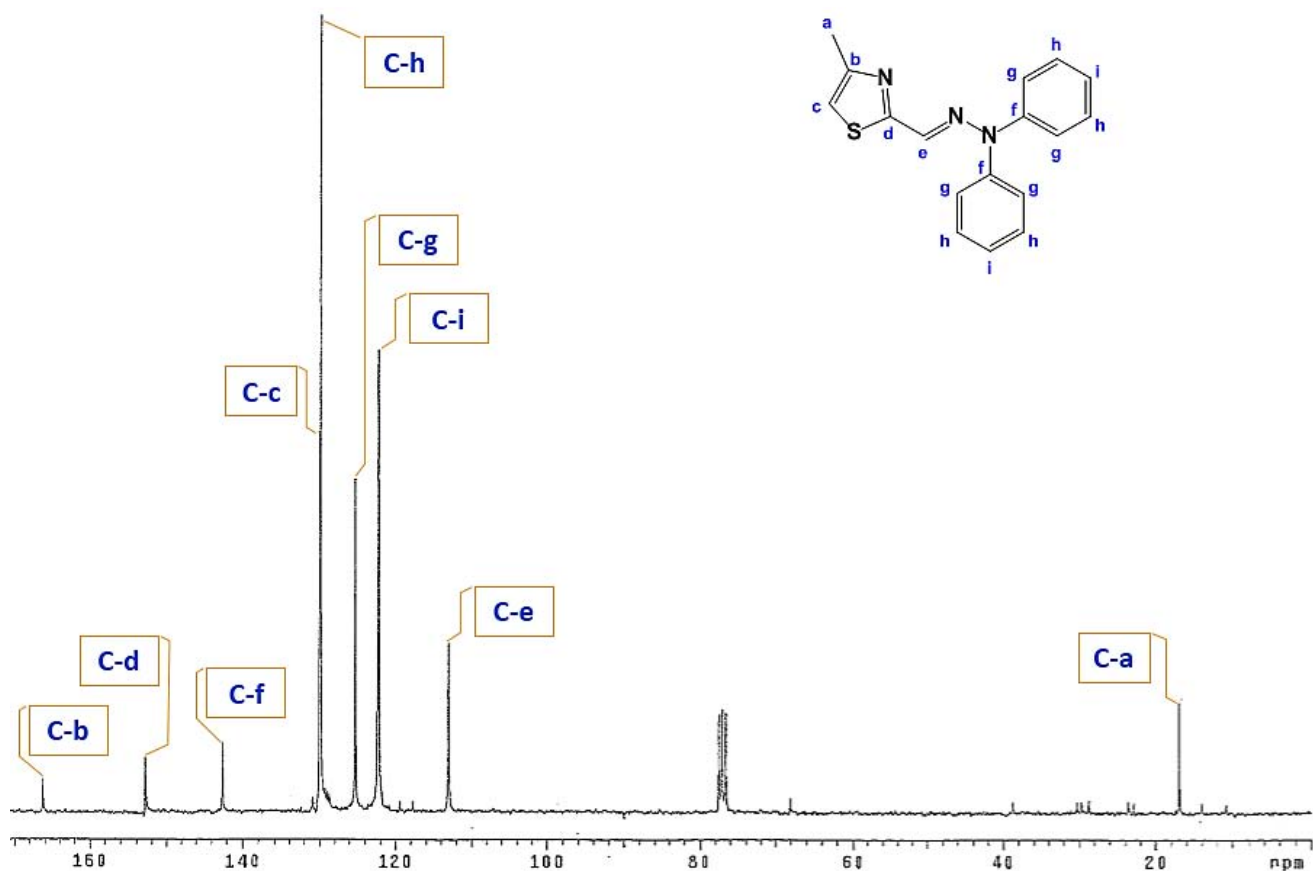
En el espectro 4 se puede observar la correlación que guarda la señal debida a los hidrógenos H-a del grupo metilo con su correspondiente átomo de carbono la cual aparece en 16.91 ppm; desplazadas a campos bajos se logra apreciar la correlación que guardan los átomos de hidrógenos H-e, H-i, H-g, H-h y H-c con sus respectivos átomos de carbono los cuales se aparecen en 112.93 ppm (C-i), 122.28 ppm (C-e), 125.26 ppm (C-g), 129.89 (C-h) y en 130.03 ppm (C-c), respectivamente.



*Espectro 4. HETCOR (75MHz  $^{13}\text{C}$ , 300MHz  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) del Ligante*

### 6.1.1.5. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el ligante (**Espectro 5**) se muestran 9 señales correspondientes a los carbonos magnéticamente no equivalentes de dicha molécula. Adicionalmente a las señales asignadas en el espectro 4, se aprecian las señales debidas a los átomos de carbono cuaternarios de la molécula, las cuales aparecen desplazadas a campos bajos en, 142.54, 152.81 y 166.30 ppm las cuales corresponden a los átomos de carbono C-f, C-d y C-b, respectivamente.

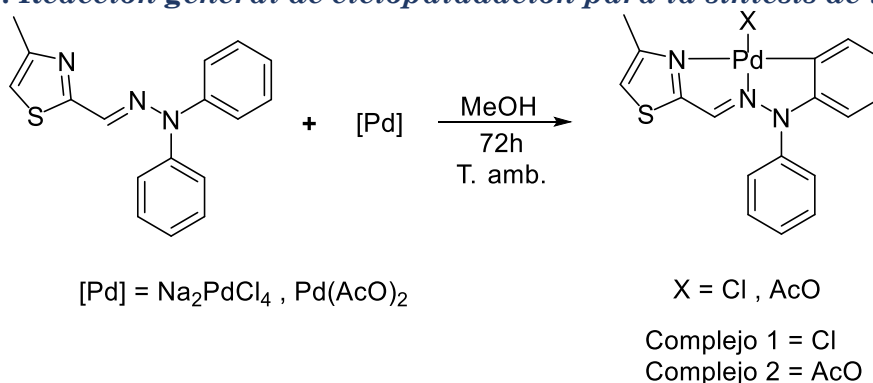


*Espectro 5. RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del Ligante*

## 6.2. SÍNTESIS DE LOS PALADACICLOS (COMPLEJO 1 Y COMPLEJO 2)

Con base a las generalidades mencionadas anteriormente sobre las reacciones de ciclopaladación, una vez sintetizado y caracterizado el ligante, y para poner a prueba el ligante en una reacción de ciclopaladación, se llevó a cabo dicha reacción utilizando  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  y  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  como fuente de paladio (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.5). La reacción del ligante con cada fuente de paladio da como producto un compuesto ortopaladado *complejo 1* y *complejo 2*, respectivamente, estos compuestos se obtuvieron como sólidos estables al aire y solubles en diclorometano y parcialmente solubles en cloroformo. La **Tabla 7** resume las características físicas de ambos complejos.

