



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

Grado en Química



Compuestos de metales de transición: síntesis, determinación estructural y propiedades.

Compostos de metais de transición: síntese, determinación estrutural e propiedades.

Transition metal compounds: synthesis, characterization and properties.

Director: Jesús José Fernández Sánchez
Digna Vázquez García

Rocío López Sánchez

Curso 2014/2015 - Convocatoria Julio



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL**

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34-981-16 7000
Fax 34-981-16 7065

Jesús José Fernández Sánchez y Digna Vázquez García, profesores del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de Fin de Grado titulado “Compuestos de metales de transición: síntesis, determinación estructural y propiedades”, que presenta Dña. Rocío López Sánchez, ha sido realizado bajo su dirección en los laboratorios de Química Inorgánica del Departamento de Química Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña.

Considerando que constituye su trabajo Fin de Grado, autorizan su presentación en la Universidade da Coruña.

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en A Coruña a 22 de julio de dos mil quince.

Fdo.: Jesús José Fernández Sánchez.

Fdo.: Digna Vázquez García.

Agradecimientos

A mi madre, por enseñarme a volar con la mejor de sus herramientas: el cariño. Desde que era pequeña luchó conmigo, me devolvió la calma en tiempos de guerra, creyó en mí y me apoyó. Sin duda la vida es mucho más fácil cuándo una madre como ella protege mis pasos. Gracias mama.

A mi padre, que desde la estrellita del cielo en la que se aloja seguro que vela mis sueños y celebra este triunfo. Si algo aprendí de él es que en esta vida lo único que importa es ser feliz y que cuando se es feliz todo vale. Gracias papa.

A mis compañeros del grado, que son el mejor regalo que me ha dejado la carrera. Las derrotas y victorias se llevan mucho mejor cuando te rodeas de amigos así. Gracias por enseñarme tanto y hacerme más fácil el día a día de todos estos años.

A mis amigas de la infancia, por compartir mis locuras y aplaudir mis éxitos. Desde pequeñas trazamos nuestro futuro y poco a poco llegamos a cumplirlo. Alcanzar sueños y poder compartirlo con vosotras resulta aún más gratificante.

A mi amiga, compañera y “jefa” Patricia. Si el destino te puso en mi camino fue por algo. Eres la mayor fuente de locuras jamás conocida y eso hace que te quiera aún más. Ha sido un placer trabajar mano a mano contigo pero aún es mayor el placer de ganarte como amiga tras esta experiencia.

A todos los chicos del departamento de Química Inorgánica, que me acogieron en su grupo durante estos meses. Me siento una más entre vosotros y os llevo en mi corazón. Sin duda, el futuro de la química es prometedor si vosotros formáis parte de él.

A mi novio, uno de los mayores motivos por los que hoy he llegado hasta aquí. Te admiro muchísimo y te quiero más. Sin duda, podría darte las gracias por mil cosas puntuales, pero prefiero hacer un resumen que concluya en un “gracias por quererme”.

A los profesores Alberto y Jotas por conducir, pautar y perfeccionar este trabajo con tanto empeño y disciplina.

Y por último, y no por eso menos importante, a mi querida Dini, llegando a ser como una “mama” con todos nosotros. No solo se aprende de los libros, también de las personas y ella es grande como profesora pero más como persona. Gracias Dini.

Resumen

El presente Trabajo de Fin de Grado está dedicado al estudio de la síntesis y caracterización de complejos de rutenio y paladio con ligandos hidrazona. Dichos ligandos se han preparado de manera sencilla mediante reacciones de condensación de salicilaldehído o 2-acetilpiridina con 1-metil-1-fenilhidrazina, para dar lugar a ligandos potencialmente tridentados [C,N,O] o [C,N,N], respectivamente. La reacción de la hidrazona [C,N,O] con acetato de paladio(II) en tolueno condujo a la obtención de un complejo ciclometalado en el que el ligando actúa como tridentado, con una estructura tetranuclear mediante la formación de puentes a través del átomo de oxígeno fenólico que se ha desprotonado. Sin embargo, la reacción de la hidrazona [C,N,N] con acetato de paladio, en condiciones similares, dio lugar a un complejo en el que el ligando también actúa como tridentado, en este caso [C,N,N], pero de estructura mononuclear, con un ligando acetato terminal unido al átomo metálico. La reacción de este último ligando con tetracloropaladato de litio permitió obtener un complejo similar con la hidrazona actuando como ligando [C,N,N], pero en el cual un ligando cloro completa el entorno planocuadrado del átomo de paladio. Estos compuestos pertenecen a la categoría de compuestos organometálicos ciclometalados, caracterizados por la formación de un anillo quelato que contiene un enlace Pd-C. Sin embargo, la reacción del ligando [C,N,O] con $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-Cymeno})]_2$ no dio un complejo ciclometalado, sino un compuesto de coordinación en el que el ligando actúa como bidentado [N,O]; la esfera de coordinación del átomo de Ru(II) se completa con el *p*-cymeno actuando como ligando hexahapto y un ligando cloro. Todos los compuestos han sido adecuadamente caracterizados empleando las técnicas de IR, RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, y espectrometría de masas.

Resumo

O presente traballo de Fin de Grado está dedicado ao estudo da síntese e caracterización de complexos de rutenio e paladio con ligandos hidrazona. Devanditos ligandos preparáronse de forma sinxela mediante reaccións de condensación de salicilaldehido ou 2-acetilpiridina con 1-metil-1-fenilhidracina, para dar ligandos potencialmente tridentados [C,N,O] o [C,N,N], respectivamente. A reacción da hidrazona [C,N,O] con acetato de paladio(II) en tolueno deu lugar a obtención dun complexo ciclometalado no que o ligando actúa coma tridentado, cunha estrutura tetranuclear mediante a formación de pontes a través do átomo de osíxeno fenólico desprotonado. Sen embargo, cando se fixo reaccionar a hidrazona [C,N,N] con acetato de paladio, en condicións similares, obtívose un complexo no que o ligando tamén actúa coma tridentado, neste caso [C,N,N], pero de estrutura mononuclear e cun ligando acetato terminal no átomo metálico. A reacción deste último ligando con tetracloropaladato de litio permitiu obter un composto similar coa hidrazona con ligandos [C,N,N], pero no cal o ligando cloro completa o entorno planocadrado do átomo de paladio. Estes compostos pertencen á categoría de compostos organometálicos ciclometalados, caracterizados pola formación dun anel quelato que contén un enlace Pd-C. Sen embargo, a reacción do ligando [C,N,O] con $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-Cymeno})]_2$ non deu lugar a un complexo ciclometalado, senon un composto de coordinación no que o ligando actúa coma bidentado [N,O]; a esfera de coordinación do átomo de Ru(II) completouse co *p*-cymeno actuando como ligando hexahapto e un ligando cloro. Todos os compostos foron adecuadamente caracterizados empregando as técnicas de IR, RMN de ^1H y ^{13}C -{ 1H } e espectrometría de masas.

Summary

This Grade Final Project is dedicated to study the synthesis and characterization of ruthenium and palladium complexes with ligands hydrazine, which have been prepared simply by condensation reactions of salicylaldehyde or 2-acetylpyridine and 1-methyl-1-phenylhydrazine to give potentially tridentate ligands [C,N,O] and [C, N, N], respectively . The reaction of the hydrazone [C,N,O] with palladium(II) acetate in toluene yielded a cyclometallated complex in which the ligand acts as a tridentate in a tetranuclear structure with bridging phenolic oxygen atoms. However, the reaction of hydrazone [C, N, N] with palladium acetate, under similar conditions, yielded a mononuclear complex in which the ligand also serves as tridentate, in this case [C,N,N], and a acetate ligand is coordinated to the metal centre. The reaction with lithium tetrachloropalladate yielded a similar complex with the hydrazone acting as a [C,N,N] ligand, and a chloro ligand complete the atom environment planocuadrado palladium. These compounds belong to the category of cyclometallated organometallic compounds, characterized by the formation of a chelate ring containing a Pd-C bond. However, the reaction of the [C,N,O] ligand with $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-Cymeno})_2]$ gave no cyclometallated complex, but a coordination compounds in which the ligand acts as bidentate [N, O]; the coordination sphere around ruthenium atom is completed with the *p*-cymene ligand acting as a hexahapto ligand and a chloro ligand. All compounds were characterized using appropriate techniques IR, ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and mass spectrometry.

Resumen

Resumo


Summary

Introducción	13
1. Definición de compuestos ciclometalados	15
2. Características estructurales de los compuestos ciclometalados	16
2.1.Metal	16
2.2.Ligando orgánico	19
2.3.Tamaño de anillo ciclometalado	21
2.4.Denticidad	21
3. Síntesis de compuestos ciclometalados	25
3.1 Elección agente metalante	25
3.2 Naturaleza del disolvente	26
3.3 Temperatura y tiempo de reacción	26
Antecedentes y objetivos	29
Experimental	33
1. Disolventes	35
2. Reactivos	35
3. Técnicas de caracterización	36
3.1 Espectroscopía de RMN	36
3.2 Espectroscopía de IR	36
3.3 Espcetroscopía de masas	36
4. Síntesis del ligando a y b y sus derivados	37
4.1 Síntesis del ligando a	37

4.1.1 Síntesis de compuestos derivados de ligando a	38
4.2 Síntesis del ligando b	40
4.2.1 Síntesis de compuestos derivados del ligando b	41
5. Esquemas	43
Discusión de resultados	45
1. Consideraciones generales	47
- Espectroscopía IR	47
- Espectroscopía de RMN de ^1H	50
- Espectroscopía de masas (FAB y ESI)	51
- Espectroscopía de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$	52
2. Estudio de los derivados de ligandos a y b	53
- Estudio del ligando a	53
- Estudio de los derivados del ligando a	55
- Estudio del ligando b	62
- Estudio de los derivados del ligando b	63
Resultados y conclusiones	69
Apéndice	77



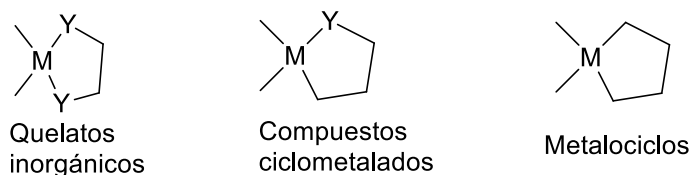
Introducción

- 
1. DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO
 2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS
 3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS

1. Compuestos ciclometalados

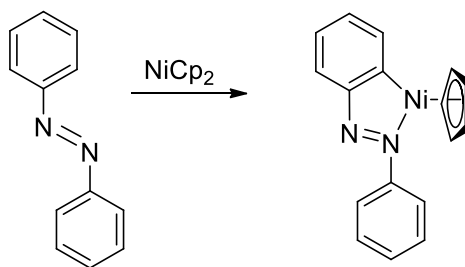
Un compuesto organometálico es una especie que contiene al menos un enlace directo metal-carbono. Dentro de este tipo de compuestos se encuentran los compuestos ciclometalados, especies en las que un ligando orgánico se encuentra unido a un átomo de un metal a través de, simultáneamente, un enlace σ con un átomo de carbono y un enlace covalente dativo con un heteroátomo donador del ligando, formando así un anillo quelato.

Los compuestos ciclometalados se diferencian de los quelatos inorgánicos en que en éstos el ligando se une al metal a través de dos o más enlaces coordinados. Además, la existencia del enlace covalente coordinado los diferencia de los compuestos metalocíclicos del tipo C-M-C, en los que la unión de la parte orgánica al metal se realiza a través de dos enlaces σ metal-carbono.



M = Metal de Transición Y = Átomo dador

Destaca, por ejemplo, el primer compuesto ciclometalado conocido, sintetizado en 1963 por Kleinman y Dubeck a partir de azobenceno y niqueloceno¹.



En los primeros ejemplos de compuestos ciclometalados que encontramos en la bibliografía, el metal se encontraba unido al ligando orgánico a través de la posición *orto* de un anillo aromático sustituido, acuñándose el término de *orto*-metalación para dichas reacciones.

¹ J.P.Kleinman y M.Dubeck, *J.Am.Chem.Soc.*, **1963**, 85, 1544.

Posteriormente se sustituyó por el más general de ciclometalación², cuando se comprobó que la reacción de metalación del ligando podía tener lugar también sobre átomos de carbonos no aromáticos.

A continuación vamos a hacer una breve descripción de las características estructurales generales de los compuestos ciclometalados.

2. Características estructurales de los compuestos ciclometalados

2.1 Metal:

Se conocen una gran variedad de metales que forman parte de compuestos ciclometalados, principalmente metales de grupos de transición correspondientes a los grupos 6, 7, 8, 9 y 10 siendo los más abundantes los de configuraciones³ d^6 y d^8 .

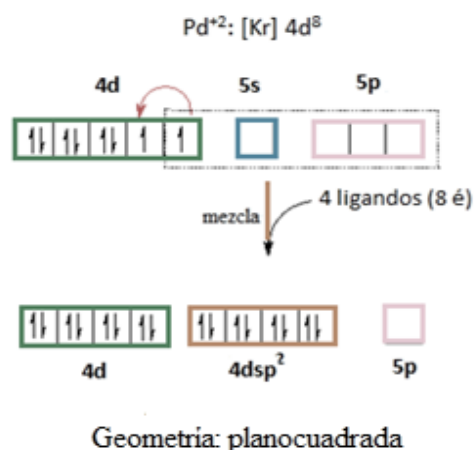
Contabilizando la amplia variedad de derivados organometálicos que existen, podemos comprobar que el paladio es el metal más estudiado, una de sus razones es que sus complejos derivados actúan como catalizadores en una gran variedad de reacciones. Aunque el paladio puede presentarse en diversos estados de oxidación (0, I, II, III, IV), el más estable y presente en la mayor parte de las especies ciclometaladas, y en concreto las que presentamos en este trabajo, es $Pd(II)^4$ con una geometría planocuadrada.

La TEV justifica el enlace en estas especies mediante la formación de cuatro orbitales híbridos dsp^2 vacíos sobre el átomo de paladio, con una orientación en el espacio hacia los vértices de un cuadrado, que aceptan los pares de electrones de los ligandos para dar lugar a la formación de los cuatro enlaces.

² S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

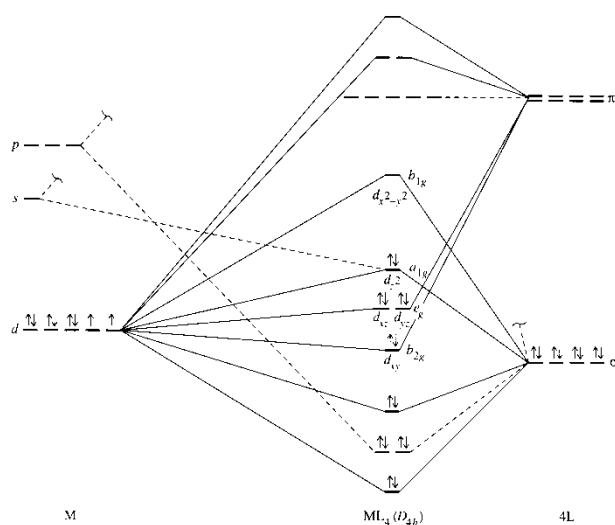
³ E. Baranoff, B. Curchod, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 215.

⁴ K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3854.



Los compuestos plano cuadrado cumplen la regla de los 16 electrones, por lo que resultan ser especies estables. Para entender esto, podemos examinar el diagrama de orbitales moleculares para una molécula planocuadrada ML_4 . En orden ascendente de energía se distinguen:

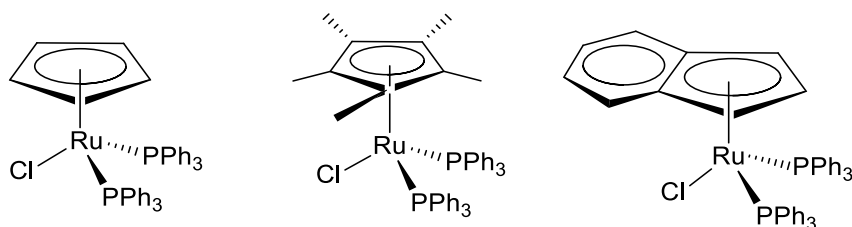
- Cuatro OM de baja energía con una mayor participación de los orbitales del grupo de los ligandos.
- Cuatro orbitales moleculares en la zona media.
- El resto de los orbitales, de naturaleza claramente antienlazante, siendo el más bajo en energía el procedente de la combinación del orbital $d_{x^2-y^2}$ del metal con orbitales de los ligandos.



