

Síntesis y caracterización espectroscópica de complejos de paladio (II) con tioaminas heterocíclicas tipo *N,N'*-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) (alquilo = etilo, L¹; propilo, L²; butilo L³)

Synthesis and spectroscopic characterization of palladium (II) complexes with heterocyclic thioamides type *N,N'*-alkyl-bis-methyl(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) (alkyl = ethyl, L¹; propyl, L²; butyl L³)

Contreras, Ricardo Rafael^{1*}; Avendaño, Jesús¹; Bellandi, Fernando¹; Gutiérrez, Ángel¹; Lacruz, Eveleidy¹; Cardozo, Eduardo¹; Misal, Luis C.²

¹Laboratorio de Organometálicos. Departamento de Química.

Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.

Mérida 5101, Venezuela.

²Université de Rennes 1, Sciences Chimiques de Rennes (Catalysis and Organometallics),

Campus de Beaulieu, Bat 10C, 263 avenue du Général Leclerc,

35042 Rennes Cedex, France.

*ricardo@ula.ve

Resumen

Se sintetizaron los complejos *N,N'*-alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) de paladio(II) (alquilo = etilo, PdL¹; propilo, PdL²; butilo, PdL³); estos compuestos fueron caracterizados usando técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IR-FT, RMN-¹H) espectrometría de masas, análisis elemental, medidas de conductividad y química computacional. La caracterización de los complejos ha demostrado que se forman especies monómeras, [Pd(II)N₂S₂], con geometrías de coordinación plano-cuadradas y pseudo-tetraédricas altamente distorsionadas y con una fuerte deslocalización de carga en el anillo quelato de seis miembros. Adicionalmente, se realizaron pruebas de exploración de la actividad catalítica con los complejos sintetizados en reacciones de acoplamiento bajo condiciones de Buchwald-Hartwig, entre el *p*-bromotolueno y la dietilamina. Los resultados, analizados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, indican una actividad hacia el acoplamiento C-C entre dos moléculas de *p*-bromotolueno, para generar el producto 4,4'-dimetil-bifenilo.

Palabras clave: paladio(II), tioaminas heterocíclicas, catálisis homogénea, acoplamiento carbono-carbono, 4,4'-dimetil-bifenilo.

Abstract

Palladium (II) complexes derived from *N,N'*-alkyl-bis(methyl-2-amino-1-cyclopentencarbodithioate) (alkyl = ethyl, PdL¹; propyl PdL²; butyl, PdL³) were synthesized; these compounds were characterized using spectroscopic techniques (UV-Vis, IR-FT, NMR-¹H), elemental analysis, mass spectrometry, conductivity measurements and computational chemistry. Characterization of the complexes has shown these chelates are monomeric species, [Pd(II)N₂S₂], with square-planar and highly distorted pseudo-tetrahedral coordination geometries, with strong charge delocalization in the six membered chelate rings. In addition, the catalytic activity of the palladium (II) complexes in C-C coupling reactions under conditions of Buchwald-Hartwig was explored, with *p*-bromotoluene and diethylamine. Analysis by gas chromatography/mass spectrometry of the products, indicate a C-C coupling between two molecules of *p*-bromotoluene, to generate 4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl.

Key words: palladium (II), heterocyclic thioamides, homogeneous catalysis, carbon-carbon coupling, 4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl.

1 Introducción

Los compuestos de coordinación poseen una gran variedad de importantes aplicaciones que van desde su uso como colorantes de pinturas y tintes (Contreras, 2007), pasando por los agentes quelatantes de iones metálicos (Rodgers, 1999), la catálisis homogénea y heterogénea (Oro et al., 2000; Robles et al., 2005) y en el campo de la química medicinal, donde se utilizan como agentes terapéuticos con acción frente a los metales pesados (quelatoterapia), agentes antitumorales (Rodgers, 1999) y contra enfermedades tropicales como la malaria y la leishmaniasis (Navarro et al., 1998). En la naturaleza, encontramos a los metales de transición formando parte de las metaloenzimas y, en general, de las metalobiomoléculas, las cuales cumplen importantes funciones biológicas, especialmente en sistemas enzimáticos. En este sentido encontramos el caso del cobre(II) en las plastocianinas (Bertini et al., 1994), el cobalto(III) en la vitamina B₁₂ (Aranguren et al., 2010), el grupo hemo, con centro de hierro(II) o el cinc(II) en las peptidasas, entre otros (Baran, 1994). En el campo industrial, existen una gran variedad de procesos que dependen directa o indirectamente de la presencia de metales de transición, especialmente en el campo de la catálisis homogénea, heterogénea, bifásica o híbrida, de la cual depende la fabricación de medicamentos, polímeros, textiles y productos en la industria petroquímica. Entre los metales de transición más utilizados por su notable actividad catalítica se encuentra el paladio (Tsuji, 2004), un elemento que participa activamente en una gran variedad de procesos químicos. En este sentido vale la pena mencionar que el Premio Nobel en Química del año 2010 fue otorgado a los investigadores Richard F. Heck, Eiichi Negishi, y Akira Suzuki, por el desarrollo de las reacciones de acoplamiento catalizadas por complejos de paladio(II), las cuales constituyen una importante herramienta para la química orgánica. Desde 1999, en el Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias – ULA, se han venido desarrollando una línea de investigación de compuestos de coordinación usando ligandos basados en el ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico. A partir de este compuesto se han podido desarrollar una amplia serie de ligandos con diversas modificaciones estructurales: introducción de cadenas *N,N'*-alquílicas y diversos grupos sustituyentes sobre el nitrógeno y sobre el azufre. Estas modificaciones estructurales les confieren a los nuevos compuestos características estéricas y electrónicas, que modifican la forma del sitio de coordinación. De esta manera se han sintetizado varias familias de ligandos tetradentados del tipo [N₂S₂]²⁻ o bidentados tipo [NS]¹⁻ y [SS]¹⁻, de mucho interés a causa de sus posibles aplicaciones (Ávila et al., 2009; Contreras et al., 2001; 2004; 2005; 2006; 2010;). En este artículo se presenta la síntesis de complejos de paladio(II) usando como ligando tioaminas heterocíclicas del tipo *N,N'*-alquis-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) (alquilo = etilo, L¹; propilo, L²; butilo, L³) (ver fig. 1), explorando su uso como catalizadores en reacciones de