*Esquema 15. Reacción general de ciclopaladación para la síntesis de los complejos*



**Tabla 7: Características de los complejos sintetizados**

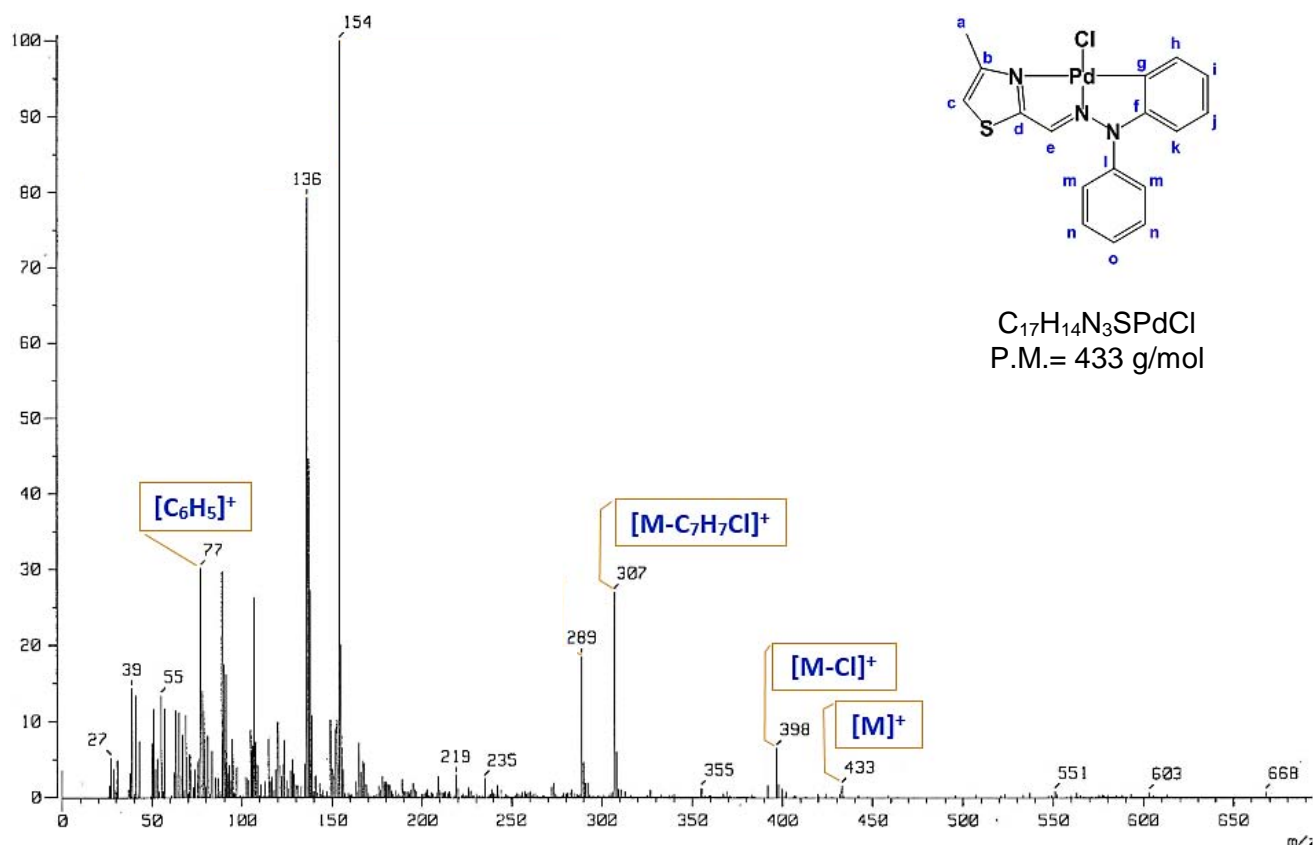
	Complejo 1	Complejo 2
<b>Apariencia Física</b>	Sólido cristalino	Sólido cristalino
<b>Color</b>	Rojo-Naranja	Rojo
<b>Punto de Fusión</b>	150°C ( <i>descompone</i> )	132°C ( <i>descompone</i> )
<b>Rendimiento</b>	56%	64%

La estructura de los complejos 1 y 2 fue establecida por medio de técnicas espectroscópicas de Espectrometría de Masas, Espectrofotometría de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