Según la figura anterior los orbitales podrían albergar hasta un máximo de 18 electrones, pero debido a la elevada energía del orbital antienlazante b_{1g} la situación más favorable energéticamente es la de mantener este orbital vacío.

Otro de los metales de transición presente en los derivados organometálicos, y que hemos empleado en este trabajo, es el rutenio. Una de las características más importantes es la amplia variedad de estados de oxidación que puede presentar, puesto que es uno de los pocos metales capaces de adoptar once estados de oxidación, cambiando de manera eficiente y reversible, desde el -2 (en el compuesto $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{-2}$) hasta el +8 (en el RuO_4)⁵⁻⁶.

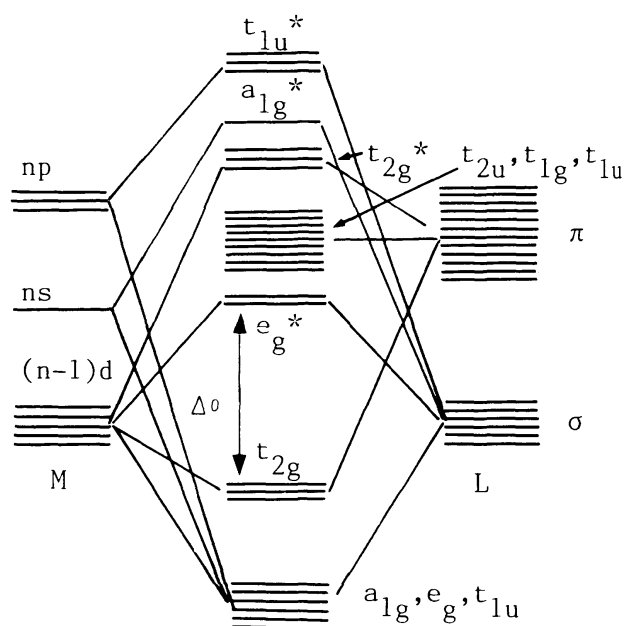
En el presente trabajo se ha llevado a cabo la obtención de derivados de Ru con el metal en su estado de oxidación +2, con estructura pseudotetraédrica.



Los compuestos organometálicos de Ru suelen cumplir la denominada regla de los 18 electrones. Ello se puede visualizar en el siguiente esquema general de diagrama de orbitales moleculares para un complejo octaédrico con ligandos con capacidad donadora σ y aceptora π , como es el caso de los complejos Ru-areno, en el cual el areno (en el presente trabajo, en concreto, *p*-cimeno) presenta ambas componentes de enlace.

⁵ Naota, T, Takaya, H, Murahashi, S., *Chem Rev.*, **1998**, 98, 2599.

⁶ Trost, B.M, Toste, F.D, Pinkerton, A.B., *Chem Rev.*, **2001**, 101, 2067.



Los nueve orbitales más estables, en los que se pueden alojar hasta 18 electrones, presentan una diferencia de energía (en la figura, señalada como Δ_o) apreciable, de manera que el compuesto presenta una tendencia muy baja a recibir un nuevo electrón en los siguientes orbitales libres (LUMO, e_g^*). Por ello, el máximo de estabilidad se consigue en sistemas de 18 electrones, y solamente si el metal es extremadamente rico en electrones o bien el número de ligandos (y, por lo tanto, de electrones donados) es muy alto se sobrepasa la barrera de 18.

2.2 Ligando Orgánico:

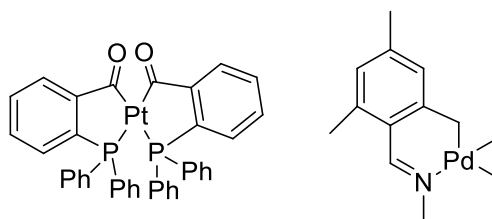
La naturaleza del ligando orgánico es muy variada. A la hora de diseñar un ligando orgánico que pueda experimentar una ciclometalación, debemos de tener en cuenta una serie de factores como son:

- El carbono metalado:

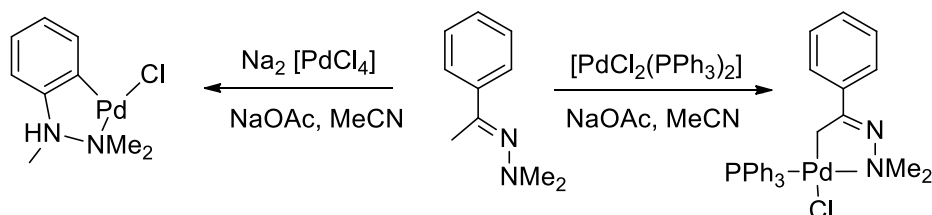
En la mayor parte de los casos, el carbono susceptible a la metalación es un carbono con hibridación sp^2 . Puede ser un carbono presente en un anillo aromático o formar parte de estructuras como olefinas⁷, carbonilos⁸ o iminas⁹. La facilidad de reacción se rige por $C_{aromático} > C_{olefínico} > C_{saturado}$.

⁷ J. Chen, C. Shin, H. H-Y Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, **2012**, 31, 1817.

⁸ T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.

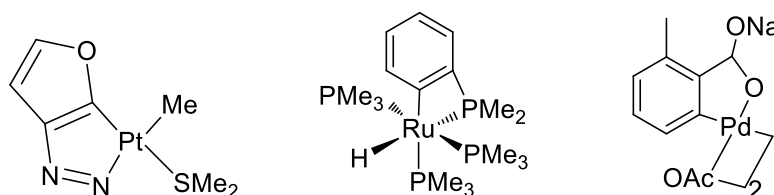


Por otro lado, si se modifican las condiciones de reacción o se trabaja con ligandos adecuados, se puede conseguir la metalación en carbonos sp^3 en lugar de sp^2 ¹⁰.



- El átomo donador:

En la mayor parte de los compuestos ciclometalados el átomo dador suele ser N^{11-12} , P^{13} , O^{14} o S^{15} , es decir, elementos pertenecientes a los grupos 15 y 16.



Se ha comprobado que las especies con átomo donador de N (derivados de aminas terciarias¹⁶, piridina¹⁷, azobenceno¹⁸ e iminas¹⁹ entre otros), además de ser las que más abundan en la bibliografía, son las más estables, seguidas por aquellas con átomos dadores

⁹ T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.

¹⁰ D. J. Cárdenas, A.M.Echevarren, A.Vegas, *Organometallics*, **1994**,13,882.

¹¹ J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, J.J. Fernández, G. Alonso, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 287.

¹² J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, J.J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 165.

¹³ V. Adovasio, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, M. Nardelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1992**, 3385.

¹⁴ R.Giri, J-Q Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14082.

¹⁵ M.Hirano, S. Tatesawa, M. Yabukami, Y. Ishihara, Y. Hara, N. Komine, S.Koyima, *Organometallics*, **2011**, 30, 5110.

¹⁶ K. Chen, S. A. Pullarkat, M. Ma, Y. Li, P-H. Leung, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5391.

¹⁷ D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. Klein, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17050.

¹⁸ O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, *Organometallics*, **2011**, 30, 4910.

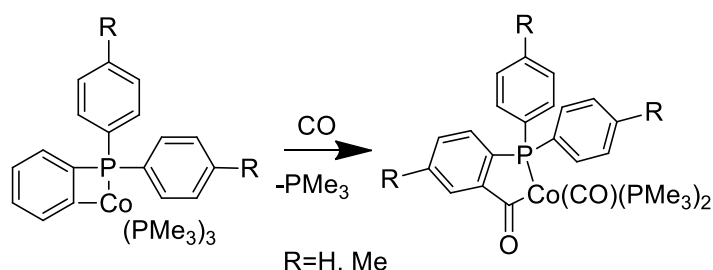
¹⁹ A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Ruiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2011**, 30, 386.

de fósforo, y siendo las de arsénico y antimonio las más difíciles de obtener. La razón de que la estabilidad varíe al descender en el grupo (lo cual se aprecia también para los derivados del grupo 16), podría ser que, al aumentar el tamaño de los orbitales que albergan los pares de electrones de no enlace, se empobrece la densidad electrónica. Como consecuencia, la estabilidad del posible compuesto ciclometalado disminuye.

2.3 Tamaño del anillo ciclometalado:

Es evidente la tendencia a la formación de anillos metalados de cinco miembros. Las publicaciones relacionadas con estos compuestos coinciden en suponer la mayor estabilidad²⁰ de los anillos de cinco ante los de cualquier otro tamaño.

Por otro lado, aunque la estabilidad en anillos de cuatro miembros es baja, es posible aislar especies derivadas con ciclos de dicho tamaño, que evolucionan con facilidad a anillos de cinco miembros, más estables²¹.



2.4 Denticidad:

Un aspecto importante a considerar a la hora de preparar un compuesto ciclometalado, y que influye en la posible estructura final del mismo, es la denticidad del ligando orgánico.

Los ligandos orgánicos que experimentan la reacción de ciclometalación son ligandos bidentados, se enlazan al centro metálico tanto por el heteroátomo como por el átomo de carbono. Sin embargo, existe la posibilidad de que el ligando presente más de un átomo dador, de forma que actúe como polidentado. Los ligandos polidentados pueden

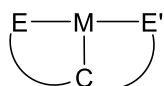
²⁰ A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manssero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2000**, 19, 4295.

²¹ K. Hans-Friedrich, S. Schneider, M. He, U. Floerke, H. Hans-Juergen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2295.

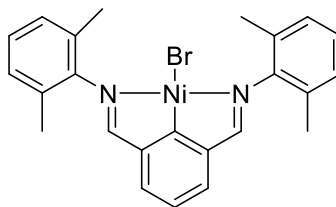
clasificarse en función del número, naturaleza y posición de átomos dadores y átomos de carbono.

Ligandos tridentados [E,C,E]²², [C,E,C]²³, [C,C,E]²⁴ y [C,E,E]

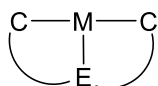
I. Ligandos tridentados tipo [E,C,E]



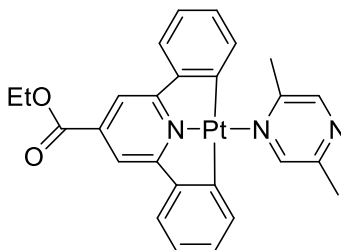
M: Átomo Metálico
E,E': Heteroátomos



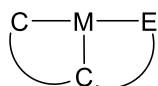
II. Ligandos tridentados tipo [C,E,C]



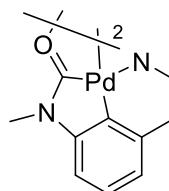
M: Átomo Metálico
E: Heteroátomos



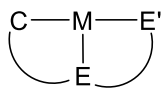
III. Ligandos tridentados tipo [C,C,E]



M: Átomo Metálico
E: Heteroátomos



IV. Ligandos tridentados tipo [C,E,E]



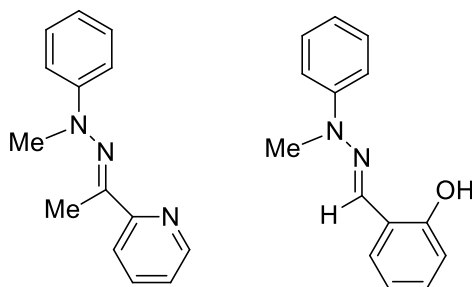
M: Átomo Metálico
E,E': Heteroátomos

²² J. Zhang, W. Gao, X. Lang, Q. Wu, L. Zhang, Y. Mu, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9639.

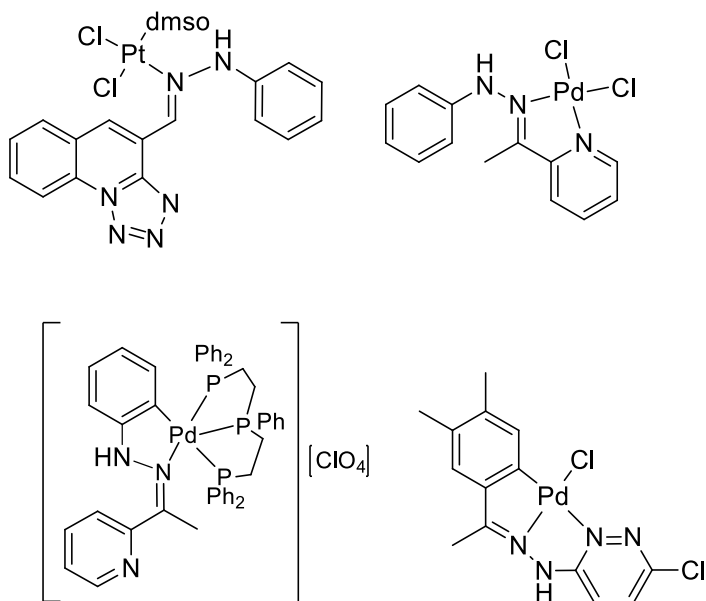
²³ S. Fuertes, C. H. Woodall, P. R. Raithby, V. Silicia, *Organometallics*, **2012**, 31, 4228.

²⁴ D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.

En nuestro caso se trabajó con este tipo, en particular ligandos derivados de hidrazonas, que pueden actuar como tridentados [C,N,N] o [C,N,O].



Se conocen ejemplos de ligandos hidrazona en cuya estructura hay dos átomos de nitrógeno susceptibles de coordinarse simultáneamente a un centro metálico, por lo que pueden actuar, no sólo como ligandos monodentados (enlazándose al metal a través del nitrógeno imínico), sino también como ligandos bidentados quelato [N,N] o [C,N], o bien como ligandos tridentados [C,N,N], dando lugar en este último caso a la obtención de compuestos con un anillo ciclometalado y otro anillo quelato fusionado al metal^[25-26-28].



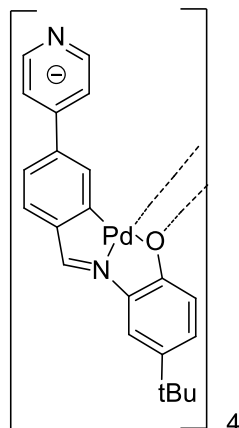
²⁵ Bekhit, A.; El-Sayed, O.; Al-Allaf, T. K.; Aboul-Enein, H. Y.; Kunhi, M.; Pulicat, S. M.; Al-Hussain, K.; Al-Khodairy, F.; Arif, J., *Eur. J. Medicinal Chemistry*, **2004**, 39, 499–505.

²⁶ Fernández, A.; Vázquez-García, D.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Vila, J. M., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3669–3679.

²⁷ Vázquez-García, D.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Rodríguez, A.; Varela, A.; Pereira, M. T.; Vila, J. M.; Fernández, J. J., *Organometallics*, **2011**, 30, 396.

²⁸ Fernández, J. J.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Vázquez-García, D.; Rodríguez, A.; Varela, A.; Vila, J. M., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2234–2245.

Los compuestos ciclometalados derivados de ligandos [C,N,O] son relativamente escasos. La mayor parte de éstos provienen de bases de Schiff²⁹ derivadas de *orto*-aminofenoles³⁰⁻³¹ o ligandos semicarbazona³².



En todos los casos se observa que los ligandos [C,N,O] conducen a la obtención de especies con dos anillos fusionados al centro metálico: uno es un anillo quelato ciclometalado [C,N], y el otro es un anillo quelato “inorgánico o de coordinación” con dos átomos donadores [N,O] unidos simultáneamente al metal. Sin embargo, a pesar de su similitud estructural, se observa por ejemplo que los derivados de semicarbazonas o hidrazonas, son complejos mononucleares, mientras que los derivados de los ligandos en los que el oxígeno procede de un grupo hidroxilo fenólico presentan estructuras tetranucleares. En esta estructura tetramérica, la cuarta posición de coordinación del paladio está ocupada por un átomo de oxígeno de otra unidad [Pd-Ligando] del tetrámero, que actúa como puente. Dicha estructura tetranuclear se forma debido a que durante la reacción de ciclometalación se produce una doble desprotonación del ligando, por un lado en el anillo bencilidénico y, por el otro, en el hidrógeno del grupo fenol.