acoplamiento tipo *Buchwald-Hartwig*.

2 Metodología

Reactivos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de las casas comerciales: *Aldrich*, *Merck*, *Riedel de Haën*, *Strem Chemical Ing.*, *BDH Laboratory reagents* y *Fisher Scientific*, usados directamente a excepción de las aminas que fueron destiladas justo antes de su utilización.

Equipos

Los espectros de absorción electrónica (UV-Vis) fueron realizados en un espectrofotómetro *SHIMADZU* modelo UV mini-1240, en el rango comprendido entre 190 nm y 1100 nm usando soluciones 3 x 10⁻⁵ M tanto para ligandos y complejos. Los análisis por espectroscopia vibracional infrarroja (IR-FT) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro con transformada de Fourier *PERKIN ELMER* modelo RX1, en pastillas de KBr en la región de 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹. Los estudios de resonancia magnética nuclear ¹H se realizaron en un equipo *BRUKER* modelo *Advance DRX* 400 MHz, usando como solvente CDCl₃. Los espectros de masas se realizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas *HP* modelo 5988A, utilizando ionización por impacto electrónico (IE). El análisis elemental (C, H, N) se realizó en un equipo *FISONS EA* 1108. El análisis por cromatografía de gases de las pruebas catalíticas se llevó a cabo en un equipo *Perkin-Elmer* modelo 1110 *Auto-system* con detector de ionización de llama (FID), conectado a un sistema automatizado de adquisición de datos *PE Nelson* modelo 1020, equipado con una columna capilar (vidrio de sílice fundida) *Quadrex* de metil-silicona 50 m largo, 0,325 mm od. Se usaron las siguientes condiciones: tiempo de corrida 30 min, rango de temperatura comprendido entre 40 °C y 200 °C, gradiente de temperatura 5,3 °C/min, temperatura del horno 200 °C, temperatura de inyección 200 °C. Las medidas de conductividad se llevaron a cabo utilizando un conductímetro *SCHOTT GERATE* modelo C6857, calibrado con soluciones 0,01 M de KCl.

Síntesis de los ligandos N,N'-alquil-bis-(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) (alquilo = etilo, L¹; propilo, L²; butilo, L³)

Se disolvieron 40 mmol del ácido 2-amino-1-ciclopentencarboxílico, preparado por el método reportado en la literatura (Bordas et al., 1972): en 50 mL de una solución 2 N de hidróxido de sodio a -5 °C, se agregaron 40 mmol de dimetilsulfato; se mantuvo la agitación por 1 h a -5 °C. Se obtuvo un sólido amarillo (2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo), que fue recristalizado en metanol. Punto de fusión y rendimiento: 65–67 °C; 6,17 g (89%). A una solución de 20 mmol del 2-amino-1-

ciplopentencarboditioato de metilo disuelto en 10 mL de metanol, se agregaron lentamente 10 mmol de la diamina adecuada: 1,2-diaminoetano para L^1 , 1,3-diaminopropano para L^2 y 1,4-diaminobutano para L^3 . Esta solución se mantuvo a temperatura ambiente con agitación por 24 h, obteniendo en todos los casos sólidos de color amarillo, que fueron recristalizados en dioxano. Punto de fusión y rendimiento: L^1 : 206–208 °C; 2,30 g (62 %); L^2 : 105–107 °C; 2,62 g (68 %); L^3 : 212–215 °C, 2,39 g (60 %).