## 6.2.1. Caracterización del complejo 1

### 6.2.1.1. Espectroscopia de Masas (E.M.).

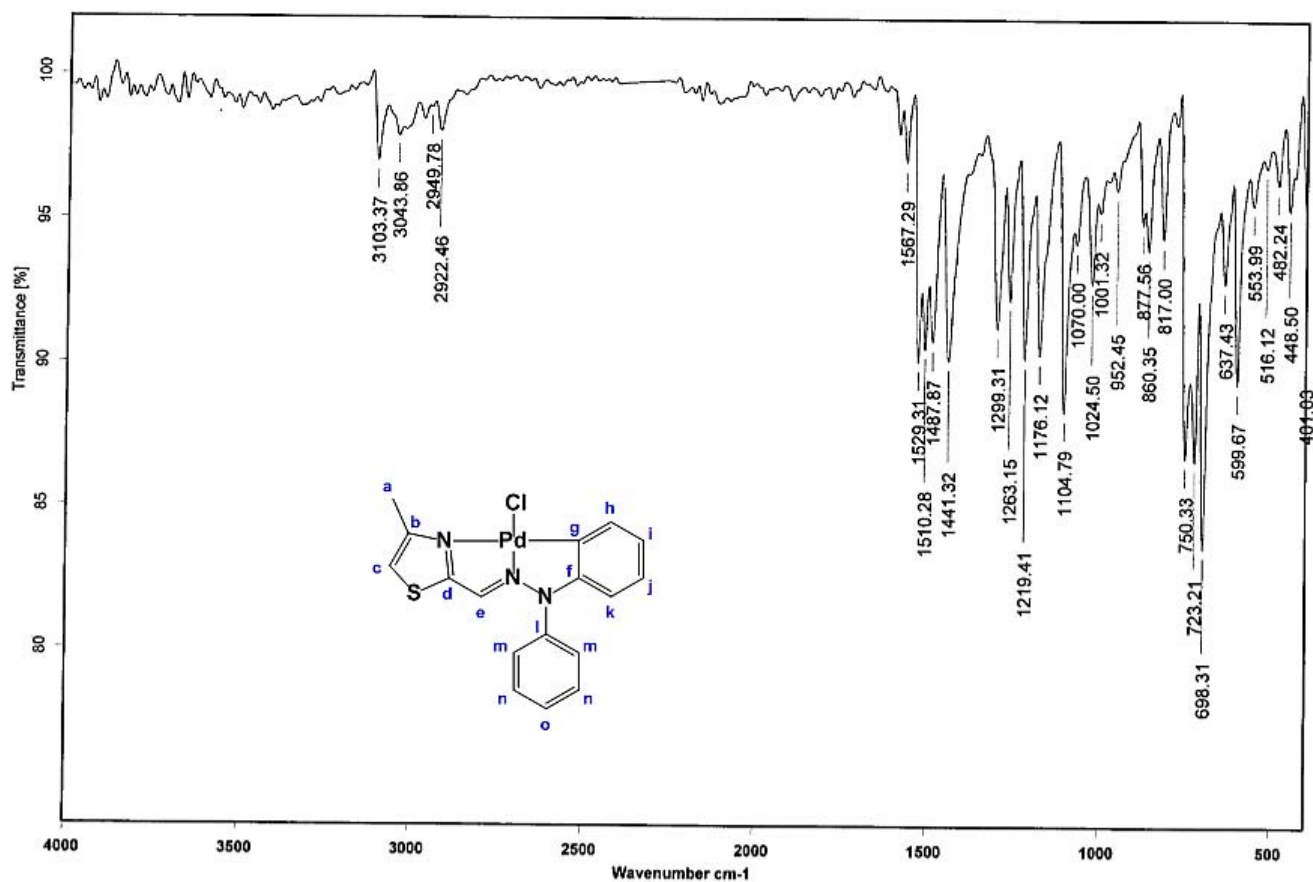
En el espectro de masas realizado por la técnica FAB+ (**Espectro 6**) para el complejo 1, muestra el ion molecular en 433  $m/z$  con una abundancia relativa del 4% correspondiente a la masa molecular esperada para el complejo 1, un pico que aparece en 398  $m/z$  con una abundancia del 8% corresponde al fragmento  $[M-Cl]^+$ , otro ion que se observa en 307  $m/z$  fue asignado al fragmento  $[M-C_7H_7Cl]^+$  con una abundancia del 28% y finalmente en 77  $m/z$  aparece el pico correspondiente al fragmento  $[C_6H_5]^+$  con 30% de abundancia relativa.



*Espectro 6. E. Masas (Alcohol nitrobenílico como matriz) del Complejo 1*

### 6.2.1.2. Espectrofotometría de Infrarrojo (IR)

En el espectro de infrarrojo (**Espectro 7**) para el complejo **1** aplicado en pastilla (KBr), es posible apreciar una banda en  $3143\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Csp<sup>2</sup>-H del anillo bencénico, en  $2949\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda correspondiente a vibraciones de tensión de un enlace Csp<sup>3</sup>-H, la cual es debida al grupo metilo (C-a), en zona de enlaces múltiples se observa una banda en  $1529\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión en el doble enlace C=N (C-e), en  $1441\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda debida a las vibraciones que hay entre los dobles enlaces C=C de característica de un sistema aromático.

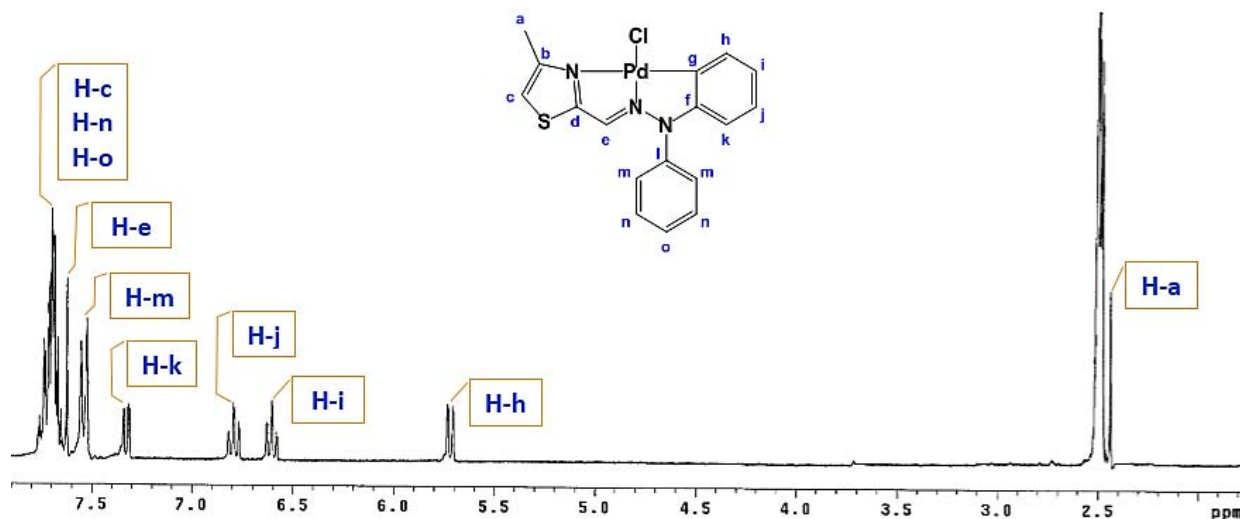


*Espectro 7: IR (pastilla) del Complejo 1*

### 6.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Espectro 8**) para el complejo **1**, se logran observar cambios significativos en comparación al espectro de protón del ligante libre (ver espectro 3). Así, desplazada a campo alto en 2.56 ppm se aprecia una señal simple que integra para 3 hidrógenos, que corresponde a los H-a del grupo metilo de la cual tienen una diferencia de desplazamiento de 0.18 ppm, este desfase puede ser debido a la presencia del átomo de paladio en la molécula; en un desplazamiento a campo bajo se aprecia en 5.73 ppm un doblete que integra para 1 hidrógeno que corresponde al protón H-h; a campos más bajos se observan 2 señales triples una en 6.60 ppm y otra en 6.80 ppm ambas integran para 1 hidrógeno y son asignadas a los protones H-i e H-j, respectivamente. En 7.33 ppm se aprecia una señal doble que integra para 1 protón perteneciente al hidrógenos H-k, estas señales están de acuerdo en multiplicidad y desplazamientos para anillos ortopaladados. [62] [63]