²⁹ J. Albert, M. Crespo, J. Granell, J. Rodríguez, J. Zafrilla, T. Calvet, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics*, **2010**, 29, 214.

³⁰ N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.

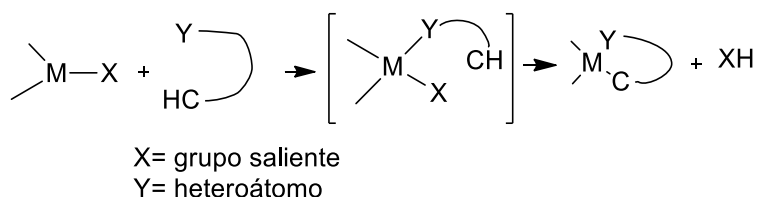
³¹ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Ruiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.

³² A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

3. Síntesis de compuestos ciclometalados

Se conocen varios métodos para preparar compuestos ciclometalados (adición oxidante³³, transmetalación³⁴, intercambio de ligandos³⁵, etc...) pero una de las vías más comunes es la reacción de ciclometalación, que es el método empleado en la obtención de los compuestos de este trabajo.

La reacción de ciclometalación transcurre en dos etapas: en una primera etapa el metal interacciona con el átomo dador del ligando orgánico, dando lugar a un compuesto de coordinación que puede ser aislable o no; en una segunda etapa se lleva a cabo el ataque del metal al enlace C-H, liberándose el hidrógeno combinado a un grupo saliente, con formación del enlace metal-carbono. La estabilidad del grupo saliente ayuda a que el equilibrio se desplace hacia la obtención del complejo ciclometalado.



Elegir unas condiciones de síntesis adecuadas conlleva a un mayor éxito en el rendimiento de la reacción. Dentro de los factores a tener en cuenta destacan:

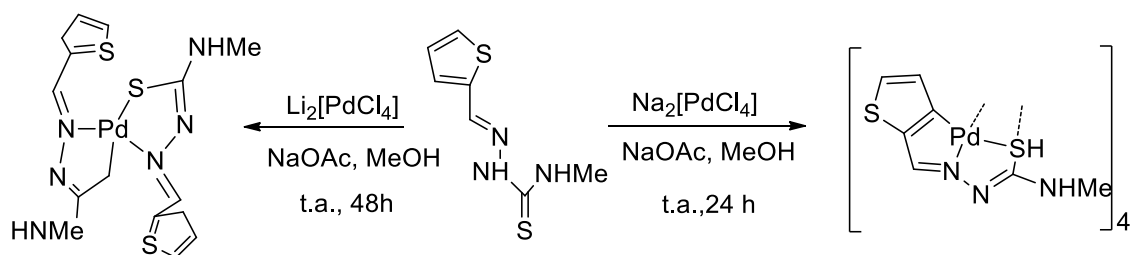
3.1 Elección del agente paladante:

La elección del agente metalante influye en la naturaleza del producto final. En función del agente paladante se podría originar un compuesto ciclometalado o un complejo de coordinación.

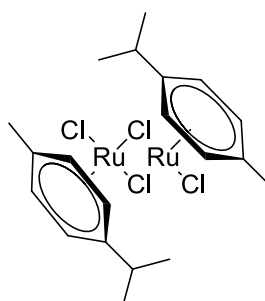
³³ A. Fernández, J.J. Fernández, M.López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612,85.

³⁴ H.P. Dijkstra, M. Albrecht, G. Van Koten, *Chem. Commun.*, **2002**, 126.

³⁵ M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A.L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11822.



Existe una amplia variedad de agentes metalantes de paladio, como son el PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{AcO})_2$, $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), etc., los dos últimos son los empleados en nuestro caso particular; y en el caso de los derivados de rutenio, los agentes metalantes son por ejemplo $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-Cymeno})]_2$ o $\text{Ru}(\text{II})$ bishidrazona³⁶, siendo el primero el que se ha utilizado en el presente trabajo.



$[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-Cymeno})]_2$

3.2 Naturaleza del disolvente:

Además de favorecer la disolución de los reactivos, el disolvente puede promover la creación de vacantes dentro de la esfera de coordinación del metal, de modo que aumenta la electrofilia de este.

Como se indicará en el próximo apartado de “desarrollo experimental” disolventes como el diclorometano o el metanol facilitan y mejoran el desarrollo de las reacciones de ciclometalación.

3.3 Temperatura y tiempo de reacción:

La temperatura y el tiempo de reacción también son factores determinantes a la hora de obtener el producto final, y no dar lugar a procesos secundarios o a la descomposición de dicho producto. Así por ejemplo, si el tiempo de reacción no es suficiente, el

³⁶ Govinda Prakash, Rangasamy Ramachandran, Muthukumar Nirmala, Periasamy Viswanathamurthi, Jesus Sanmartin. “Ruthenium (II) bis(hidrazona) complexes derived from 1,3,4-oxadiazoles: Synthesis, crystal structure and catalytic application in N-alkylation reactions”, *Inorg. Chim Act*, **2015**,427,203.

ciclometalado puede no formarse y en su lugar obtener un complejo de coordinación, pero, si por el contrario el tiempo es excesivo se corre el riesgo de que el metal se reduzca por completo perjudicando la síntesis.



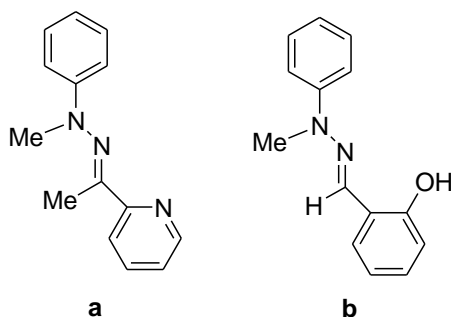
Antecedentes y objetivos

1. Antecedente y objetivos

Los compuestos organometálicos se pueden considerar como híbridos a medio camino entre los complejos y los compuestos orgánicos, y su estudio constituye un área interdisciplinaria muy activa, no sólo por el interés académico que presentan, sino también por sus importantes aplicaciones en diversos campos, siendo quizás el más destacable por su repercusión económica el campo de la catálisis, que permite la obtención de un buen número de productos a escala industrial.

El grupo de investigación en el cual se desarrolló este trabajo se dedica, desde sus comienzos, al estudio de la síntesis, caracterización estructural y reactividad, de una amplia variedad de compuestos organometálicos, fundamentalmente de Pd(II) y Pt(II), derivados de ligandos orgánicos de muy diversa naturaleza, principalmente bases de Schiff, hidrazonas y tiosemicarbazonas.


Teniendo en cuenta estos antecedentes, se plantearon como objetivos para el presente trabajo el estudio de la reactividad frente a agentes metalantes de Pd y Ru, de ligandos base de Schiff derivados de metilhidrazona, que presentan en su estructura más de un átomo donador, que puede permitirles formar complejos policíclicos de gran estabilidad.



Este TFG está diseñado para que el estudiante repase y afiance muchas de las competencias adquiridas durante la carrera, pero se pone especial énfasis en todas aquellas relacionadas con el trabajo experimental y con la iniciativa, el pensamiento crítico, la capacidad para el trabajo y la creatividad. Todas ellas competencias fundamentales que permitirán al alumno integrarse con garantías en su futura vida profesional.



Experimental

- 
1. DISOLVENTES
 2. REACTIVOS
 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
 4. SÍNTESIS DEL LIGADO **a** Y **b** Y SUS DERIVADOS
 5. ESQUEMA DE LA SÍNTESIS DEL LIGANDO **a** Y SUS DERIVADOS
 6. ESQUEMA DE LA SÍNTESIS DEL LIGANDO **b** Y SUS DERIVADOS

1. Disolventes

Para el desarrollo experimental del trabajo se han empleado los siguientes disolventes:

- Acetona (Panreac, 99.5%)
- 1-Butanol (Panreac, 99.5%)
- Diclorometano (Panreac, 99.5%)
- Etanol absoluto (Panreac, 99.5%)
- Dietiléter (Panreac, 99.5%)
- Hexano (Panreac, 99.5%)
- Tolueno (Panreac, 99.5%)

Algunos disolventes como el diclorometano o el tolueno se han utilizado secos, para lo cual se han purificado mediante destilación sobre hilo de sodio bajo atmósfera de argón.

Para la realización de los espectros de RMN de los compuestos se utilizaron los siguientes disolventes:

- Dimetilsulfóxido deuterado $(CD_3)_2SO$ (SDS, 99.8%)
- Acetonitrilo deuterado C_2D_3N (SDS, 99.8%)

2. Reactivos

Se utilizaron los reactivos listados a continuación, tal y como se suministran por los siguientes proveedores:

- 1-metil-1-fenilhidracina (Acros, 96%)
- 2-acetilpiridina (Aldrich, 99%)
- 2-hidroxibenzaldehído (Aldrich, 99%)
- acetato de paladio(II) (Fluka, 47% Pd)
- Cloruro de litio
- Cloruro de paladio(II) (Fluka, 60% Pd)
- Acetato de sodio (Aldrich, 99%)
- Tetraclorobis(p-cimeno)dirutenio(II) (Johnson Matthey, 40% Ru)

3. Técnicas de caracterización

Para la caracterización de los distintos productos preparados se han empleado las siguientes técnicas.

3.1. Espectroscopia de RMN.

Todos los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se registraron en el espectrofotómetro BRUKER AV-300F (300 MHz, para ^1H ; 75.5 MHz para ^{13}C) y BRUKER AC-500F (125.8 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$).

3.2. Espectroscopia de IR.

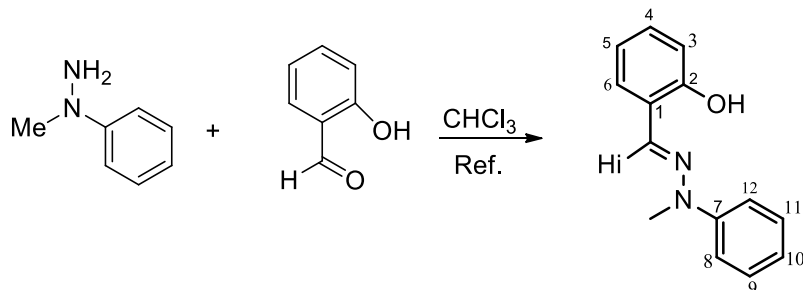
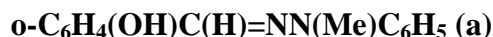
Para la realización de los espectros de ATR-IR se usó un espectrómetro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR.

3.3. Espectrometría de masas.

Los espectros FAB, de alta/baja resolución, se registraron en un espectrómetro de masas de sector magnético ThermoMAT95XP, utilizando como matriz 3-nitrobencilalcohol (3-NBA) o bien tioglicerol.

4. Síntesis del ligando a, b y sus compuestos derivados

4.1. Síntesis del ligando a.



	PM (g/mol)	mmol	masa (g)
1-metil-1-fenilhidrazina	120,38	3,73	0,45
2-hidroxibenzaldehido	122,17	2,78	0,34

En un balón de 50 cm³ se añaden las cantidades correspondientes de 2-hidroxibenzaldehido y 1-metil-1-fenilhidrazina en 25 mL de cloroformo. La mezcla se calienta a reflujo en un aparato Dean-stark durante 24 horas. La disolución resultante, se lleva a sequedad en el rotavapor hasta obtener un aceite.

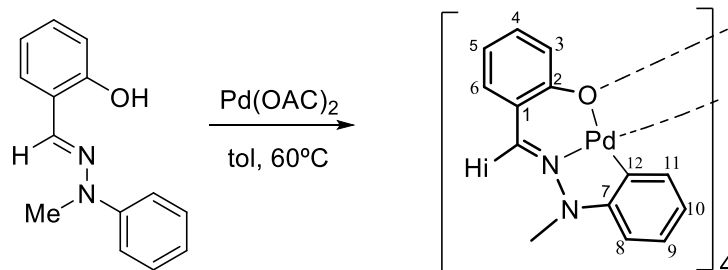
a: Aceite naranja . Rto.: 45%

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 10.75 [s, 1H, OH]; 7.93 [s, 1H, Hi]; 7.57 [dd, 1H, ³J(HH) = 7.5, ⁴J(HH) = 14.0], 7.36 [m, 4H]; 7.15 [m, 1H]; 6.90 [m, 3H] (H₃/H₄/H₅/H₆/H₈/H₉/H₁₀/H₁₁/H₁₂); 3.42 [s, 3H, Me].

RMN de ¹³C-¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 156.0 [C₂]; 147.6 [C₇]; 134.3 [C=N]; 129.7 [C₉/C₁₁]; 129.2, 128.2 [C₄/C₆]; 121.4 [C₁]; 121.0, 119.8, 116.4 [C₃/C₅/C₁₀]; 115.2 [s, C₈/C₁₂]; 33.6 [N-Me].

IR (cm⁻¹): 1598f, ν (C=N); 3523hm, ν (OH).

4.1.1 Síntesis de los compuestos derivados del ligando a.



	PM (g/mol)	Mmol	masa (g)
Ligando a	224,49	0,67	0,15
Pd(OAc) ₂	226	0,71	0,16

En un matraz de fondo redondo de 50ml se añade a una disolución del ligando **a** en tolueno anhidro (25 mL) la cantidad adecuada de acetato de paladio(II), se burbujea una corriente de argón durante 5 min y la mezcla resultante se calienta a 60°C durante 24 horas.

Posteriormente se elimina el disolvente a vacío, y el residuo se redissuelve en un volumen de 20 mL de CH₂Cl₂. Se filtra a través de celita para eliminar el residuo de Pd(0) y se elimina el disolvente a vacío, dando lugar a la obtención del sólido final.

1a: sólido verde. Rto.: 52%

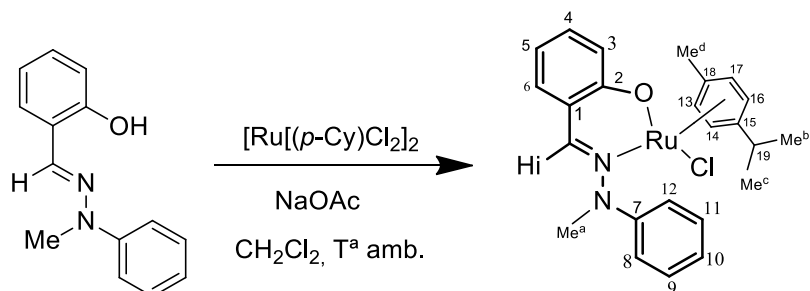
RMN de ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 8.10 [d, 1H, H₃, ³J(H₃H₄)=8.3]; 7.30 [s, 1H, H_i]; 6.80 [m, 2H]; 6.7 [t, 1H, ³J(HH)=14.1, ⁴J(HH)=7.0]; 6.40 [m, 2H]; 6.05 [d, 1H, ³J(HH)=7.6]; 5.70 [t, 3H, ³J(HH)=13.9, ⁴J(HH)=7.0] (H₄/H₅/H₆/H₈/H₉/H₁₀/H₁₁); 3.40 [s, 3H, Me]

RMN de ¹³C-{¹H} (300 MHz, MeCN, δ ppm, J Hz): δ 163.3 [C₂]; 150.4 [C₇]; 140.3 [C=N]; 130.7 [C₁₂]; 119.1 [C₁]; 34.0 [N-Me]; 134.0, 133.9, 131.9, 124.9, 121.2, 118.6, 113.3, 107.3 [C₃/C₄/C₅/C₆/C₈/C₉/C₁₀/C₁₁].

IR (cm⁻¹): 1592m, ν(C=N).

Masas-FAB, m/z: 1322.0 [(L-2H)Pd]₄⁺; 331.4 [(L-2H)Pd]⁺.