Espectroscopia de absorción electrónica, λ (nm) (Log ϵ),

$M^{-1}cm^{-1}$):

L^1 : 228 (3,9); 315 (4,3); 389 (4,6).

L^2 : 228 (4,0); 315 (4,3); 392 (4,6).

L^3 : 228 (4,1); 315 (4,4); 398 (4,7).

Espectroscopia vibracional infrarroja (IR-FT), posición de las bandas y asignación, ν (cm^{-1}) (f = fuerte; m = media; d = débil):

L^1 : $\nu N-H$, 3348 d ; $\nu C=C + \nu C=N$, 1588 f ; $\nu S-CH_3$, 1310 d ; $\nu C=N + \nu C=S$, 1274 m –1038 d ; $\nu_a C(C=S)-S-CH_3$, 914 m ; $\nu_s C(C=S)-S-CH_3$, 704 m .

L^2 : $\nu N-H$, 3340 d ; $\nu C=C + \nu C=N$, 1586 f ; $\nu S-CH_3$, 1310 d ; $\nu C=N + \nu C=S$, 1272 m –1034 d ; $\nu_a C(C=S)-S-CH_3$, 912 m ; $\nu_s C(C=S)-S-CH_3$, 708 m .

L^3 : $\nu N-H$, 3382 d ; $\nu C=C + \nu C=N$, 1598 f ; $\nu S-CH_3$, 1318 d ; $\nu C=N + \nu C=S$, 1272 m –1040 d ; $\nu_a C(C=S)-S-CH_3$, 912 m ; $\nu_s C(C=S)-S-CH_3$, 708 m .

Resonancia magnética nuclear 1H , asignación (ver fig.1), δ (ppm), (s= singlete, d= doblete, t= triplete, c= cuartete, q= quintete, m= multiplete), J (Hz):

L^1 : 12,44 (N-H, s, 2H); 3,62a (c, 4H, $J = 6,11$); 2,77e (t, 4H, $J = 7,38$); 1,82f (q, 4H, $J = 7,60$); 2,68g (t, 4H, $J = 7,71$); 2,60j (s, 6H).

L^2 : 12,40 (N-H, s, 2H); 3,47a (c, 4H, $J = 6,27$); 2,02b (q, 2H, $J = 6,66$); 2,79e (t, 4H, $J = 7,60$); 1,88f (q, 4H, $J = 7,43$); 2,69g (t, 4H, $J = 7,77$); 2,58j (s, 6H).

L^3 : 12,42 (N-H, s, 2H); 3,44a (c, 4H, $J = 5,77$); 1,81b (q, 4H, $J = 7,27$); 2,80e (t, 4H, $J = 7,34$); 1,88f (q, 4H, $J = 7,60$); 2,69g (t, 4H, $J = 7,60$); 2,59j (s, 6H).

Análisis elemental:

L^1 : encontrado: C, 51,04; H, 6,21; N, 7,18; calculado para $[C_{16}H_{24}N_2S_4]$: C, 51,57; H, 6,49; N, 7,52; S, 34,42.

L^2 : encontrado: C, 52,55; H, 6,35; N, 6,44; calculado para $[C_{17}H_{26}N_2S_4]$: C, 52,81; H, 6,78; N, 7,24; S, 33,17.

L^3 : encontrado: C, 53,67; H, 6,88; N, 6,51; calculado para $[C_{18}H_{28}N_2S_4]$: C, 53,95; H, 7,04; N, 6,99; S, 32,01.

Espectrometría de masas (IE):

L^1 : P^+ m/z $C_{16}H_{24}N_2S_4$, 372,30.

L^2 : P^+ m/z $C_{17}H_{26}N_2S_4$, 386,95.

L^3 : P^+ m/z $C_{18}H_{28}N_2S_4$, 400,80.

Medidas conductimétricas

Los ligandos, L^1 , L^2 y L^3 , presentaron una baja conductancia molar (Λ_M) del orden de $1 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, medidas en soluciones de nitrobenzono 1×10^{-3} M.

Síntesis de los complejos de paladio(II)

La síntesis de los complejos fue realizada según la literatura (Nag et al., 1975): reflujo en una solución metanólica de 0,5 mmol del complejo precursor [bis(benzonitrilo)dicloropaladio(II)] con 0,5 mmol de los ligandos previamente sintetizados, para una relación metal:ligando de 1:1, obteniéndose sólidos de color naranja para PdL^1 , marrón para PdL^2 y marrón rojizo para PdL^3 . Punto de fusión y rendimiento para: PdL^1 : 270–272 °C, 72%; PdL^2 : >290 °C desc., 73%; PdL^3 : >302°C desc., 67%.

Espectroscopia de absorción electrónica, λ (nm) (Log ϵ), $M^{-1}cm^{-1}$):

PdL^1 : 244 (4,6); 296 (4,5); 323 (4,1); 408 (3,9); 471 (2,7).

PdL^2 : 244 (4,4); 270 (4,4); 297 (4,3); 270 (3,9); 537 (2,8).