Adicionalmente a las señales antes mencionadas, se logra apreciar en 7.54 ppm un doblete que integra para 2 hidrógenos correspondiente a los protones H-m, en esta misma zona del espectro aparece un singulete en 7.63 ppm que integra para 1 hidrógeno el cual fue asignado al H-e. Finalmente en un rango entre 7.70 ppm y 7.80 ppm se observa una señal múltiple que integra para 4 hidrógenos que lo constituyen los hidrógenos H-c, H-n, y H-o.



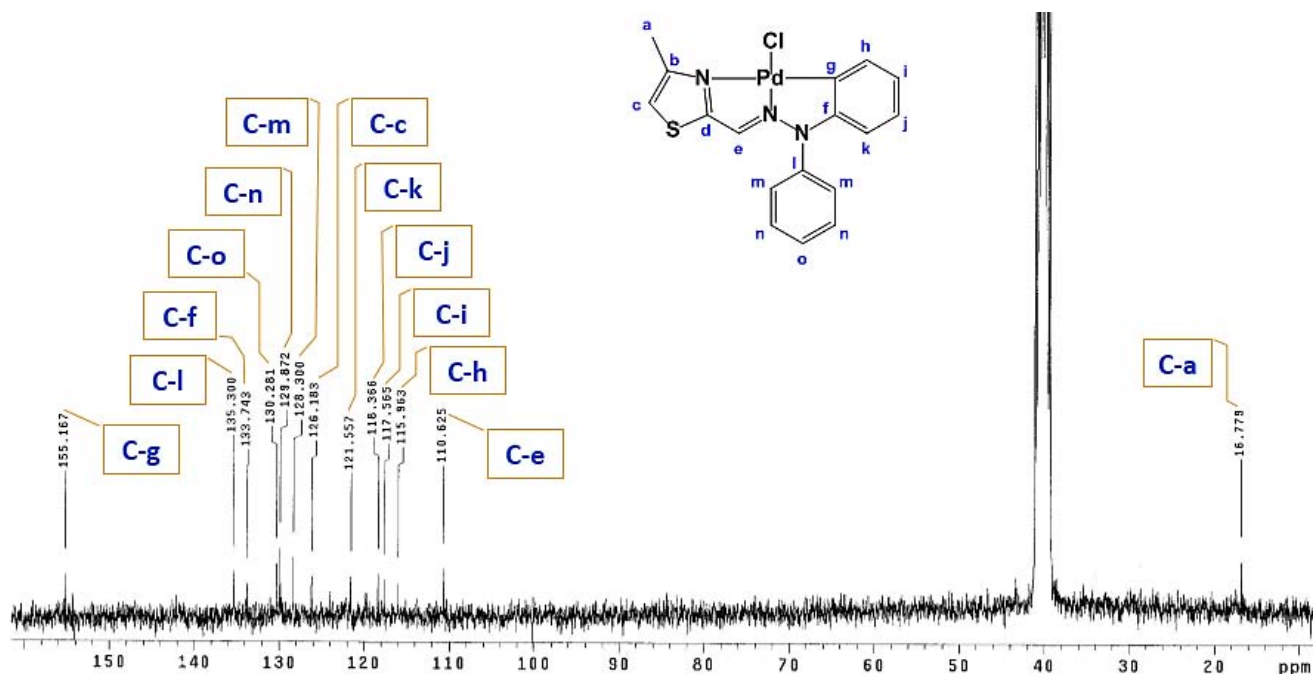
*Espectro 8. RMN  $^1\text{H}$  (300MHz, DMSO- $d_6$ ) del Complejo 1*



### 6.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 9**) para el complejo **1**, también presenta cambios significativos en relación al espectro del ligante libre (ver espectro 5), se aprecia desplazada a campo alto en 16.8 ppm la señal correspondiente al átomo de carbono C-a; en un desplazamiento a campo bajo en 110.62 ppm se muestra la señal perteneciente al carbono C-e, en esta misma zona se aprecian 6 señales que son debidas a los átomos de carbono del anillo ciclopaladado apareciendo en 115.96 ppm, 117.56 ppm, 118.36 ppm, 121.55 ppm, 133.74 ppm y 155.16 ppm, las señales de los átomos C-h, C-i, C-j, C-k, C-f y C-g, respectivamente, las cuales están de acuerdo con lo informado en la literatura para este tipo de complejos.<sup>3</sup>

La señal que parece en 128.87 ppm es asignada al átomo de carbono C-c, mientras que las señales de los átomos de carbono del grupo fenilo, se ubican en 128.30 ppm para el átomo C-m, 129.87 ppm para el carbono C-n, en 130.28 ppm la señal correspondiente al átomo de carbono C-o y finalmente la señal debida al átomo C-l la cual aparece en 135.3 ppm.