[Ru{(C₆H₄(O)C(H)=NN(Me)C₆H₅- *O,N*) (2a)



	PM (g/mol)	Mmol	masa (g)
Ligando a	226	0.18	0.04
[RuCl(μ-Cl)(<i>p</i>-Cymeno)]₂	609,76	0.08	0.05
NaOAc	136,08	0.44	0.06

Sobre una disolución del ligando **a** en diclorometano anhidro (25 mL) en un matraz de fondo redondo de 50mL se añade la cantidad adecuada de acetato de sodio y tetraclorobis(*p*-cymeno)dirutenio (II), se burbujea una corriente de argón durante 5 min y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 7 días. Transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se filtra para eliminar el exceso de base que no ha reaccionado, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se tritura con Et₂O para dar lugar al producto deseado que se separa por filtración a vacío.

2a: sólido violeta. Rto: 63%

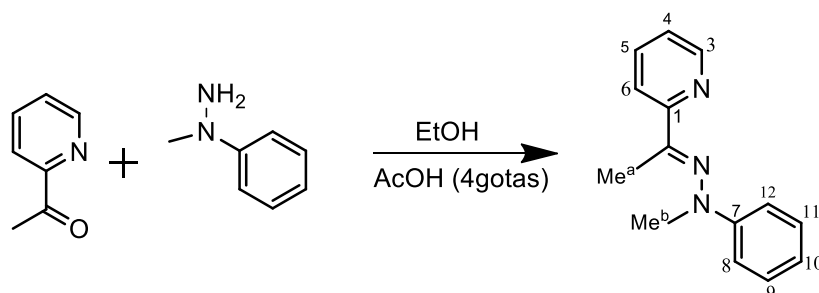
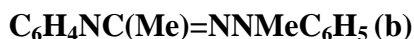
RMN de ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 8.15 [s, 1H, Hi]; 7.30 [m, 1H]; 7.08 [d, 2H, ³J(HH)=3.7]; 7.10 [m, 1H]; 6.88 [t, 1H, ³J(HH)=14.0, ⁴J(HH)=7.2]; 6.60 [d, 2H, ³J(HH)=7.8]; 6.30 [t, 1H, ³J(HH)=14.0, ⁴J(HH)=7.1], (H₃/H₄/H₅/H₆/H₈/H₉/H₁₀/H₁₁/H₁₂); 5.49 [sa, 2H]; 5.26 [d, 1H, ³J(HH)=6.0]; 4.94 [d, 1H, ³J(HH)=6.0] (H₁₃/H₁₄/H₁₆/H₁₇); 3.46 [m, 1H, H₁₉]; 3.44[s, 3H, Me^a]; 2.02 [s, 3H, Me^d] 1.19 [d, 3H, Me^c, ³J(HH)=7.1]; 1.16 [d, 3H, Me^b, ³J(HH)=6.9].

RMN de ¹³C-{¹H} (300 MHz, MeCN, δ ppm, J Hz): δ169.9 [C=N]; 148.4 [C₇]; 135.5, 134.6 [s, C₄/C₆]; 129.3 [C₉/C₁₁]; 121.6, 119.3, 113.6 [C₃/C₅/C₁₀]; 113.3 [C₈/C₁₂]; 102.6, 95.3, 2 señales ocluidas [C₁/C₂/C₁₅/C₁₈]; 89.9, 85.9, 82.2, 78.3 [C₁₃/C₁₄/C₁₆/C₁₇]; 39.6 [C₁₉]; 30.5 [N-Me^a]; 22.0, 20.7 [Me^c, Me^b]; 17.2 [Me^d].

IR (cm⁻¹): 1599f, ν(C=N).

Masas-FAB (m/z): 461.1 [(L-H)Ru (*p*-Cymeno)]⁺.

4.2. Síntesis del ligando b.



	PM (g/mol)	mmol	masa (g)	ρ (g/mL)	mL
2-Acetilpiridina	121,14	4,4	0,54	1,08	0,50
1-metil-1-fenilhidrazina	122,17	4,4	0,54	1,04	0,52

En un balón de 50 cm³ se añaden las cantidades correspondientes de 2-acetilpiridina, 1-metil-1-fenilhidrazina y 4 gotas de ácido acético en 25 mL de etanol. La mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución resultante, se lleva a sequedad en el rotavapor hasta obtener un aceite.

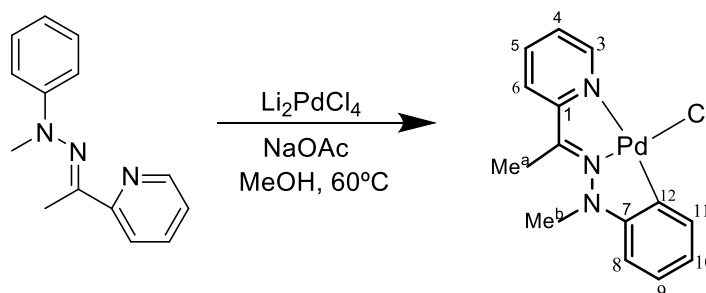
b: aceite naranja . Rto.: 45%

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 8.63 [d, 1H, H₃, ³J(H₃H₄)=6.1]; 8.15 [d, 1H, H₆, ³J(H₆H₅)=10.1]; 7.85 [dt, 1H, H₅, ³J(H₅H₆)=13.9, ⁴J(H₅H₃)=6.1]; 7.40 [dt, 1H, H₄, ³J(H₄H₅)=6.1, ⁴J(H₄H₆)=3.0]; 7.25 [t, 2H, H₁₁/H₉, ³J(H₉H₁₀)=15.0, ⁴J(H₅H₃)=8.9]; 7.02 [d, 2H, H₈/H₁₂, ³J(H₈/H₉)=9.0]; 6.88 [t, 1H, H₁₀, ³J(H₁₀H₁₁)=15.0, ⁴J(H₁₀H₁₂)=7.3]; 3.20 [s, 3H, Me^b]; 2.41 [s, 3H, Me^a].

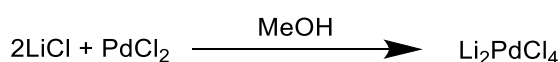
RMN de ¹³C-{¹H} (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 162.8, 156.2, 151.3 [C=N/C₁/C₇]; 148.9[C₃]; 136.9[C₅]; 129.3 [C₉/C₁₁]; 125.5 [C₄]; 121.1, 120.3 [C₆/C₁₀]; 115.8[C₈/C₁₂]; 42.6 [Me^a]; 21.5 [Me^b].

IR (cm⁻¹): 1597f, ν (C=N).

4.2.1. Síntesis de los compuestos derivados del ligando **b**.



Síntesis del Li_2PdCl_4 :



	PM (g/mol)	mmol	masa (g)
Cloruro de litio	42.39	1.65	0,07
Cloruro de paladio(II)	177.32	0.67	0,12

En un balón Schlenk de 50 cm³ se mezclan las cantidades indicadas de cloruro de litio y cloruro de paladio(II) con 20 mL de metanol. Se burbujea argón durante 5 minutos y la mezcla resultante se agita durante 3 horas a temperatura ambiente.

	PM (g/mol)	mmol	masa (g)
Ligando b	225	0.71	0.16
NaOAc	82	1.2	0.10

A continuación se añade, sobre la disolución anterior la cantidad correspondiente de acetato sódico junto con el ligando **b** disuelto en MeOH (25mL). Se deja la disolución a reflujo durante 24 horas y se filtra la disolución con celita para eliminar el posible paladio reducido. El filtrado se lleva a sequedad en el rotavapor hasta obtener un polvo fino.

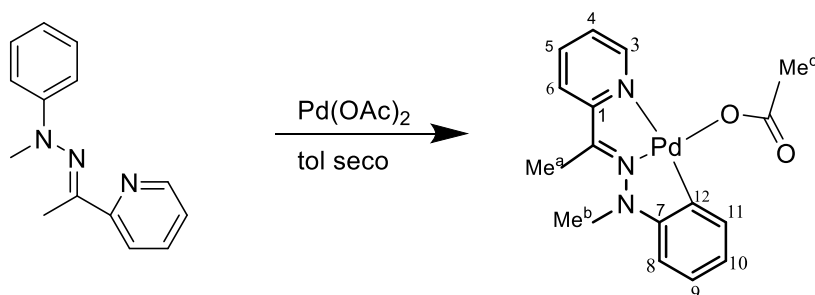
1b: sólido rojo. Rto: 69.65 %

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz); δ 8.45 [d, 1H, H₃, ³J(H₃H₄)=5]; 8.15 [t, 1H, H₅, ³J(H₅H₄)=15.5, ⁴J(H₅H₃)=7.7]; 7.90 [d, 1H, H₆, ³J(H₆H₅)=7.0]; 7.70 [t, 1H, H₄, ³J(H₄H₅)=12.8, ⁴J(H₄H₆)=6.0]; 7.20 [d, 1H, H₈, ³J(H₈H₉)=7.0]; 6.90 [t, 1H, H₉, ³J(H₉H₁₀)=15.1, ⁴J(H₉H₁₁)=7.5]; 6.60 [m, 2H, H₁₁/H₁₀]; 3.36 [s, 3H, Me^b]; 2.55 [s, 3H, Me^a].

RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 162.4, 158.1, 156.1 [C=N/C₁/C₇]; 148.6 [C₃]; 140.8 [C₅]; 138.2 [C₁₂]; 135.3 [C₁₁]; 127.6, 125.8, 125.0, 121.5 [C₄/C₆/C₉/C₁₀]; 112.8 [C₈]; 46.78 [Me^a] 17.75 [Me^b].

IR (cm⁻¹): 1593f, ν (C=N).

Masas-FAB: m/z: 367.0 [(L-H)PdCl]⁺.



	PM (g/mol)	mmol	masa (g)
Ligando b	225.30	0.88	0,20
Pd(OAc)₂	224.51	0.85	0.19

En un balón Schlenk de 50 cm³ se mezclan las cantidades correspondientes de acetato de paladio(II) y el ligando **b** en 25 mL de tolueno seco. Se burbujea argón durante 5 minutos y se deja la reacción agitando durante 24 horas. Se filtra el contenido del matraz y se obtiene un precipitado.

2b: sólido marrón. Rto: 30%

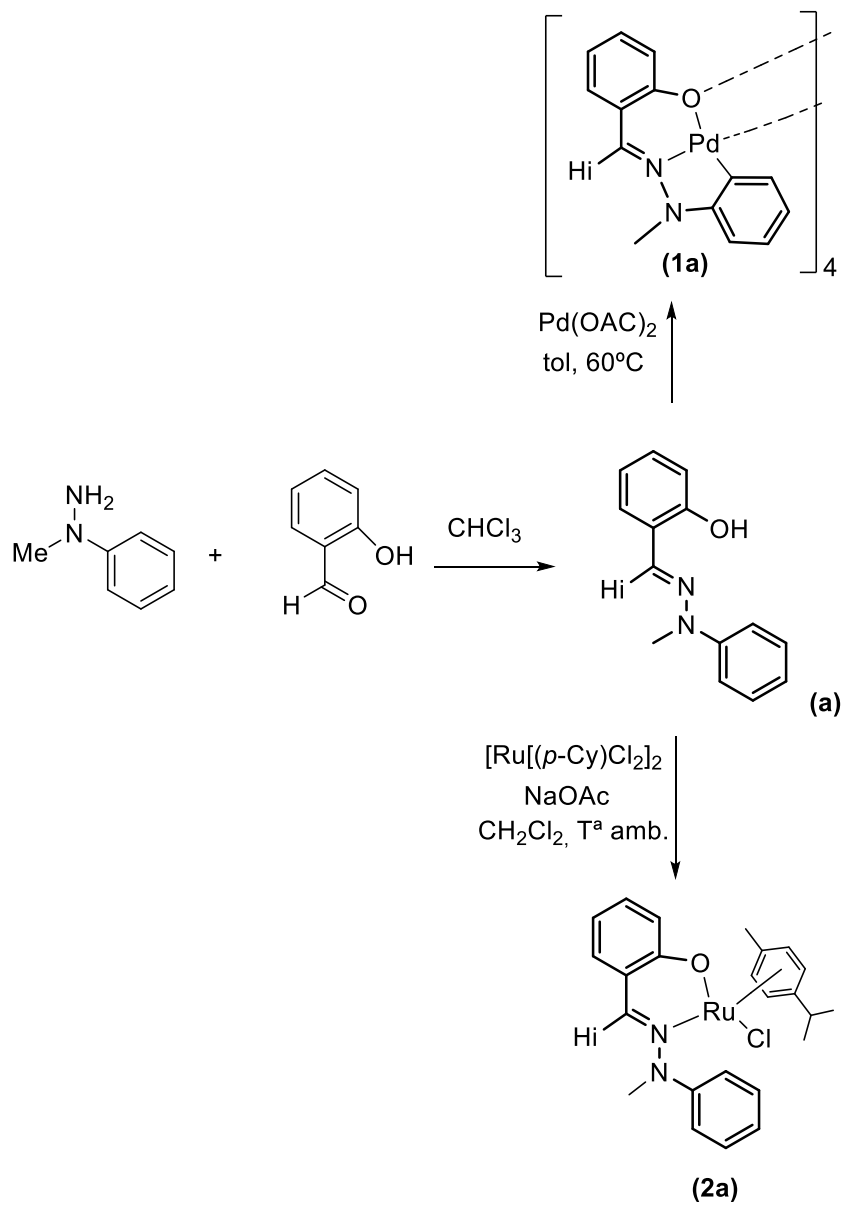
RMN de ^1H (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 8.30 [d, 1H, H₃, $^3\text{J}(\text{H}_3\text{H}_4)=5.1$]; 8.15 [t, 1H, H₅, $^3\text{J}(\text{H}_5\text{H}_4)=15.5$, $^4\text{J}(\text{H}_5\text{H}_3)=7.7$]; 7.80 [d, 1H, H₆, $^3\text{J}(\text{H}_6\text{H}_5)=8.0$]; 7.70 [t, 1H, H₄, $^3\text{J}(\text{H}_4\text{H}_5)=12.6$, $^4\text{J}(\text{H}_4\text{H}_6)=6.0$]; 7.00 [t, 1H, H₉, $^3\text{J}(\text{H}_9\text{H}_{10})=15.0$, $^4\text{J}(\text{H}_9\text{H}_{11})=7.1$]; 6.80 [d, 1H, H₈, $^3\text{J}(\text{H}_8\text{H}_9)=7.0$]; 6.60 [t, 1H, H₁₀, $^3\text{J}(\text{H}_{10}\text{H}_{11})=14.2$, $^4\text{J}(\text{H}_{10}\text{H}_8)=7.0$]; 6.50 [d, 1H, H₁₁, $^3\text{J}(\text{H}_{11}\text{H}_{10})=7.7$]; 3.32 [s, 3H, Me^b]; 2.54 [s, 3H, Me^a]; 1.94 [s, 3H, AcO].

RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ 206.9 [C=O]; 148.6 [C₃]; 140.8 [C₅]; 135.3 [C₁₁]; 127.7, 125.8, 125.0, 121.6, [C₄/C₆/C₉/C₁₀]; 112.9 [C₈]; 46.7 [Me^a]; 31.4 [Me^c]; 17.7 [Me^b].