Espectroscopia vibracional infrarroja (IR-FT), posición de las bandas y asignación, ν (cm^{-1}) (f = fuerte; m = media; d = débil):

PdL^1 : $\nu C=C + \nu C=N$, 1574 f ; $\nu S-CH_3$, 1308 d ; $\nu C=N + \nu C=S$, 1282 m –1040 d ; $\nu_a C(C=S)-S-CH_3$, 910 m –912 m ; $\nu_s C(C=S)-S-CH_3$, 752 m .

PdL^2 : $\nu C=C + \nu C=N$, 1584 f ; $\nu S-CH_3$, 1312 d ; $\nu C=N + \nu C=S$, 1286 m –1032 d ; $\nu_a C(C=S)-S-CH_3$, 900 m –908 m ; $\nu_s C(C=S)-S-CH_3$, 758 m .

PdL^3 : $\nu C=C + \nu C=N$, 1589 f ; $\nu S-CH_3$, 1320 d ; $\nu C=N + \nu C=S$, 1272 m –1030 d ; $\nu_a C(C=S)-S-CH_3$, 900 m –910 m ; $\nu_s C(C=S)-S-CH_3$, 750 m .

Resonancia magnética nuclear 1H , asignación (ver fig.1), δ (ppm), (s= singlete, d= doblete, t= triplete, c= cuartete, q= quintete, m= multiplete):

PdL^1 : 3,46a (t, 4H); 2,66e,j (10H); 1,80f (q, 4H); 2,55g (t, 4H).

PdL^2 : 3,55a (t, 4H); 1,92b,f (m, 6H); 2,66e,j (10 H); 2,61g (t, 4H).

Espectrometría de masas (IE):

PdL^1 : P^+ m/z $C_{16}H_{22}N_2S_4Pd$, 476,55.

PdL^2 : P^+ m/z $C_{17}H_{24}N_2S_4Pd$, 490,95.

PdL^3 : P^+ m/z $C_{18}H_{26}N_2S_4Pd$, 504,40.

Medidas conductimétricas

Los complejos metálicos PdL^1 , PdL^2 , PdL^3 , presentaron una baja conductividad molar (Λ_M) del orden de $5 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, medidas en soluciones de nitrobenzono 1×10^{-3} M.

Pruebas de actividad catalítica

Fueron utilizadas condiciones previamente reportadas en la literatura (Driver et al., 1996; Wolfe et al., 2002; Morales et al., 2010; Mauger et al., 2005): se hizo reaccionar 1 eq de *p*-bromotolueno, 1,1 eq de dietilamina, 1,5 eq de *t*-butóxido de sodio y 1 % mol del precursor catalítico respectivo, en THF a 60 °C por 24 h. Se realizaron 5 pruebas, la primera una reacción blanco sin la adición del precursor catalítico (reacción I); para la segunda se utilizó como referencia el precursor bis(benzonitrilo)dicloropaladio(II) (reacción II); las otras tres pruebas se llevaron a cabo usan-

do los complejos PdL^1 (reacción III), PdL^2 (reacción IV) y PdL^3 (reacción V). Los resultados de las pruebas catalíticas se analizaron por cromatografía de gases acoplada a masas, encontrando los siguientes porcentajes de conversión: 6,98 % para $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{Cl})_2\text{Pd}$; 3,77 % para PdL^1 ; 16,52 % para PdL^2 y 0,71 % para PdL^3 .

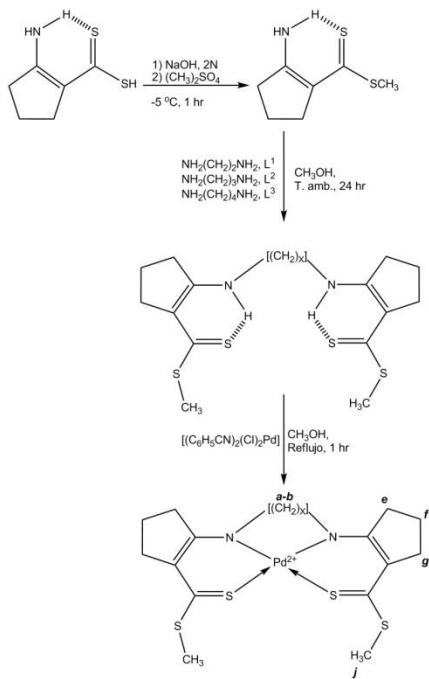


Fig. 1: Representación de la síntesis de los proligandos y complejos de paladio(II), y la estructura de Lewis propuesta. Las letras indican el esquema de asignación de señales el espectro RMN¹H. Para $x = 2$, L^1 ; 3, L^2 y 4, L^3 .

3 Análisis de resultados

Conductividad molar

Los ligandos y los complejos metálicos presentaron una baja conductividad molar (Λ_M) en el rango de 1 y $5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Esta información indica que los complejos de los metales divalentes son especies neutras (no-electrolitos), con su esfera completa con un ligando tetradentado tipo $[\text{N}_2\text{S}_2]^{2-}$, en concordancia con las estructuras propuestas en la fig. 1.