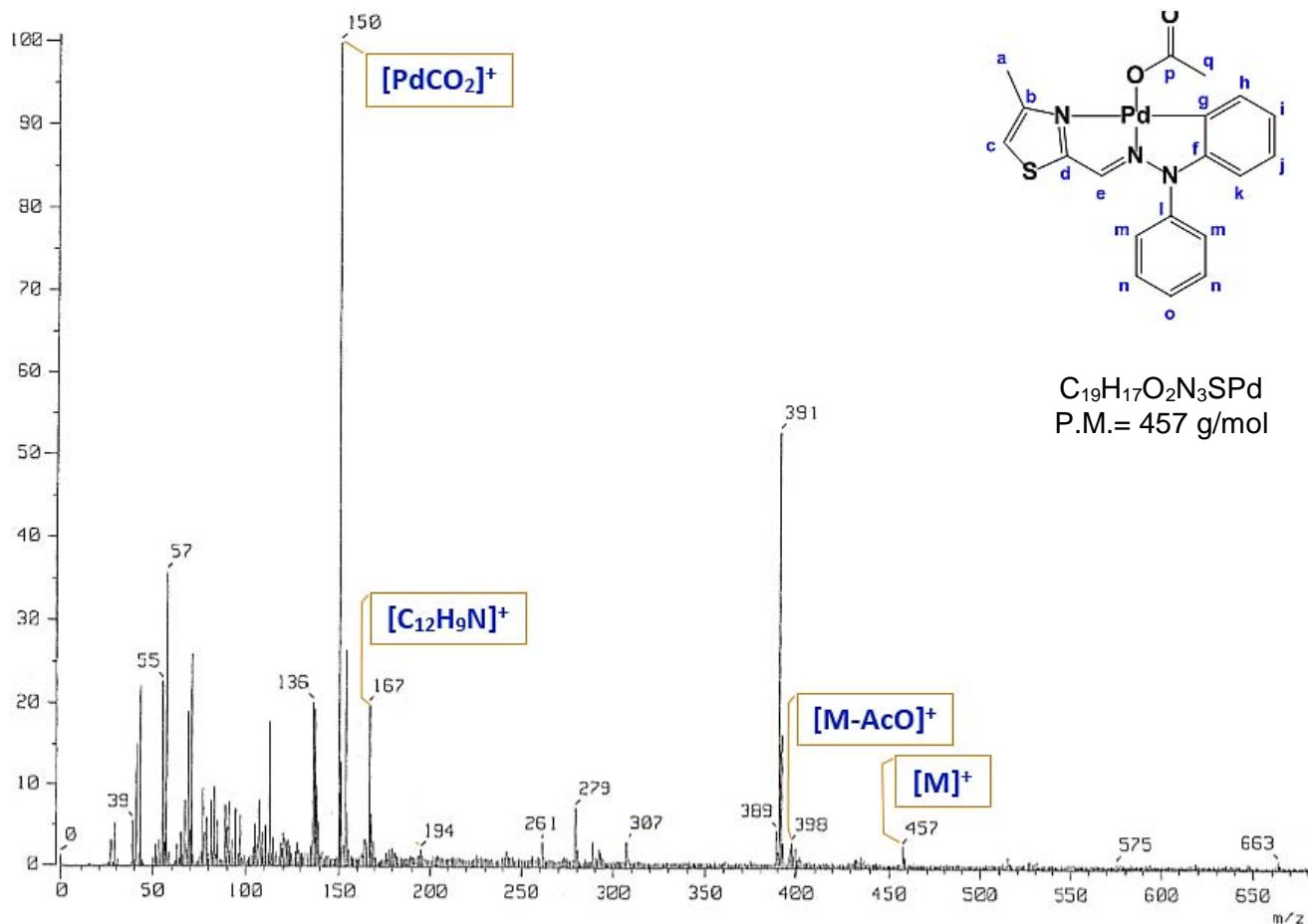


**Espectro 9.** RMN  $^{13}\text{C}$  (75MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) del Complejo **1**

## 6.2.2. Caracterización del Complejo 2

### 6.2.2.1. Espectrometría de Masas (E. M.)

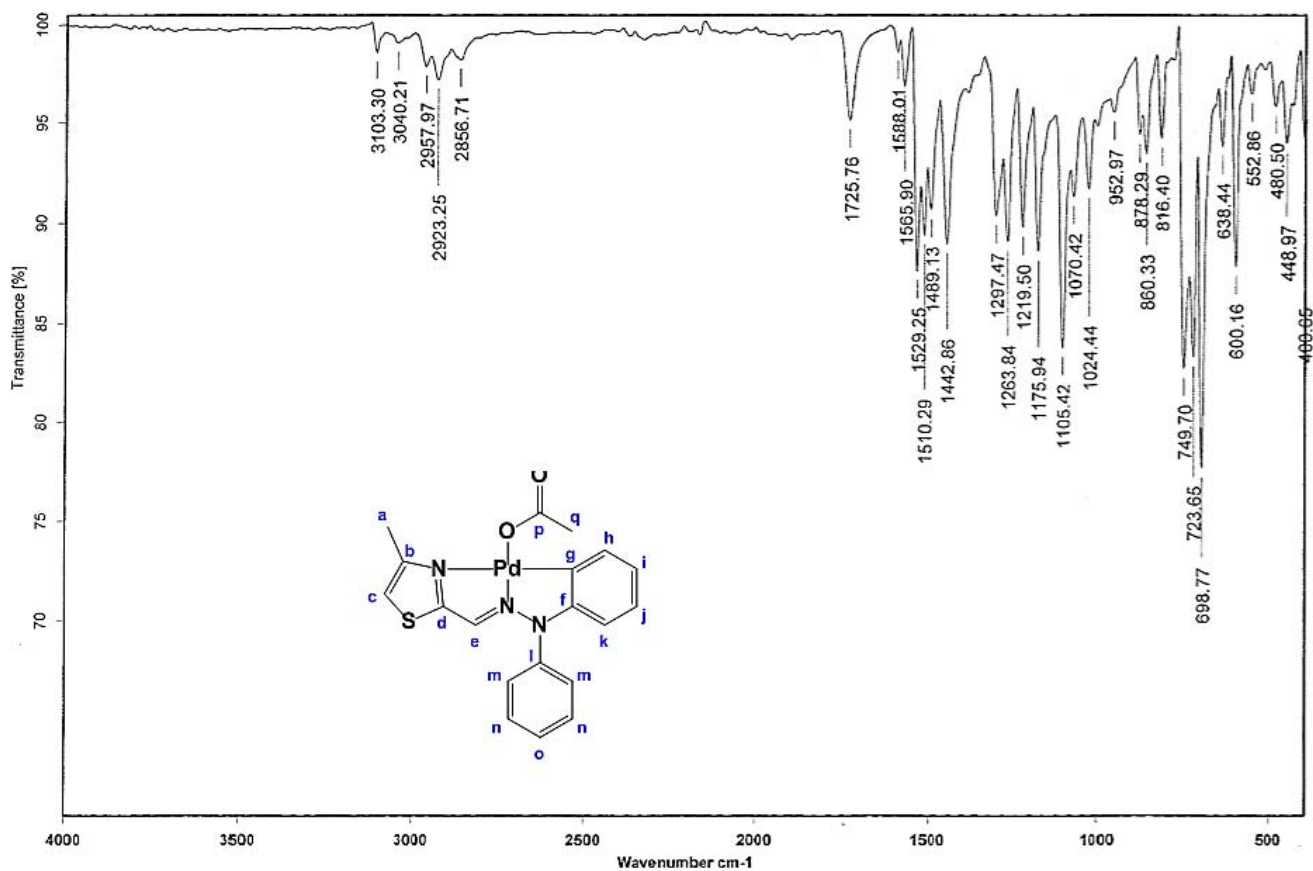
En el espectro de masas (**Espectro 10**) realizado por la técnica de FAB+ para el complejo **2**, se muestra el ion molecular con una abundancia relativa del 4% en 457  $m/z$  que corresponde a la masa molecular esperada para el complejo **2**, además del pico base, se propone en 398  $m/z$  se observa un pico con 4% de abundancia correspondiente al fragmento  $[M-AcO]^+$ , en 167  $m/z$  se muestra un pico con 20% de abundancia correspondiente al ion  $[C_{12}H_9N]^+$ , y en 150  $m/z$  es observable el pico base que corresponde al fragmento  $[PdCO_2]^+$  con una abundancia relativa del 100%.