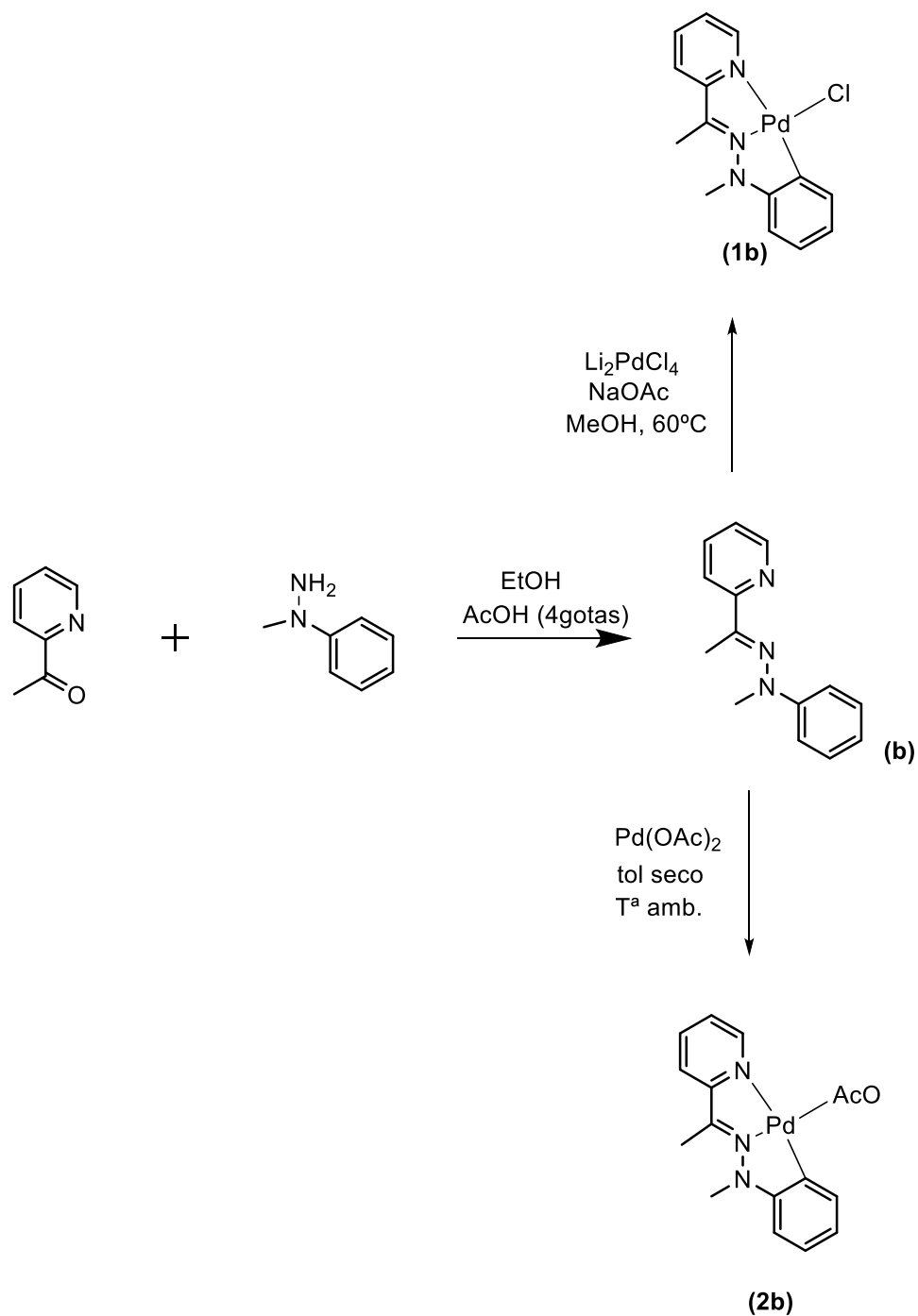
IR (cm⁻¹): 1591f, ν (C=N) ;1441 f, ν_s (COO); 1696 f, ν_{as} (COO).

Masas-FAB (m/z): 389.0 [(L-H) PdAcO]⁺; 330.1 [(L-H)Pd]⁺.

5. Esquema de la síntesis del ligando a y sus derivados



6. Esquema de la síntesis del ligando b y sus derivados





Discusión de resultados

- 
1. CONSIDERACIONES GENERALES
 2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LOS LIGANDOS **a** Y **b**

1. Consideraciones generales

A continuación se aborda la información más relevante que aportan las técnicas utilizadas para la elucidación estructural de los compuestos preparados en el presente trabajo.

Espectroscopia IR.

Esta técnica aporta datos útiles a la hora de aclarar la estructura de los compuestos haciendo hincapié en la coordinación de los grupos imina o grupos acetato.

- Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$:

Los espectros de IR aportan información sobre la coordinación del metal al grupo imino a través de la posición de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, observable en el intervalo de $1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ³⁷.

Se han publicado numerosos trabajos sobre los factores que influyen en la posición de esta banda en el espectro³⁸. A pesar de ello, la identificación de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ es difícil, ya que no sólo se encuentra solapada con otras bandas, como por ejemplo las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los anillos aromáticos, sino que su intensidad y posición presentan notables variaciones en función de los cambios que se pueden producir en el entorno del grupo imino. De esta forma sabemos que, para iminas no conjugadas del tipo **R-CH=N-R** la banda aparece entre $1674\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$; en el caso de iminas monoconjugadas, **AR-CH=N-R**, la señal de C=N se encuentra en un intervalo de $1656\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$; y en la iminas diconjugadas, **AR-CH=N-AR**, se encuentra desplazada a números de onda inferiores, entre $1637\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$.

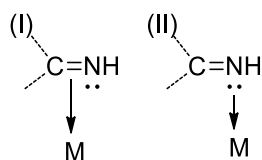
Por otra parte, la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ depende del modo de unión del grupo imino al átomo metálico^{39,40}, puesto que el desplazamiento que se produce en la banda es diferente dependiendo de si se une al metal a través del doble enlace, o si se une a través del par electrónico del nitrógeno, dando lugar a dos situaciones posibles que podemos representar del siguiente modo:

³⁷(a) L.E.Clougherty, J.A.Sousa, G.M.Wyman, *J.Organomet.Chem.* **1957**, 22, 462. (b) F.H.Suydam, *Anal.Chem.*, **1963**, 35, 193. (c) J.Fabian, M.Legrand, P.Porier, *Bull.Soc.Chim.France.*, **1956**, 1499.

³⁸ L.J.Bellamy, "The Infra-Red spectra of complex molecules", **1968**, 1ª Ed., John Wiley & Sons.

³⁹ H.Onue, M.Morinati, *J.Organomet.Chem.*, **1972**, 43,431.

⁴⁰ H.Onue, K.Miami, L. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43,3480.



En la situación (I), la donación de carga al metal se produce por parte del orbital $\pi(\text{C}=\text{N})$ enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace, con lo que la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplazará hacia números de onda inferiores. Este efecto se ve incrementado si existe retrodonación del metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ antienlazante.

En la situación (II), la donación de carga al metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, el cual se encuentra alojado en un orbital molecular no enlazante, por lo que, en principio, no debería influir apreciablemente en la constante de fuerza del enlace $\text{C}=\text{N}$. Sin embargo, es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ lo que se traduce en un desplazamiento hacia números de onda menores en la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, aunque esta situación no deber ser tan acusada como el caso (I).

Por lo tanto, aunque la unión del átomo metálico a la agrupación $\nu(\text{C}=\text{N})$ disminuye en la frecuencia de vibración, este desplazamiento resulta más importante en el caso (I) (ca. 150 cm^{-1}) que en el caso (II) (ca. $15\text{-}35 \text{ cm}^{-1}$).

Resulta interesante estudiar esta banda para conocer si se ha llevado a cabo la desprotonación del grupo NH de los ligando hidrazona, para dar lugar a complejos hidrazonato. Generalmente el estudio de esta banda resulta complicado debido a la presencia descrita por una banda ancha y poco definida, consecuencia de pequeñas cantidades de agua que pueda contener la muestra o la matriz sobre la que se realiza el análisis, y que puedan oscurecer la zona del espectro entre $3500\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$, zona propia de la tensión de vibración del enlace N-H .

- Estudio de la banda $\nu(\text{OH})$:

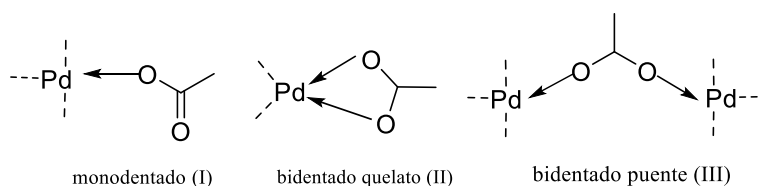
Determinar la banda $\nu(\text{OH})$ correspondiente al grupo fenol tampoco supone una tarea sencilla⁴¹ porque suele ser muy ancha y mal definida debido, por un lado, a la presencia de enlaces de hidrógeno y, por otro lado, tanto el KBr como los propios compuestos suelen contener algo de agua, pudiendo de nuevo oscurecer esa zona del espectro.

Dicha banda se localiza en la región comprendida entre 3200-3600 cm^{-1} .

- Estudio de la banda $\nu(\text{COO})$:

En los compuestos con ligandos acetato es de gran interés el estudio de las bandas de vibración $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ de los mismos, pues la variación en la posición de dichas bandas, con respecto al ion acetato libre, permite conocer el modo de coordinación de dicho ligando.

Existen tres modos distintos de coordinación entre el acetato y el átomo metálico



Los números de onda al que aparecen las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ para el ion acetato libre son 1560 y 1416 cm^{-1} respectivamente, siendo la diferencia entre ellas de 144 cm^{-1} . Cuando el acetato actúa como ligando monodentado (I), las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ se desplazan a números de onda superiores e inferiores respectivamente⁴², aumentando la diferencia entre ellas hasta un valor de 293-230 cm^{-1} . En cambio, cuando actúa como ligando bidentado quelado (II), dichas bandas se desplazan hacia números de onda inferiores y superiores, respectivamente, disminuyendo la diferencia entre ellas hasta valores de 80-40 cm^{-1} ⁴³, y cuando actúa como ligando bidentado puente (III), la diferencia oscila entre 170-140 cm^{-1} ; es decir, es aproximadamente la misma que en el ion libre.

⁴¹ E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon y T. Clerc, "Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden", 1990, 3rd Edn., Springer-Verlag, Verlin.

⁴² N. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" John Wiley & Sons, Inc., 1997, Nueva York.

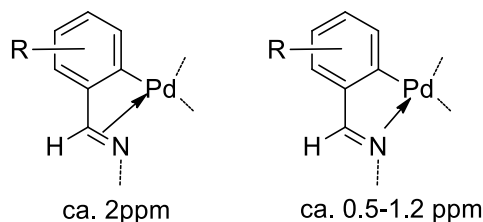
⁴³ T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29, 2122.

Espectroscopia de RMN de ^1H .

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica que resulta clave para el estudio de los complejos obtenidos en el presente trabajo. De esta manera, el estudio de los espectros de RMN de ^1H nos permitirá obtener la siguiente información:

Los espectros de RMN de ^1H permiten determinar el modo de coordinación del metal al grupo imino, corroborando las conclusiones extraídas a este respecto a través de la espectroscopia IR. En los espectros de los ligandos bases de Schiff la señal correspondiente al protón imínico aparece entre 8.7 y 7.9 ppm. La posición de esta señal a campo bajo es debida a que el protón se encuentra dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico⁴⁴.

Cuando se produce la unión del átomo del metal al grupo $\text{C}=\text{N}$, dicha señal se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición en el espectro del ligando libre⁴⁵ y la magnitud de dicho desplazamiento permite determinar si la unión ha tenido lugar a través del doble enlace (desplazamiento del orden de 2 ppm), o a través del átomo de nitrógeno, (desplazamiento más moderado, de 0.5 a 1.2 ppm).



En todos los complejos que presentan protón imínico en el presente trabajo, la señal aparece apantallada en torno a 0.4-1.3 ppm con respecto de su posición en el caso de los correspondientes ligandos libres, lo que indica que la unión con el paladio se produce a través del nitrógeno imínico.

Otro punto sobre el que esta técnica nos aporta información es el de la metalación del ligando. La formación del enlace $\sigma\text{M}-\text{C}$, a expensas del enlace $\text{C}-\text{H}$, cambia la sustitución del anillo y, por tanto el número y multiplicidad de las señales correspondientes a los protones aromáticos de dicho anillo. Además, dado que el $\text{Pd}(\text{II})$, d^8 , y el $\text{Ru}(\text{II})$, d^6 , son especies ricas en electrones cabe esperar que puedan retrodonar carga π al anillo metalado,

⁴⁴ A. van Putten y J.W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**,27, 2007.

⁴⁵ Y.A.Ustynyul, V.A. Chetow y I.V. Barinov, *J.Organomet. Chem.*,29(**1971**) C53.

lo que conlleva a un desplazamiento de la posición de dichas señales hacia campo más alto que en el caso de los correspondientes ligandos libres.

En el caso particular del ligando **a** y de sus compuestos derivados, la espectroscopia de RMN de ^1H puede sernos también de utilidad a la hora de decidir si en nuestros compuestos se ha producido la coordinación al metal a través del oxígeno fenólico. Debemos conocer de antemano la dificultad de asignación de la señal dada la elevada velocidad de intercambio de dicho protón con las trazas de agua, ocasionando un pronunciado ensanchamiento que lleva a confusiones con la línea base; además, la zona en la que aparece la señal puede llegar a solapar con aquella en que se asignan las señales de los grupos MeO- , que llegan a oscurecerla. Pese a todas las contraindicaciones, en aquellos compuestos en los que esta asignación ha sido posible la señal aparece entre 4.5 y 4.7 ppm⁴⁶.

Espectroscopía de masas (FAB y ESI).

El empleo de la técnica de espectrometría de masas resulta muy práctica, pues permite conocer la composición, la estructura y las relaciones isotópicas de los átomos en los complejos a analizar. Los espectros de masas de los compuestos de esta memoria se han obtenido mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos seguido de la detección de iones positivos (FAB^+) y por la técnica de electroespray (ESI) en algunos casos.

La determinación estructural se hizo de acuerdo con la observación de los iones moleculares $[\text{M}]^+$ y de otros fragmentos característicos. El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de fórmulas propuestas y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o fragmento⁴⁷. Las señales de los fragmentos con un átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones que cubren un intervalo de m/z de 10 uma/e, debido a la presencia de los numerosos isótopos de este elemento, de hecho, el isótopo más abundante es el ^{106}Pd , con un 27.3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa mayor del 10%⁴⁸. En el caso de los compuestos de rutenio, donde el isótopo más relevante es el ^{102}Ru con abundancia del 22.6%, siguen un comportamiento semejante.

⁴⁶ J. Andrieu, B. R. Steele, C. G. Screttas, C. J. Cardin y J. Forniés, *Organometallics*, 17 (1998), 839.

⁴⁷ L. Tusek-Bozic, M. Curec, P. Tradi, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 254, 49.

⁴⁸ D. R. Lide (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 1998, 79ª Ed.

La técnica de ionización por electroespray permite analizar moléculas grandes y no volátiles directamente desde una fase líquida. El hecho de no bombardear las moléculas con ningún tipo de partículas hace que el mecanismo de ionización sea más suave por lo que las moléculas grandes no sufren tanto la fragmentación como en la técnica de FAB⁴⁹.

La comparación de los resultados obtenidos para complejos de estructura similar permite establecer, en ocasiones, una secuencia de ruptura de los complejos¹⁰. No obstante, esta fragmentación debe considerarse con cautela, ya que no siempre llegan a observarse todos los fragmentos de la secuencia debido a que las características estructurales y electrónicas de cada complejo la determinan en gran medida.

Espectroscopía de RMN de ¹³C-{¹H}

Los espectros de RMN de ¹³C-{¹H} resultan de mucha utilidad en la caracterización estructural de especies organometálicas debido a la sencillez en la asignación de resultados; tanto por el amplio margen de frecuencias en el que se observan las mismas, como por la posibilidad de llevar a cabo experimentos DEPT-135, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, se invierten las de los carbonos secundarios y no sufren alteración alguna las de los carbonos primarios o terciarios.

Al producirse la metalación del ligando, éste ve modificada su densidad electrónica, de modo que las señales de su espectro modifican sus posiciones. En particular se observa un desplazamiento hacia campo bajo de la señal de carbono metalado, del átomo que se encuentra en *orto* a éste, y del carbono imínico^{50,51}, en una magnitud que varía según el ligando metalado y el tipo de metal. Por otra parte, el carbono que se une al átomo del metal, se convierte en cuaternario, lo que implica la desaparición de su señal en el DEPT-135.

De igual modo, la espectroscopía de RMN de ¹³C-{¹H} resulta de gran utilidad a la hora de determinar la coordinación al metal del segundo heteroátomo (O en el caso del ligando **a** y N en el caso del ligando **b**), ya que, en general, provoca el desplazamiento de la señal de los carbonos contiguos a éste por efecto inductivo.