Espectrometría de masas y análisis elemental

En los espectros de masas de los ligandos L^1 , L^2 y L^3 se observaron las señales correspondientes al ion molecular, P^+ ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$), 372,30 m/z (L^1); P^+ ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4$), 386,95 m/z (L^2) y P^+ ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$), 400,80 m/z (L^3). En el caso de los complejos de paladio PdL^1 , PdL^2 y PdL^3 , se pudieron observar los patrones isotópicos (contribuciones de ^{13}C , ^{34}S , ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd y ^{108}Pd) en la región del ion mole-

cular, los cuales fueron comparables con los calculados mediante el programa *Sheffield chemputer*. También se observaron pérdidas por fragmentación correspondientes a las partes periféricas de las moléculas: $-\text{CH}_3$, $-\text{SCH}_3$ y $-\text{CS}_2\text{CH}_3$. Igualmente, en todos los casos se observaron los respectivos iones moleculares: PdL^1 en 476 m/z ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4\text{Pd}$), PdL^2 en 490 m/z ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4\text{Pd}$) y PdL^3 504 m/z ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4\text{Pd}$). La fragmentación y el patrón de isótopos nos indican que los compuestos sintetizados son especies monómeras, formadas por la coordinación de 1 mol de paladio(II) y 1 mol del ligando apropiado. Todos los ligandos fueron estudiados por análisis elemental y en todos los casos los porcentajes elementales calculados según las formulas reducidas de L^1 , L^2 y L^3 , concuerdan con los porcentajes observados, y las diferencias se encuentran por debajo del 0,4 %, que es el valor normalmente aceptado para validar los resultados.

Espectroscopia de absorción electrónica

Los datos de los espectros de absorción electrónica se encuentran en la Metodología.

Las tres bandas observadas en los ligandos corresponden a las transiciones electrónicas de los grupos cromóforos presentes: $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}=\text{C}$ -, $-\text{C}=\text{S}$ y $-\text{C}-\text{S}$ (ver fig. 1). Estas bandas fueron asignadas según su energía de mayor a menor como: $n \rightarrow \sigma^*$ del grupo $\text{C}-\text{S}-\text{C}$; $\pi \rightarrow \pi^*$ perteneciente al sistema- π conjugado ($-\text{NH}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{S})-$) \rightleftharpoons ($-\text{N}=\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}-\text{S}-$), y la banda $n \rightarrow \pi^*$ de menor energía perteneciente al cromóforo $-\text{C}=\text{S}$. Estas bandas presentan un desplazamiento al rojo o (batocrómico) con respecto a las reportadas en la literatura para estos grupos (Pavia et al., 2001; Silverstein et al., 1998), este tipo de desplazamiento se debe a la presencia de una fuerte deslocalización electrónica del sistema- π conjugado en la estructura de los ligandos. Esto significa que la diferencia de energía entre los orbitales ocupados (HOMO, HOMO-1, HOMO-2,..., HOMO- n) y los desocupados (LUMO, LUMO+1, LUMO+2,..., LUMO+ n) se hace menor, y por lo tanto los electrones en estos sistemas requieren una absorción de menor energía (mayor longitud de onda) para efectuar la transición.

En los espectros de absorción electrónica de los complejos PdL^1 y PdL^2 se observaron desplazamientos de las bandas asignadas a las transiciones: $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ propias de los ligandos (transiciones intraligando: $L \rightarrow L^*$), además se observaron, especialmente en el caso del complejo PdL^1 , una banda ubicada en 296 nm asignada como una ligando-metal transferencia de carga (LMTC), y una señal ubicada a 408 nm asignada como una metal-ligando transferencia de carga (MLTC), posiblemente solapada con la señal de transición $n \rightarrow \pi^*$ del cromóforo $-\text{C}=\text{S}$; por último se observó una pequeña banda centrada en 471 nm correspondiente a una transición $d \rightarrow d$ que corrobora la formación del complejo metálico. Para el complejo PdL^2 se observó una banda a 270 nm asignada a una transición LMTC y una banda centrada en 400 nm asignada como la

resultantes de las absorciones $LMTC + n \rightarrow \pi^*$; por último y centrada en 537 nm, se observó una banda débil posiblemente una transición $d \rightarrow d$, que tiene como origen el estado basal $^1A_{1g}$, la cual está prohibida por las reglas de selección de Laporte. La aparición de las bandas de transición $d \rightarrow d$ en este rango de longitud de onda es evidencia de la deformación de la geometría plano-cuadrada esperada para PdL^1 hacia una geometría tetraédrica altamente distorsionada para PdL^2 , como consecuencia de un incremento en el número de carbonos en la cadena N,N' -alquílica. Este comportamiento ha sido observado en ligandos análogos donde una cadena alquílica sirve de puente entre el sistema quelato; un buen ejemplo son los complejos de cobre(II) con el bis($HOC_6H_4C(H)=N-(CH_2)_n-$), donde el incremento en la distorsión se verificó por resonancia de espín electrónico (Ananth et al. 2001). Generalmente, en los complejos con geometría plano-cuadrada, la banda de transición $d \rightarrow d$ se encuentra desplazada a alta energía y se solapa con bandas intraligando o bandas de transferencia de carga (LMTC; MLTC) (Lever, 1984). Para el complejo PdL^3 no se pudo realizar este estudio debido a la poca solubilidad de la muestra en los solventes comúnmente utilizados en esta técnica.