*Espectro 10. E. Masas (I.E.) del Complejo 2*

### 6.2.2.2. Espectrofotometría de Infrarrojo (I. R.)

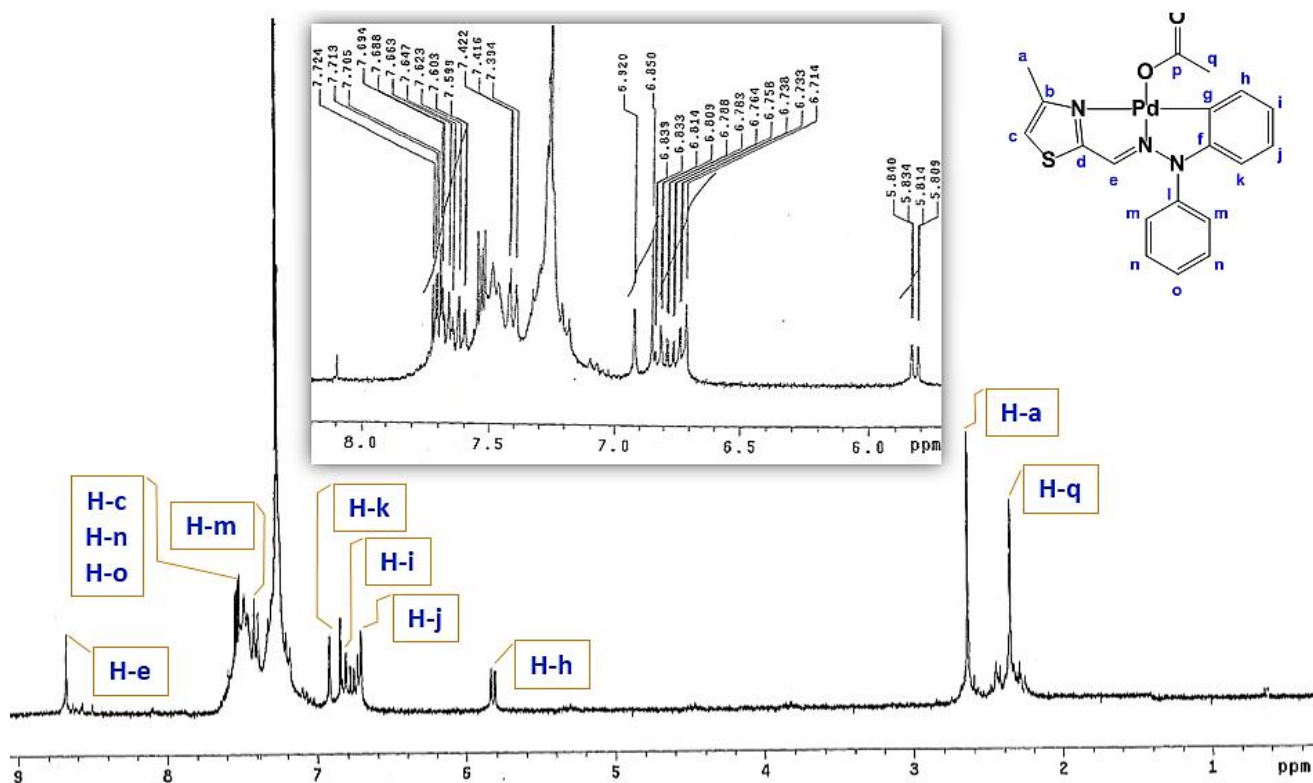
En el espectro de infrarrojo (**Espectro 11**) para el complejo **2** aplicado en pastilla (KBr), se muestra una banda en  $3103\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión de enlaces entre hidrógeno y carbono con característica aromática ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ); en esta misma región del espectro, en  $2923\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda característica de vibración de tensión del enlace  $\text{Csp}^3\text{-H}$  que corresponde a la presencia del grupo metilo (Ca). Hacia la zona de enlaces múltiples se logra apreciar una banda que corresponde al grupo carbonilo  $\text{C=O}$  ubicada en  $1725\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda proveniente de la vibración del enlace  $\text{C=N}$  aparece en  $1565\text{ cm}^{-1}$ , aquí mismo se aprecian dos bandas en una en  $1529\text{ cm}^{-1}$  y otra  $1442\text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a las vibraciones de deformación que en los enlaces dobles  $\text{C=C}$  aromáticos, y finalmente en  $749\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda que caracteriza la vibración del enlace Pd-C.