⁴⁹ N. Cech, C. Enke, "Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals". *Mass Spectrometry Reviews.*, **2001**, 20,362.

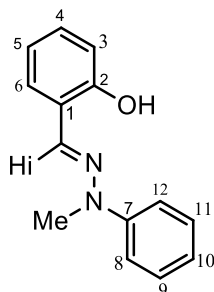
⁵⁰ A. Albinati, *Organometallics*, **9** (1990) 379.

⁵¹ P.J.Steel y G.B.Caygill, *J. Organomet Chem*, **85** (1975) 249.

2. Estudio de los compuestos derivados de los ligandos a y

b

2.1 Estudio del ligando a.

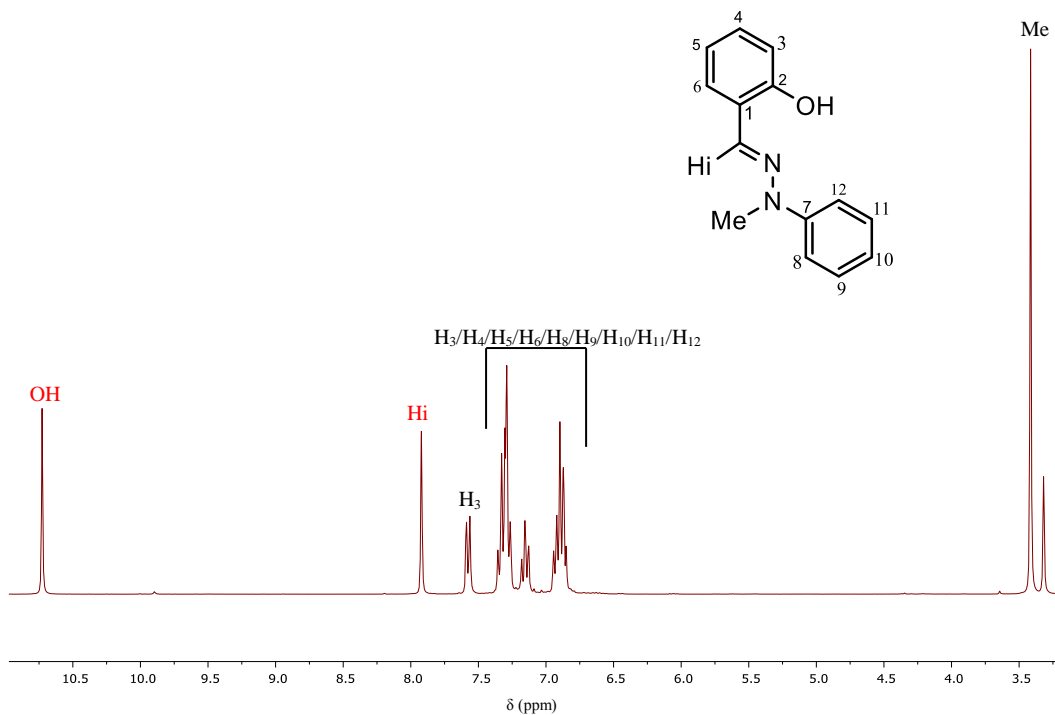


El ligando **a** es el resultado de la condensación entre la 1-metil-1-fenilhidrazina e hidroxibenzaldehído, en cloroformo, calentando a reflujo.

En el espectro IR se observan dos bandas a 1598 cm^{-1} y 3523 cm^{-1} , que se corresponden con las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{OH})$ respectivamente, lo que confirma la formación del doble enlace imínico y la presencia del grupo fenol.

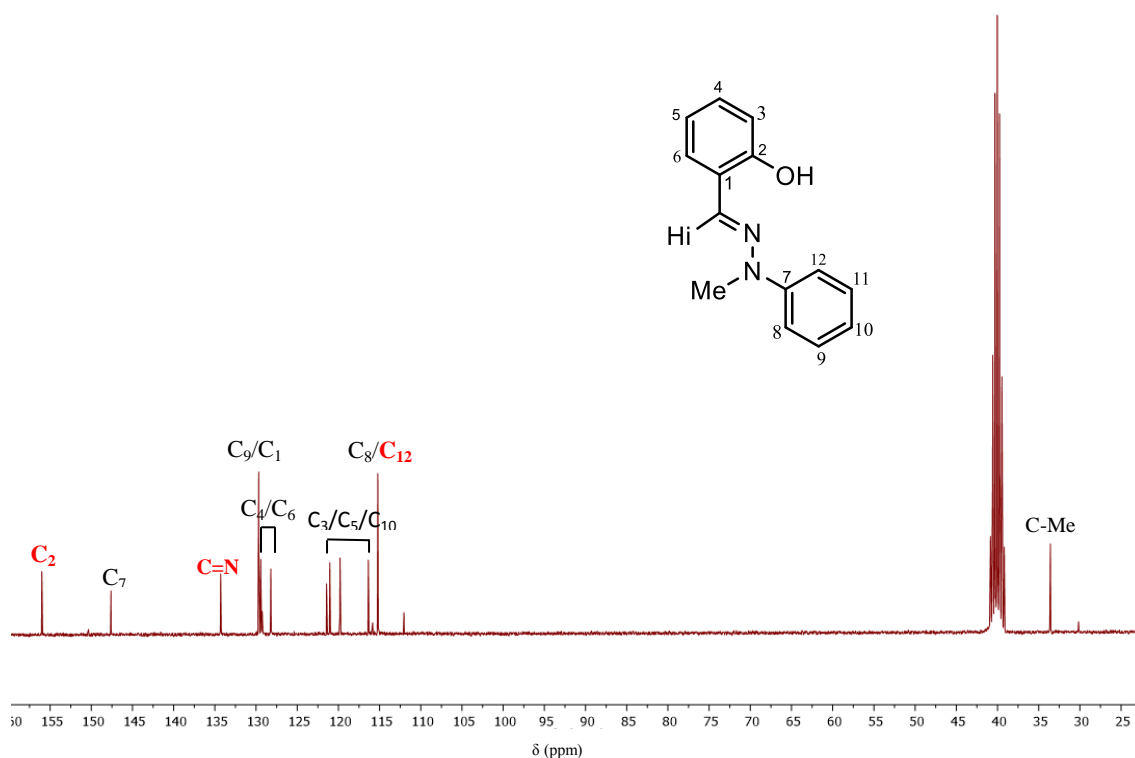
El espectro de RMN de ^1H confirma la formación del ligando **a**, puesto que no aparece la señal correspondiente a los protones del grupo NH_2 de la hidracina libre. Además, se pueden asignar dos señales características, una correspondiente al protón fenólico a 10.75 ppm y otra al protón imínico a 7.93 ppm . Esta última aparece al desplazamiento químico esperado para un grupo imino confirmando la formación del doble enlace.

El resto de las señales correspondientes al ligando no se han podido asignar de manera inequívoca pero, en todo caso, la integración de las mismas coincide con el número de átomos de hidrógeno esperado.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **a** (DMSO)

En el espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ de este ligando, la señal correspondiente al carbono $\text{C}=\text{N}$ aparece a 134.3 ppm; la señal del carbono fenólico C_2 y la del C_{12} a 156.0 y 115.2 ppm. Este grupo de señales resultará de gran ayuda a la hora de corroborar la formación de los compuestos derivados de dicho ligando.

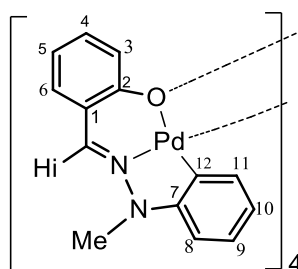


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **a** (DMSO)

2.1.1 Estudio de los derivados del ligando **a**.

La reacción del ligando **a** con distintos agentes metalantes y en diferentes condiciones de reacción (ver sección 4.1.1) da lugar a la obtención de dos compuestos cuyas formulaciones son las que proponemos a continuación:

- Compuesto ciclometalado **1a**

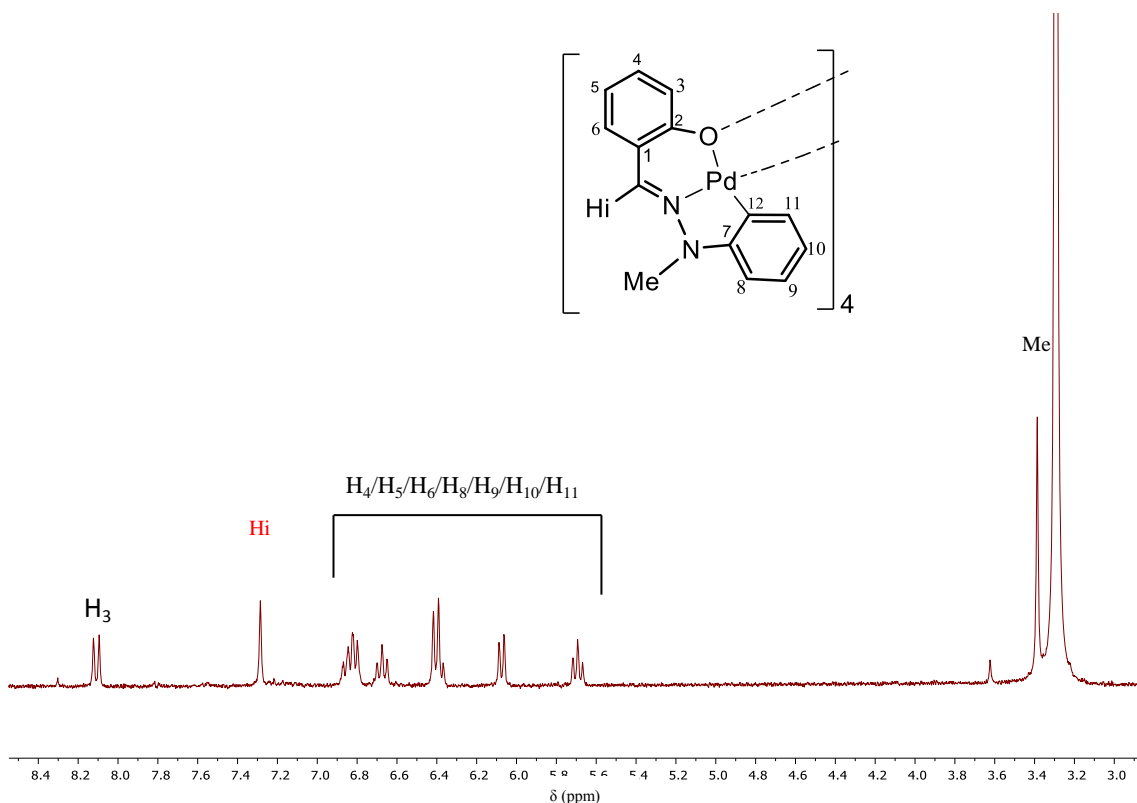


El ligando **a** reacciona con acetato de paladio (II), en tolueno a 60°C , para dar lugar al compuesto ciclometalado **1a**.

En el espectro de IR se observa una banda a 1592 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión del grupo imino $\nu(\text{C}=\text{N})$, desplazada hacia números de onda inferiores con respecto

a su posición en el espectro del ligando libre. Este hecho, así como la desaparición de la banda propia de la vibración del grupo fenólico, indica la coordinación del ligando al Pd a través de ambos heteroátomos.

Esto se corrobora con el espectro de RMN de ^1H , en el que no aparece la señal del protón del grupo $-\text{OH}$, debido a que el fenol se ha desprotonado. Por otro lado la señal del protón imínico se observa a 7.3 ppm, desplazándose notablemente hacia campo alto respecto a su posición en el espectro del ligando libre, lo cual es coherente con la coordinación a través de nitrógeno de dicho grupo.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a** (DMSO)

En el espectro RMN de ^{13}C , se observa el desplazamiento a campo bajo de las señales correspondientes al carbono imínico (140.3 ppm), el carbono fenólico (163.3 ppm) y el carbono C₁₂ (130.7 ppm); en este último caso el desplazamiento resulta coherente con la formación del enlace Pd-C.

De acuerdo con esto el ligando actúa como tridentado [C,N,O] y teniendo en cuenta la tendencia del paladio(II) a formar compuestos planocuatros, falta una cuarta posición de coordinación por asignar. Una posibilidad es que el átomo de oxígeno esté actuando como puente entre dos subunidades ciclometaladas (L-2H)Pd, tal y como se ha observado en otros derivados de ligandos [C,N,O] análogos^{52,53,54}, ya que la resolución de la estructura cristalina de algunos de estos complejos demuestra que son tetrámeros que se mantienen por la existencia de dichos enlace puente³.

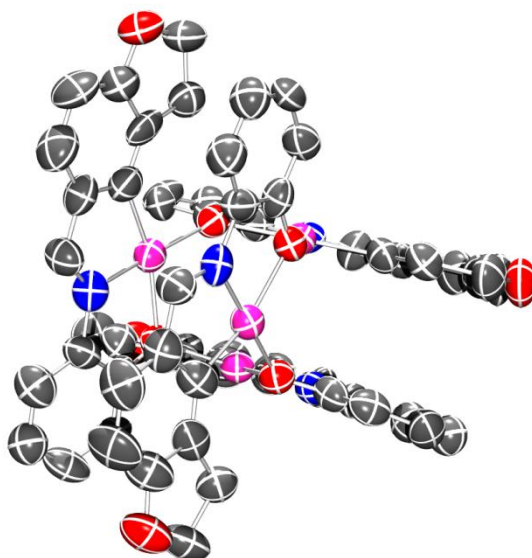
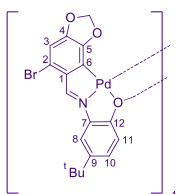


Figura 1. Estructura cristalina de un tetrámero ciclometalado de Pd(II) (se han omitido los grupos *tert*-butilo para una mayor claridad en los dibujos).

⁵² A.Fernández, D. Vázquez-García, J.J. Fernández, M.López-Torres, A. Suárez, S.Castro-Juíz, J.M.Vila, *New Chem.*,**2002**, 26, 398.

⁵³ J.J. Fernández, A.Fernández, D. Vazquez-García, M.López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J.M.Vila, *Eur. J.Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

⁵⁴ (a) C.López, A. Caubet, S.Pérez, X.Soláns, M. Font-Bardía, *J.Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 82. (b) C. Chen, Y. Liu, S.Peng, S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1806.

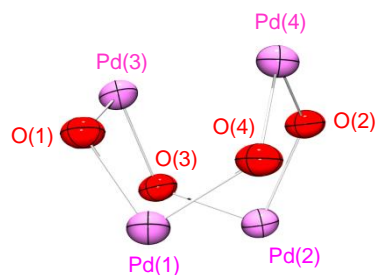
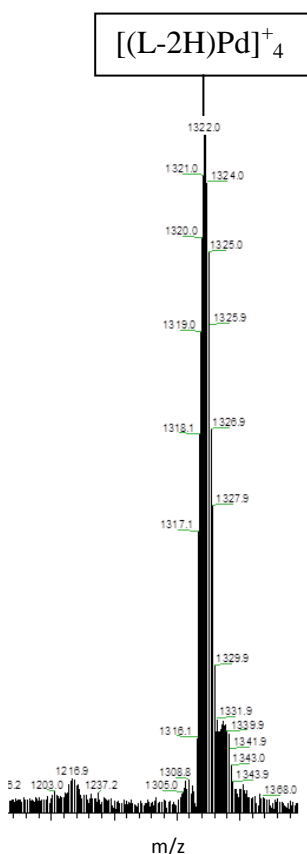


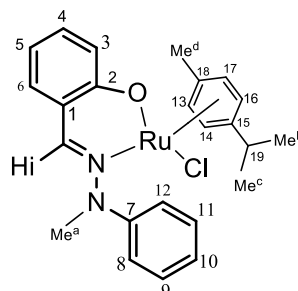
Figura 2. “core” del compuesto.

En el espectro FAB se observa la presencia de un clúster de picos donde la relación m/z coincide con la masa molecular del ion : 1322.0 umas $[(L-2H)Pd]^+_4$. Además, el patrón de dicho clúster coincide con el de una especie tetranuclear, confirmando la naturaleza tetramérica del compuesto.



Espectro de masas del compuesto **1a**

- Compuesto de coordinación **2a**.