Espectroscopia vibracional infrarroja

Los datos de los espectros de infrarrojo se encuentran en la sección correspondiente a la Metodología.

En los espectros vibracionales de los proligandos L^1 , L^2 y L^3 , se observaron bandas características pertenecientes a los modos vibracionales de sus grupos funcionales (Nakamoto., 1997). Una banda de intensidad y débil ubicada en 3340 cm^{-1} fue asignada a la tensión -N-H característica de aminas secundarias; en la región entre 3100 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} se observaron señales de tensión simétrica y asimétrica -C-H de los metilenos del anillo ciclopenténico y del grupo metilo presente en la molécula. Ubicada en la región de 1590 cm^{-1} se observó una banda intensa que fue asignada al modo de vibración -C=C- + -C=N. En este tipo de estructuras se presenta un tautomerismo imina/enamina que ha sido verificado por diversas técnicas, incluyendo difracción de rayos-x (Contreras et al., 2006). En la región comprendida entre los 1500 cm^{-1} y los 1100 cm^{-1} se pudieron apreciar bandas correspondientes a los modos de vibración: -C-H, -C=S, -C=N. En la zona de la huella dactilar fueron observadas dos bandas ubicadas en 910 cm^{-1} y 710 cm^{-1} asignadas a los modos de vibración asimétrica y simétrica del grupo carboditioato -C(=S)-S-. Entre los cambios más notables observados al comparar los espectros de los ligandos libres y los complejos se aprecia la desaparición de la banda de tensión -N-H ubicada en la región de 3340 cm^{-1} , evidencia de un modo de coordinación del metal a través del nitrógeno; por otro lado, un desplazamiento batocrómico de la señal observada a 1590 cm^{-1} y correspondiente a los grupos -C=N y -C=C-, indica la presencia de una fuerte deslocalización de carga en el anillo quelato de seis miembros

como consecuencia del acomplejamiento. En la región ubicada entre 1500 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} se observa el desplazamiento de al menos cuatro bandas asignadas a los modos de vibración de los sistemas -S-CH₃, -C=S y -C=N. Adicionalmente, se observan dos importantes cambios en la zona de huella dactilar: la banda de vibración asimétrica del grupo -C(=S)S- sufre un desdoblamiento en la región de 900 cm^{-1} , mientras que la banda de vibración simétrica en 708 cm^{-1} experimenta un desplazamiento hipsocrómico con respecto a esta banda en el ligando libre; estos dos cambios sugieren un modo de coordinación unidentada a través del grupo carboditioato, tal y como ha sido reportado previamente en estudios muy detallados de espectroscopia de infrarrojo de compuestos análogos (Nag et al., 1975; Nag et al., 1976). Todas las características espectroscópicas observadas en los complejos apuntan hacia un modo de coordinación monodentada al grupo amina y también monodentada al grupo carboditioato, formando un anillo quelato de seis miembros, para una esfera de coordinación tipo $[Pd(II)N_2S_2]$.

Resonancia magnética nuclear 1H

Los datos correspondientes a los espectros de RMN- 1H se encuentran en sección correspondiente a la Metodología y el esquema de asignación se puede apreciar en la fig. 1.

El estudio de los complejos de Pd(II), configuración d^8 diamagnéticos, se hace desde la perspectiva del mecanismo de desplazamiento por contacto paramagnético (Drago, 1977). En los espectros de los ligandos se observaron las señales esperadas para estructuras análogas (Contreras et al., 2004; Misal, 2008). Al realizar un análisis comparativo entre los espectros de los complejos y ligandos libres, se observaron diferencias significativas. En el caso del complejo PdL^1 desaparece la señal ubicada en 12,4 ppm correspondiente a N-H (la ausencia de esta señal en el espectro se debe a la pérdida del protón del grupo amino), este hecho es evidencia clara de la coordinación al metal a través del nitrógeno. La pérdida de este protón causa también un cambio en la multiplicidad de la señal de los protones H^a que se observa como un cuartete en el ligando libre y, en el espectro de los complejos, es un triplete. Destacan también el desplazamiento de las señales H^g , H^e y H^a , a campo alto, y la señal H^j a campo bajo. Adicionalmente, también se observó un solapamiento entre las señales H^j y H^e para PdL^1 . En el complejo PdL^2 las señales H^e y H^g se encuentran desplazadas a campo alto, mientras que las señales H^j , H^f y H^a se desplazan a campo bajo con respecto a las señales en el ligando libre. Es interesante hacer notar que se aprecia un solapamiento de las señales H^j con H^e y H^f con H^b . El desplazamiento de estas señales en el espectro de los complejos se explica por el mecanismo de desplazamiento por contacto paramagnético, que implica la formación del enlace covalente coordinado a través de una mordida nitrógeno-sulfurada, para alcanzar una esfera de coordinación típica $[Pd^{2+}(N_2S_2)^{2-}]$ (Drago, 1967). Para el complejo PdL^3 no se