*Espectro 11. IR (pastilla) del Complejo 2*

### 6.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Espectro 12**) para el complejo **2**, muestra desplazadas a campo alto con un desplazamiento químico de 2.36 ppm una señal simple que integra para 3 hidrógenos que corresponde al grupo metilo del acetato H-q, en 2.64 ppm se observa otra señal simple que integra para 3 hidrógenos la cual es debida a los protones del grupo metilo H-a, desplazadas a frecuencias altas se aprecian las siguientes señales; en 5.82 ppm se observa un doblete, en 6.75 ppm se encuentra un triplete, hacia 6.81 ppm se observa una señal triple y a un desplazamiento de 6.88 ppm se aprecia una señal doble, todas estas señales integran para un hidrógeno cada una y corresponde a los átomos de hidrógeno del anillo ciclopaladado H-h, H-i, H-j y H-k, respectivamente. Hacia campos más bajos, se observa la señal del H-m como una señal doble y que integra para 2 hidrógenos en un desplazamiento químico de 7.41ppm, además se observa un multiplete entre 7.60 y 7.72 ppm integrando para 5 hidrógenos correspondientes a los protones H-c, H-n y H-o.



*Espectro 12. RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del Complejo 2*

Cabe señalar que el complejo **2** no fue lo suficientemente soluble en el disolvente deuterado y debido a esta situación no fue posible obtener un espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Sin embargo con los datos espectroscópicos que se presentaron anteriormente fue suficiente proponer la estructura correspondiente al complejo ortopaladado **2**.

Por otro lado, tanto el ligante así como los complejos **1** y **2**, han sido preparados y totalmente caracterizados por primera vez en este trabajo.

Una comparación directa de los resultados obtenidos en este trabajo con informes previos, [64] [65] [66] [67] [68], se ve reflejada con la formación de sistemas cíclicos de cinco miembros fusionados por un enlace Pd-N, este comportamiento se debe a que el tipo de ligantes utilizado en estas reacciones poseen grupos donadores de electrones que se encuentran estructuralmente en posiciones adecuadas para llevar este tipo de transformaciones.

## 7. CONCLUSIONES

---

- ❖ Se logró, por medio de una reacción de adición-eliminación entre el 4-metiltiazol-2-carbaldehído y *N,N*-difenílhidrazina, la síntesis del ligante 2-(*N,N*-difenílhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol.
- ❖ Se demostró que el ligante 2-(*N,N*-difenílhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol puede actuar como un ligante tridentado [C,N,N] en reacciones de ciclopaladación, lo que favorece la formación de complejos mononucleares de paladio (II).
- ❖ Se logró la síntesis de dos nuevos complejos ciclopaladados a partir de la reacción de ciclopaladación entre el ligante 2-(*N,N*-difenílhidrazono-*N'*-iliden)-4-metiltiazol y una fuente de paladio como  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  o  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ .
- ❖ Se observó que la estructura de los complejos ciclopaladados **1** y **2** está compuesta por dos metalociclos de cinco miembros fusionados, 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 logró establecer la estructura de los productos por medio de técnicas espectroscópicas tales como la Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), la Espectrometría de Masas (EM) y la Espectrofotometría de infrarrojo (IR).

## 8. REFERENCIAS

---

- [1] W. Kaminsky, A. Funck y H. Hähnsen, *Dalton Trans J. Chem. Soc.*, p. 8803, 2009.
- [2] J. Corbet y M. Gérard, *Chem. Rev.*, vol. 106, p. 2651, ©2006.
- [3] C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans y M. Font-Bardía, *J. Organomet.*, vol. 80, p. 681, ©2003.
- [4] J. Chamizo y J. Morgano, *Química Organometálica.*, México D.F.: UNAM, ©1996, pp. 1-6.
- [5] J. Dupont, C. Consorti y J. Spencer, *Chem. Rev.*, vol. 105, p. 2527, ©2005.
- [6] A. Cope y E. C. J. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 909, ©1968.
- [7] J. S. I. Vicente y P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 3619, ©1993.
- [8] I. R. Girling y D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.*, vol. 23, p. 1957, ©1982.
- [9] H. Horino y N. Inoue, *J. Org. Chem.*, vol. 46, p. 4416, ©1981.
- [10] H. Alper, *J. Organomet. Chem.*, vol. 1, pp. 61-62, ©1973.
- [11] N. D. Cameron y M. Kilner, *J. Chem. Soc.*, vol. 1, p. 687, ©1975.
- [12] J. Dehand, A. Mauro, H. Osson, M. S. R. H. D. Pfeffer y L. J.R., *J Organomet. Chem.*, vol. 250, p. 537, ©1983.
- [13] D. Zim y S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, vol. 5, p. 2413, ©2003.
- [14] J. Dupont, N. Beydoun y P. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol. 1, p. 1715, ©.

- [15] L. K.K., C. Chung, T. Lee, L. L., K. Tang y N. Zhu, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 6886, ©2003.
- [16] Q. A. Gómez y R. C. Navarro, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, p. 119, ©2004.
- [17] E. G. Rodrigues, L. S. F. D. M. Silva, M. S. Hayashi, S. Dreher, E. Santos, P. J. B. y L. R. C. A. C. Travassos, *Int. J. Cancer.*, vol. 107, p. 498, ©2003.
- [18] W. Hermann, V. Bohm y C. J. Reisinger, *Organomet. Chem.*, vol. 23, p. 576, ©1999.
- [19] I. Beletskaya y A. J. Cheprakov, *Organomet. Chem.*, vol. 689, p. 4055, ©2004.
- [20] F. Carey, *Química Orgánica*, ©2006, Ciudad de México: Mc-Graw-Hill, ©2006, pp. 716-718.
- [21] R. T. Morrison y R. Boyd, *Química Orgánica*, 5 ed., México: Pearson, ©1998, pp. 745, 746.
- [22] L. G. Wade, *Química Orgánica*, 2 ed., Ciudad de México: Prentice-Hall, ©1993, p. 853.
- [23] A. Fox M. y K. Whitsell J., *Química Orgánica*, 2 ed., Ciudad de México: Prentice-Hall, ©2000, p. 6171.
- [24] C. Y. Chen y P. J. Resnik, *Am. Chem. Soc.*, vol. 84, p. 3514, ©1962.
- [25] F. R. Klingemann-Japp, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 190, p. 247, ©1888.
- [26] R. R. Phillips, *Org. Reactions*, vol. 10, p. 143, ©1959.
- [27] C. Bülow y E. Hailer, *Chem. Ber.*, vol. 35, p. 915, ©1959.
- [28] S. Rollas y S. Küçükgülzel, *Molecules*, vol. 12, p. 1910, ©2007.
- [29] P. Vicini, M. Incerti, I. Doytchinova, P. La Colla, B. Busonera y R. Loddo, *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 41, p. 624, ©2006.