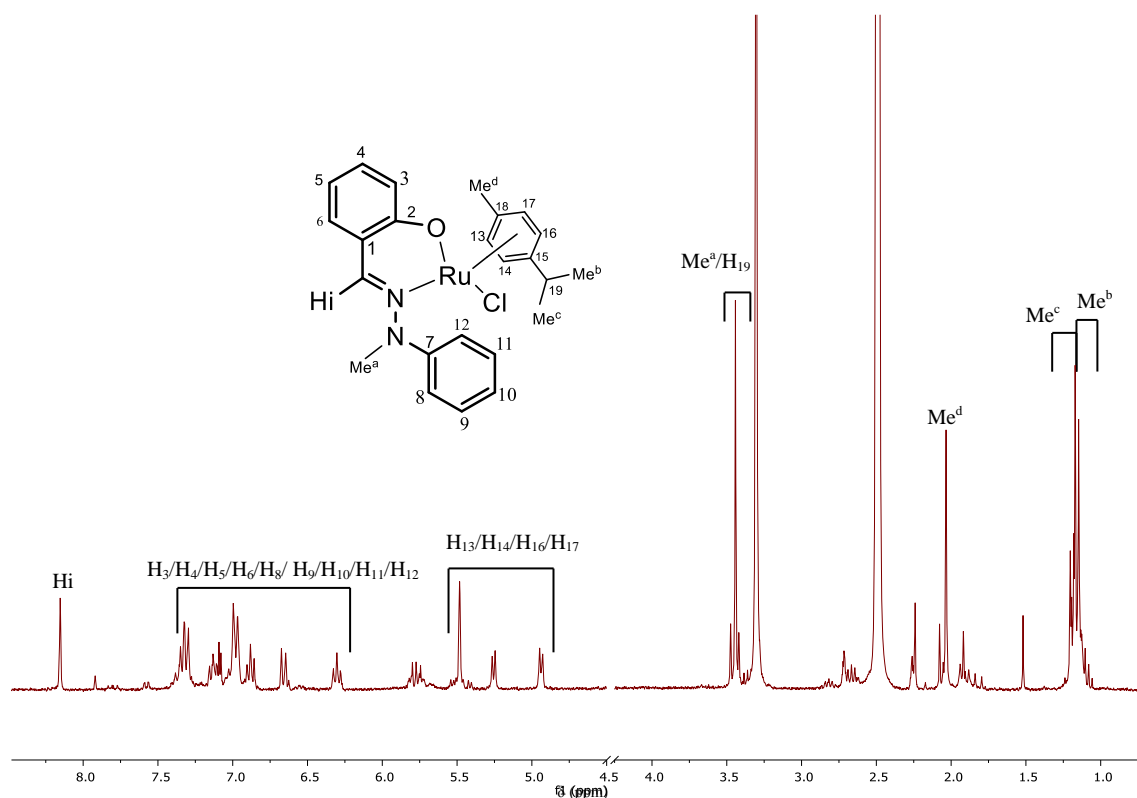
La reacción del ligando **a** con $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cymeno})]_2$, en presencia de NaOAc a temperatura ambiente, conduce a la obtención del compuesto de coordinación **2a**.

En el espectro de IR se observa la banda de tensión de vibración correspondiente al grupo imino $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1599.37 cm^{-1} y, como sucedió en el compuesto **1a**, no se aprecia una banda asignable al grupo -OH .

En el espectro de RMN de ^1H podemos ver que la posición del protón imínico sufre un desplazamiento a campo bajo con respecto al ligando **a**. Además, en ninguna zona del espectro está la señal propia del protón fenólico. Estos resultados son coherentes con la coordinación al metal de los dos heteroátomos.

Por otra parte se ha podido asignar la señal correspondiente al protón H_{12} , lo que es indicativo de que no se ha llevado a cabo la metalación del ligando en dicha posición, a diferencia de lo que ocurrió con el compuesto **1a**. De modo que nos quedan por deducir qué ligandos están ocupando las otras dos posiciones de coordinación del rutenio.

Adicionalmente, el espectro de ^1H muestra una serie de señales que corresponden al ligando *p*-cymeno. Las señales de $\text{H}_{13}/\text{H}_{14}/\text{H}_{16}/\text{H}_{17}$ se asignan a 5.49, 5.26 y 4.94 ppm, la señal del Me^a aparece solapada con H_{19} a 3.46 ppm y la resonancia de los metilos Me^c y Me^b aparece a 1.19 y 1.16 ppm, respectivamente. Los Me^c y Me^d del *p*-cymeno de la sal de partida son equivalentes, pero cuando el rutenio se encuentra coordinado, la disposición de la estructura los convierte en no equivalentes, desdoblándose en dos señales. (No parece existir libre rotación en torno al ese Ru-p-cymeno , y éste tiene entornos distintos a cada lado de sus sustituyentes).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2a** (DMSO)

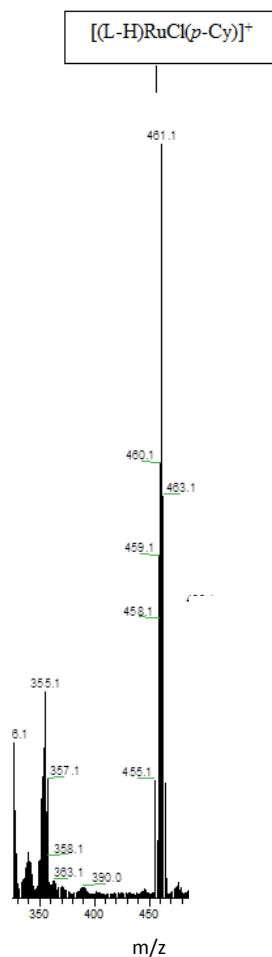
En cuanto al espectro del RMN de ^{13}C la señal del carbono de $\text{C}=\text{N}$ se desplaza a campo bajo a 169.9 ppm mientras que la señal del C_2 fenólico se desplaza a campo alto con respecto a su posición en el ligando libre. Esto es indicativo de la coordinación con el metal a través de ambas posiciones.

En dicho espectro también se observan las señales de los carbonos del ligando *p*-cymeno. Las señales de los carbonos C_{13} , C_{14} , C_{16} y C_{17} aparecen a 86.6, 85.9, 82.2 y 78.3, respectivamente, mientras que los metilos $^{\text{b,c}}$ a 22.2 ppm y 20.7 ppm, y el metilo $^{\text{d}}$ a 17.2 ppm.

Por otra parte la señal del C_{12} , que se asigna a 133.3 ppm y no desaparece en el DEPT, confirma la no metalación del ligando.

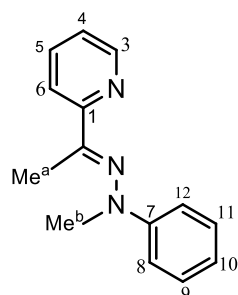
Tras conocer tres de las posiciones de coordinación del rutenio, falta por asignar una cuarta. Teniendo en cuenta el agente metalante, $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cymeno})]_2$, y la información arrojada por espectroscopía de masas, que muestra un clúster de picos centrado 461.1 umas $[(\text{L-H})\text{RuCl}(p\text{-cymeno})]^+$ y cuyo patrón isotópico coincide con el esperado, se

puede decir que la cuarta posición de coordinación está ocupada por el ligando cloro. Con todo ello, el compuesto cumple la regla de los 18 electrones, que es aplicable a un gran número de compuestos organometálicos.



Espectro de masas del compuesto **2a**

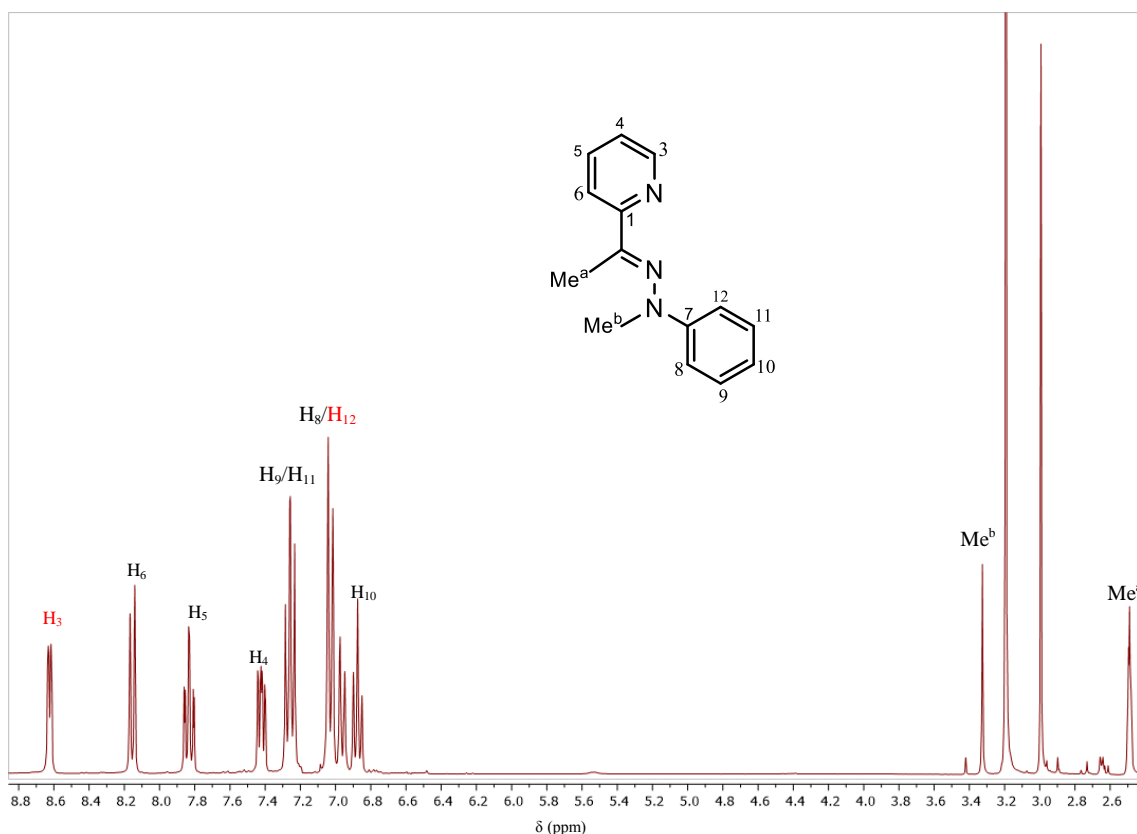
2.2 Estudio del ligando b.



El ligando **b** es el resultado de la condensación entre la 1-metil-1-fenilhidrazina con la acetilpiridina, en etanol, a temperatura ambiente.

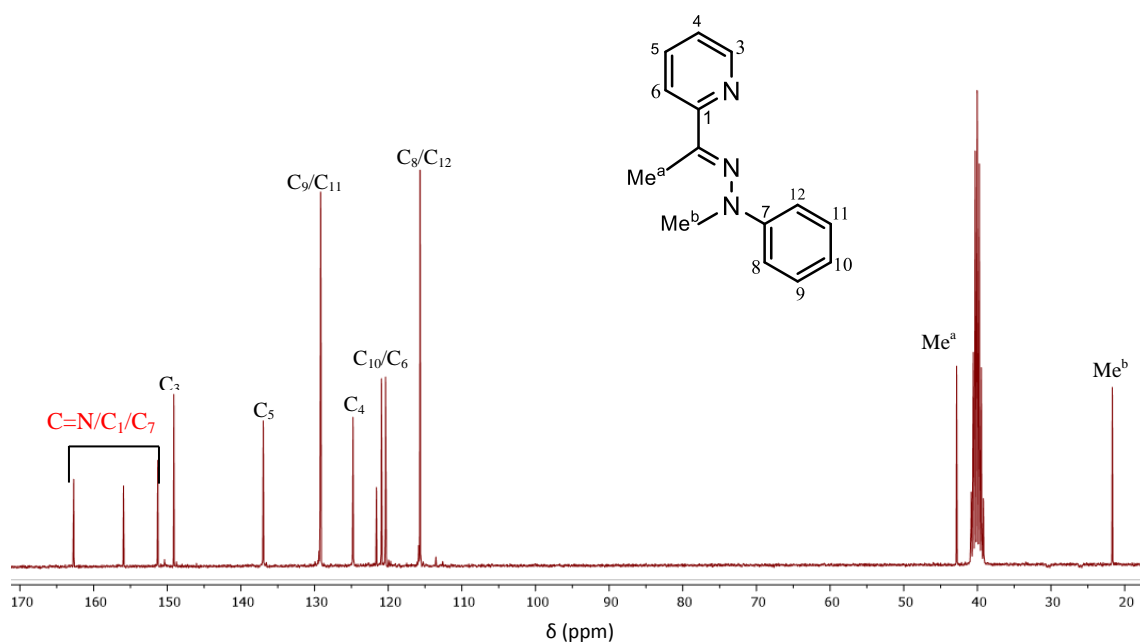
El espectro IR del ligando **b** muestra una banda de tensión correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ que se asigna en la posición 1597 cm^{-1} , de lo que se deduce la formación del grupo imino.

Mediante espectroscopía de RMN de ^1H se asignan las señales de protones como el H_3 , que es el más desapantallado a 8.63 ppm, o el H_{12} , cuya señal se asigna a 7.02 ppm. Además no hay señal correspondiente a los protones del grupo NH_2 asegurando, pues, que la hidracina ha reaccionado para formar el ligando.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **b** (DMSO)

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ se observan tres señales correspondientes a carbonos cuaternarios $\text{C}=\text{N}$, C_1 y C_7 , cuya presencia y desplazamiento químico son coherentes con la formación del ligando **b**.

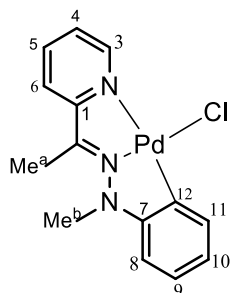


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ del compuesto **b** (DMSO)

2.2.1 Estudio de los derivados del ligando **b**.

La reacción del ligando **b** con distintos agente metalantes y en diferentes condiciones de reacción (ver sección 4.2.1), conduce a la obtención de los compuestos **1b** y **1c** cuyas formulaciones son las propuestas a continuación:

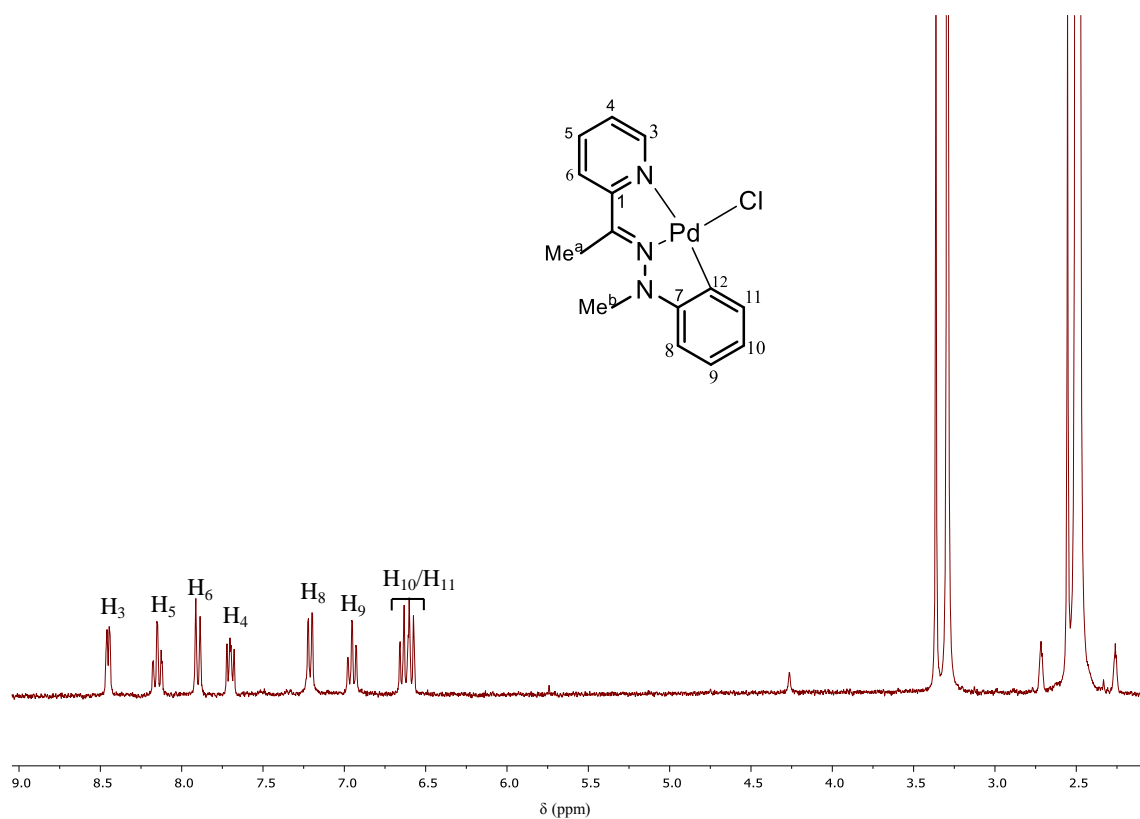
- Compuesto ciclometalado **1b**.