pudo realizar este estudio debido a la poca solubilidad de la muestra en los solventes comúnmente utilizados.

Pruebas de actividad catalítica. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Se realizó el análisis cromatográfico de los compuestos de partida y los productos obtenidos para identificar cada una de las señales observadas mediante los tiempos de retención. Las señales observadas para la Reacción I solo corresponden a los reactantes y solventes, esto quiere decir que no se observa ningún efecto catalítico, como era de esperar para el blanco. En las cuatro pruebas realizadas con los catalizadores de paladio(II) se pudo observar la aparición de un nuevo pico a un tiempo de retención aproximado de 9 min, confirmando la formación de un nuevo producto, aunque con bajos porcentajes de conversión: Reacción II, 6,98%; Reacción III, 3,77%; Reacción IV, 16,52%; Reacción V, 0,71%. Los rendimientos de reacción más altos se obtuvieron al usar como catalizador el bis-benzonitrildicloropaladio(II) y el complejo PdL². La variación en los rendimientos de las distintas reacciones puede ser atribuida a la diferencia en la labilidad de los enlaces en los diferentes compuestos usados como catalizadores, así como a las geometrías de coordinación que estos poseen, que favorecen en mayor o menor medida su participación en el ciclo catalítico

Se realizó el análisis por espectrometría de masas del pico correspondiente al producto de la reacción encontrado en las reacciones II, III, IV y V. El objetivo originalmente planteado para estas reacciones catalizadas era la síntesis del compuesto *N,N'*-dietil-*p*-toluidina a través de un acoplamiento C-N entre el *p*-bromotolueno y la dietilamina; sin embargo, al estudiar detalladamente el patrón de fragmentación así como el patrón isotópico de las señales encontradas, se concluyó que estos no corresponden al producto esperado y en cambio se ajustan al compuesto 4,4'-dimetilbifenilo, un producto de un acoplamiento C-C entre dos moléculas de *p*-bromotolueno. Este tipo de compuestos se observan como productos colaterales en reacciones catalíticas de acoplamientos C-C estudiados previamente (Doucet et al., 2010). Por otra parte, se reporta la síntesis de este compuesto mediante un acoplamiento C-C entre el *p*-clorotolueno usando como catalizador paladio(0) soportado sobre carbón, con bajos porcentajes de conversión (5-20%) (Roberge et al., 2000). En el espectro de masas de este producto de la reacción catalítica aparece el ión molecular P⁺ como una señal a 182 m/z correspondiente a la fórmula C₁₄H₁₄; adicionalmente se observó como pico base la señal a 91 m/z (C₇H₇⁺), un fragmento que se corresponde muy bien con el ion tropilio característico de sustancias que poseen grupos bencílicos (Johnstone, 1972). Cabe destacar que el patrón isotópico de las señales encontradas en el espectro de masas corresponden también a los calculados mediante el programa *Sheffield chemputer*. Basándonos en este análisis se propone que el producto obtenido en la reaccio-

nes catalíticas fue el compuesto 4,4'-dimetil-bifenilo. En la literatura consultada no se reporta la síntesis de este tipo de productos bajo las condiciones de trabajo aquí utilizadas.