- [30] N. H. J. C. Bezerra, D. Lacerda, A. Miranda, H. Alves, E. Barreiro y C. Fraga, *Bioorg. Méd. Chem.*, vol. 4, p. 7924, ©2006.
- [31] T. L. Holton y H. Shechter, *J. Org. Chem.*, vol. 60, p. 4725, ©1995.
- [32] M. Böshar, J. Fink, H. Heydt, O. Wagner y M. Regitz, *In Methoden Der Organischen Chemie*, vol. E14B, p. 996, ©1990.
- [33] A. Pross y S. Sternhell, *Aust. J. Chem.*, vol. 23, p. 989, ©1970.
- [34] D. Barton, G. Bashiardes y J. Fourrey, *Tetrahedron Lett.*, vol. 24, p. 1605, ©1983.
- [35] D. Todd, *Org. React.*, vol. 4, p. 378, ©1948.
- [36] H. G. García, A. Muñoz, D. Miguel y G. S. Garcia, *Organometallics*, vol. 13, p. 1775, ©1994.
- [37] A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, P. Pelagatti, C. Pelizzi y G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 4239, ©1996.
- [38] C. Ortega, R. Gutiérrez, P. Sharma, E. Gómez, A. Toscano, J. G. López, G. Penieres y C. Álvarez, *Trends Organomet. Chem.*, pp. 4-19, ©2002.
- [39] G. Kollenz y C. Labes, *Liebigs Ann. Chem.*, p. 1979, ©1975.
- [40] R. H. Crabtree, *Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4 ed., Wiley-Interscience. Connecticut, ©2005, p. 29.
- [41] D. Austruc, *Química Organometálica*, Ciudad de México: Reverté, ©2003, pp. 33-36, 38.
- [42] M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein y K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 8869, ©1995.
- [43] A. C. Cope y R. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, p. 3272, ©1965.

- [44] M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Engl.*, vol. 16, p. 73, ©1977.
- [45] I. Omae, *Syn. Org. Chem. Jp.*, vol. 40, p. 47, ©1982.
- [46] I. Omae, *Coord. Chem, Rev.*, vol. 97, p. 28, ©1979.
- [47] M. Gómez, J. Granell y M. Martínez, *Organometallics*, vol. 16, p. 2539, ©1997.
- [48] M. Gómez, J. Granell y M. Martínez, *J. Chem, Soc. Dalton. Trans.*, p. 37, ©1998.
- [49] C. López y J. Granell, *J. Organomet. Chem.*, vol. 211, p. 555, ©1998.
- [50] G. R. Newkome y D. L. Fisel, *Org. Synth*, vol. 50, p. 103, ©1970.
- [51] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, vol. 12, p. 1215, ©1973.
- [52] A. Goel y M. Pfeffer, *Inorg. Synth.*, vol. 26, p. 211, ©1989.
- [53] G. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, vol. 3, p. 139, ©1970.
- [54] J. Dupont, N. Beydoun y M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1715, ©1989.
- [55] H. McPherson y J. Wardell, *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 5, pp. 37-75, ©1983.
- [56] D. Sole, L. Vallverdu, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Bonjoch, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 1587, ©2003.
- [57] D. Grove, G. van Koten, J. Louwen, J. Noltes, A. Spek y H. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, p. 6609, ©1982.
- [58] J. Dehand, A. Mauro, H. Osson, M. Pfeffer, R. Santos y J. Lechat, *J. Organomet. Chem.*, vol. 250, p. 537, ©1983.
- [59] A. Berger, A. DeCian, J. Djukic, J. Fischer y M. Pfeffer, *Organometallics*, vol. 20, p. 3230, ©2001.
- [60] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, vol. 90, p. 403, ©1990.

- [61] P. Steenwinkel, R. A. Gossage y G. Van Koten, *Chem. Eur. J.*, vol. 4, p. 759, ©1998.
- [62] C. (a) López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, M. J. O. C. 2. 6. 8. (. A. J. Font-Bardia, J. Granell y R. Tavera, *Polyhedron*, vol. 22, p. 187, ©2003.
- [63] F. (c) Ortega-Jiménez, E. Gómez, P. Sharma, M. Ortgea-Alfaro, R. Toscano y C. Z. Alvarez-Toledano, *Anorg. Allg. Chem.* , vol. 628, p. 2014, ©2002.
- [64] J. (a) Albert, A. González, J. Granell, R. Moragasa, C. Puerta, P. O. 1. 1. 3. (. A. J. Valegra, A. González, J. Granell, R. Moragasa, C. Puerta y P. Valegra, *Organometallics*, vol. 16, p. 3561, ©1997.
- [65] R. C. Navarro, F. Zamora, S. López, A. Monge y J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.*, vol. 506, p. 149, ©1996.
- [66] R. C. Navarro, S. I. López, V. M. González, J. M. Pérez, V. A. Álvarez, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer y C. Alonso, *Inorg. Chem.* , vol. 53, p. 5181, ©1996.
- [67] G. a) Bombieri, L. Caglioti, L. Cattalini, E. Forsellini, F. Gasparrini, P. C. C. 1. 1. b. C. L. Viato, L. Cattalini, F. Gasparrini, M. Ghedini, G. Paolucci y P. Vigato, *Inorg. Chem. Acta* , vol. 7, p. 538, ©1973.
- [68] D. E. c) Bergbreiter, P. L. Obsburn y S. Yun, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 9531, ©1999.
- [69] D. Barton, G. Bashiardes y J. Fourrey, *Tetrahedron*, vol. 44, p. 147, ©1988.
- [70] R. Bedford, C. Cazin y D. Holder, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, p. 2283, ©2004.
- [71] F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, *Synthesis*, vol. 15, p. 2419, ©2004.