El ciclometalado **1b** se prepara por síntesis directa a partir del ligando **b** y Li_2PdCl_4 , en presencia de NaOAc, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte.

Mediante la técnica espectroscópica de IR se puede asignar una banda a 1593.7cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$. El desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al ligando libre corrobora que la coordinación del ligando al paladio se produce a través del nitrógeno imínico.

En el espectro de RMN de ^1H se observan variaciones con respecto al espectro del ligando libre, por ejemplo, la señal del H_3 se desplaza a campo bajo cuando el átomo de nitrógeno de la posición contigua se une al metal. Además, en el espectro no se asigna la señal del átomo de hidrógeno H_{12} , lo que sugiere que se ha llevado a cabo la metalación en dicha posición.

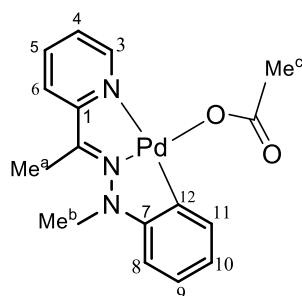


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1b** (DMSO)

Por otro lado en el RMN de ^{13}C la señal del C_{12} se asigna como un carbono cuaternario a 138.2 ppm, lo que es coherente con la formación del enlace $\text{C}_{12}\text{-M}$.

Todo esto nos lleva a ver que el ligando actúa como tridentado [C,N,N], estando la cuarta posición de coordinación del paladio ocupada por un ligando cloro, tal y como se deduce del espectro de masas FAB, en el que se observa el pico cuya masa molecular y patrón isotópico concuerda con el ion molecular $[(\text{L-H})\text{PdCl}]^+$ (367.1 umas).

- Compuesto ciclometalado **2b**.

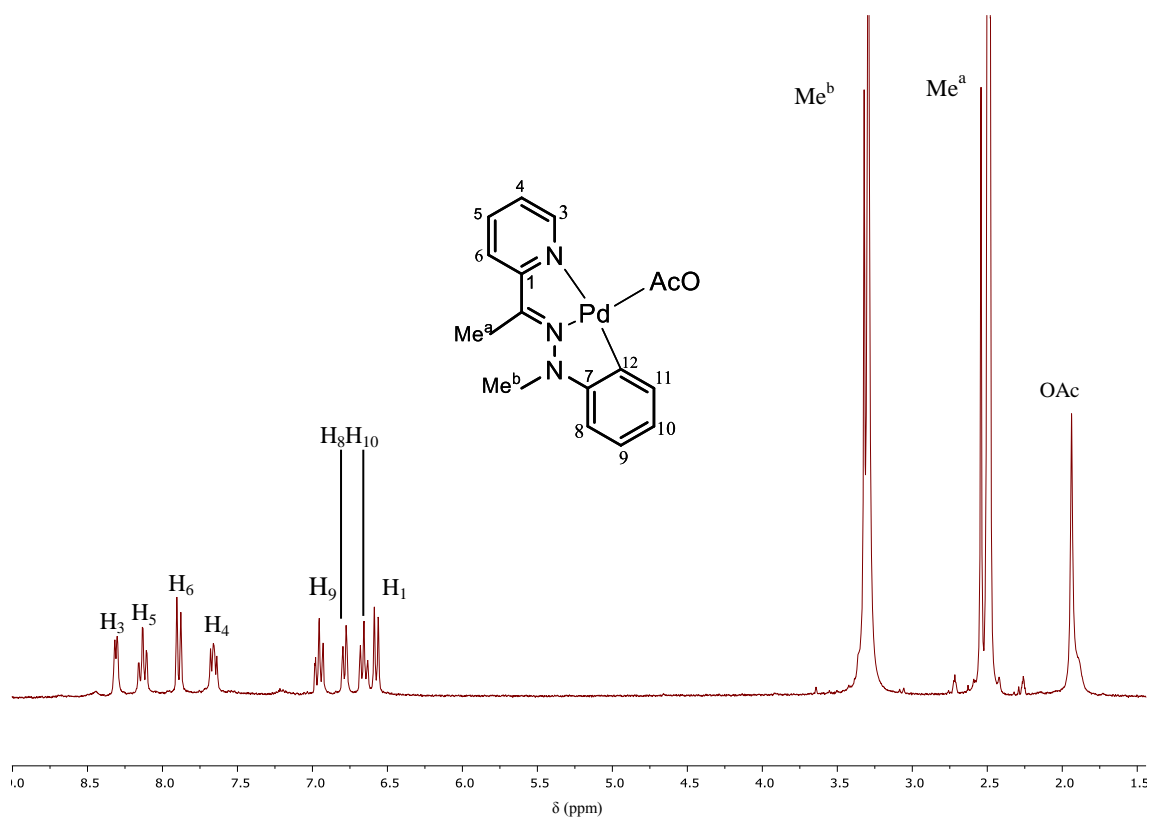


La reacción del ligando **b** con Pd(OAc)₂, en tolueno, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte, conduce a la obtención del compuesto ciclometalado **2b**.

En el espectro de IR se observa la banda de tensión de la vibración correspondiente al grupo imino $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1591 cm^{-1} y, como sucede en el compuesto **1b**, existe un desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al ligando libre que confirma que la coordinación del ligando al paladio se produce a través del nitrógeno.

Por otra parte en el espectro de IR aparecen dos bandas asignables a la vibración $\nu_s(\text{COO})$ y $\nu_{as}(\text{COO})$, separadas entre sí en unos 250 cm^{-1} , lo que es característico del ligando acetato actuando como monodentado.

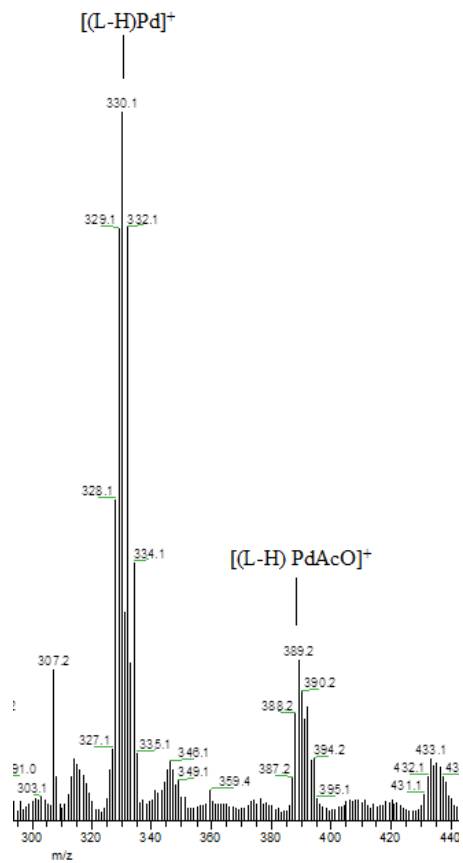
En la asignación de protones mediante RMN de ¹H destaca la ausencia de la señal de H₁₂, ya que en esa posición tiene lugar la formación de un enlace C-M para dar el producto ciclometalado final. La posición y desdoblamiento del resto de las señales es el esperado para la fórmula propuesta.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **2b** (DMSO)

De nuevo, en el espectro de RMN de ¹³C, la señal del C₁₂ se presenta como un carbono cuaternario debido a que ha sufrido una desprotonación para formar el enlace M-C.

El espectro de masas-FAB es concordante con la formulación de una especie mononuclear. Este presenta picos de relación m/z que coinciden con la masa molecular y patrón isotópico de los iones [(L-H)PdAcO]⁺ (389.02umas), [(L-H)Pd]⁺ (330.1umas).



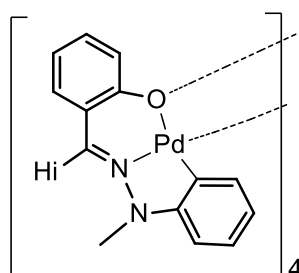
Espectro de masas del compuesto **2b**



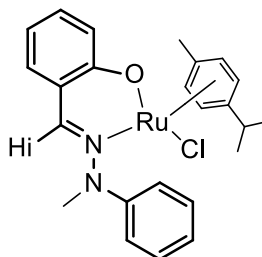
Conclusiones

Conclusiones

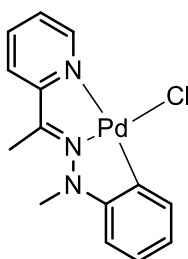
- El ligando hidrazona **a** cuando reacciona con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sufre una doble desprotonación conduciendo a la obtención de un compuesto ciclometalado en que actúa como ligando tridentado [C,N,O]. La estructura de este compuesto es de naturaleza tetranuclear.



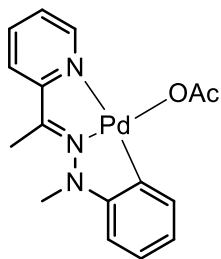
- La reacción del ligando **a** con $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cymeno})]_2$ da lugar a la formación del compuesto de coordinación, **2a**, en el que el ligando actúa como bidentado [N,O] y se enlaza al metal a través del nitrógeno imínico y del oxígeno fenólico desprotonado, estando el resto de las posiciones de coordinación del rutenio ocupadas por el ligando *p*-cimeno y el ligando cloro.



- El ligando hidrazona **b** reacciona con Li_2PdCl_4 para dar lugar al compuesto ciclometalado **1b**, en el que el ligando actúa como tridentado [C,N,N], enlazándose al metal a través del carbono C₁₂ del anillo bencílico, del nitrógeno imínico y el nitrógeno del anillo piridínico, estando ocupada la cuarta posición de coordinación del paladio por un ligando cloro.

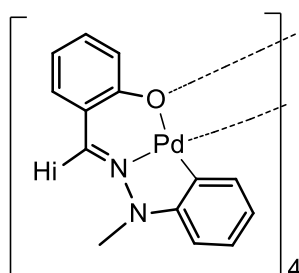


- La reacción del ligando **b**, empleando en este caso como agente metalante Pd(OAc)₂, conduce a la obtención de un compuesto ciclometalado con el ligando actuando de nuevo como tridentado [C,N,N], pero ocupando un ligando acetato, en este caso, la cuarta posición de coordinación del metal.

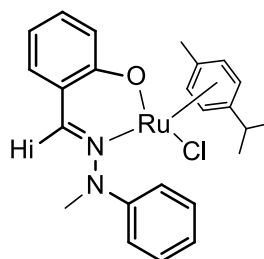


Conclusiones

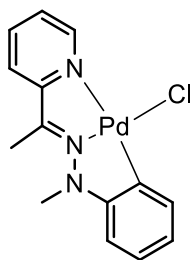
- O ligando hidrazona **a** cando reacciona con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sofre unha dobre desprotonación conducindo á obtención dun composto ciclometalado no que actúa como ligando tridentado [C,N,O]. A estrutura deste composto é de natureza tetranuclear.



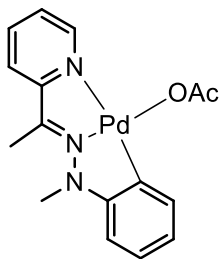
- A reacción do ligando **a** con $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]_2$ dá lugar á formación do composto de coordinación **2a** na que o ligando bidentado [N,O] enlazase ó metal a través do nitróxeno imínico e do osíxeno fenólico desprotonado, estando as outras dúas posicións de coordinación do rutenio ocupadas polo ligando *p*-cimeno e o ligando cloro.



- ligando bidentado **b** reacciona con Li_2PdCl_4 para dar o composto ciclometalado **1b** no que o ligando actúa como tridentado [C,N,N], enlazándose ó metal, a través do carbono C_{12} do anel bencílico, do nitróxeno imínico e o nitróxeno do anel piridínico, estando ocupado a cuarta posición de coordinación do paladio por un ligando cloro.

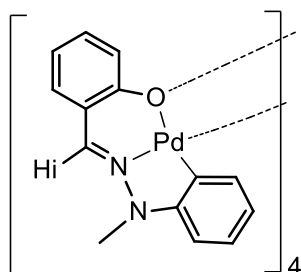


- A reacción do ligando **b** empregado, neste caso, como axente metalante Pd(OAc)₂ conduce á obtención dun composto ciclometalado co ligando actuando de novo como tridentado [C,N,N], pero ocupando un ligando acetato, neste caso, a cuarta posición de coordinación.

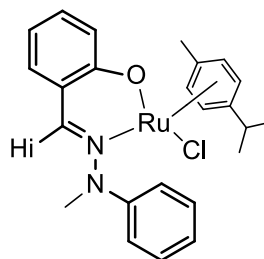


Conclusions

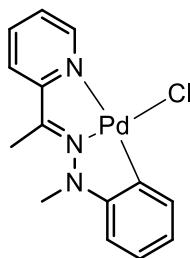
- Reaction of the hydrazone ligand **a** with Pd(OAc)₂ gave a cyclometallated complex in which, after double deprotonation, the ligand is acting as tridentate [C,N,O]. The compound shows a tetranuclear structure.



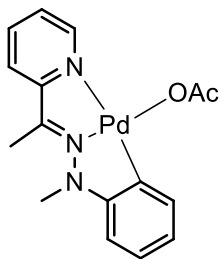
- Reaction of ligand **a** with [RuCl(μ-Cl)(η⁶-*p*-cymene)]₂ gave the coordination compound **2a**, in which the hydrazone acts as a [N,O] bidentate ligand, bonded to the metal atom through the imine nitrogen and the deprotonated phenolic oxygen; the η⁶-*p*-cymene ligand and chloride ligands complete the coordination sphere of the ruthenium atom.



- The hydrazone **b** reacts with Li₂PdCl₄ to give the mononuclear cyclometallated compound **1b**, in which the ligand is acting as [C,N,N] tridentate, bonded to the palladium atom through the C₁₂ phenyl carbon and the imino and pyridine nitrogen atoms. The fourth coordination position is occupied by the chloride ligand.



- Ligand **b** experiments a similar reaction, using in this case $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ as metallating agent, to give a cyclometallated compound with the ligand acting again as [C,N,N] tridentate; however, a monodentate acetate ligand occupied in this case the fourth coordination position.





Apéndice

Apéndice

ν	número de onda (en cm^{-1})
δ	desplazamiento químico (en ppm)
a	señal ancha
ACN	acetonitrilo
as (en IR)	antisimétrica
^t Bu	<i>tert</i> -butil
Ca.	<i>Circa</i>
Cat.	catalizador
d (RMN)	doblete
dd	doblete de dobletes
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMSO	dimetil sulfóxido
FAB	Fast Atom Bombardement
Hz	Hertzio
IR	infrarrojo
J	Contante de acoplamiento (en Hz)
h(en IR)	hombro
L	ligando
M	metal
M ⁺	ión molecular
Me	CH ₃
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga

mmol	milimol
OAc	acetato
<i>p</i> -Cy	paracimeno
Ph	fenil
ppm	partes por millon
Py	piridina
Ref.	relujo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rto	rendimiento
s (en RMN)	singlete
s (en IR)	simétrica
sa	singlete ancho
t.a.	temperatura ambiente
td	triplete de dobletes
tol	tolueno