Propuesta de un ciclo catalítico de Tolman para la reacción

Debido a razones netamente estructurales se escogió como modelo para la realización del cálculo de química computacional el precursor catalítico PdL², que posee una simetría plano-cuadrada ligeramente distorsionada. Este complejo esta 'coordinativamente insaturado', lo que significa que durante todos los pasos del ciclo catalítico de Tolman (Tolman, 1972), al menos existe una posición axial disponible para la entrada o salida de reactantes y productos. Con este precursor se verificaron una serie de intermediarios que toma en consideración la magnitud de la energía total del estado de transición (E_{TS} por sus siglas en inglés), obtenidas a partir del programa *Wavefunction Spartan '10*, utilizando una base de cálculo semiempírica tipo PM3 (método paramétrico número 3) (Cuevas, 2003). Luego del análisis de un grupo de posibles intermediarios y tomando consideraciones de simetría-orbital, se propuso un ciclo de Tolman que se aprecia en la fig. 2, el cual se explica a continuación: partiendo del precursor catalítico PdL², con $\Delta H_f = -44,724$ kJ/mol, sigue la etapa (a) de 'preactivación', que implica la reducción del paladio (II→0) por la acción del *t*-butóxido de sodio. La adición de una molécula de dietilamina conduce a la formación de un intermediario con una simetría tipo pirámide de base cuadrada, que tiene una $E_{TS} = -187,366$ kJ/mol. Posteriormente, en la etapa (b), la adición oxidativa e inserción del *p*-bromotolueno y la ruptura de uno de los dos enlaces lábiles S→Pd, que conduce a la formación de un intermediario con simetría cuasi-octaédrica, el cual posee una $E_{TS} = -451,785$ kJ/mol. La adición de una segunda molécula de *p*-bromotolueno en la etapa (c), conduce a la formación de un nuevo intermediario con una $E_{TS} = -219,325$ kJ/mol, menos estable que el anterior, el cual sufre un rápido rearrreglo que implica el acoplamiento entre las moléculas *p*-bromotolueno y tolueno y que genera el nuevo enlace carbono-carbono.

El complejo intermediario de la etapa (d), con una $E_{TS} = -470,598$ kJ/mol, elimina de su esfera de coordinación dos átomos de bromo (posiblemente bajo la forma de Br₂) formando como resultado de la etapa (e) un complejo menos estable con una $E_{TS} = 59,634$ kJ/mol. La salida de la molécula de interés 4,4'-dimetil-bifenilo ocurre como consecuencia de la regeneración de la especie activa de la etapa (a), de menor energía que la anterior, con lo cual se cierra el ciclo de Tolman.

Este ciclo catalítico es una propuesta que queda sujeta a la revisión utilizando otras bases de cálculo (teoría de funcionales de la densidad o métodos *Hartree-Fock*) y otros experimentos de dinámica molecular, a través de los cuales se puedan corroborar o no los intermediarios propuestos.

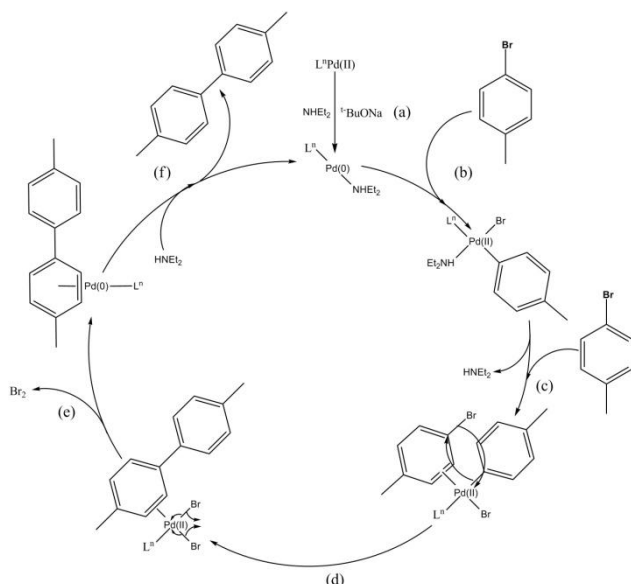


Fig. 2. Propuesta para un posible ciclo catalítico de Tolman que conduzca a la formación del producto observado. Esta propuesta se basa en los resultados de las pruebas catalíticas y los intermediarios fueron calculados utilizando química computacional a través del programa *Wavefunction Spartan* '10, y una base de cálculo semiempírica tipo PM3 (método paramétrico número 3) (Cuevas, 2003).

4 Conclusiones

Se sintetizaron los complejos N,N' -alquil-bis(2-amino-1-ciclopentencarboditioato de metilo) de paladio(II) (alquilo = etilo, PdL^1 ; propilo, PdL^2 ; butilo, PdL^3); estos compuestos fueron caracterizados usando las técnicas espectroscópicas UV-Vis, IR-FT, RMN- 1H , espectrometría de masas y análisis elemental, medidas de conductividad y cálculos energéticos obtenidos a partir de la química computacional. A través de estas técnicas fue posible elucidar las estructuras y determinar que la coordinación metal-ligando es del tipo $[Pd(II)N_2S_2]$, con una geometría plano-cuadrada distorsionada. Se realizaron pruebas catalíticas con los complejos de paladio(II) en condiciones de reacción del acoplamiento *Buchwald-Hartwig* con dietilamina y el *p*-bromotolueno. El análisis de los resultados de las pruebas catalíticas demuestra la formación del producto 4,4'-dimetil-bifenilo, el cual se obtuvo por un acoplamiento C-C entre dos moléculas de *p*-bromotolueno, y que se justificó mediante la propuesta de un ciclo catalítico de Tolman, apoyado por cálculos de química computacional.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes (CDCHTA) de la Universidad de Los Andes por la subvención recibida a través del proyecto **C-1706-10-08-B**.

Referencias

- Ananth KM, Kanthimathi M, Nairr U, 2001. An e.p.r. study Schiff base copper complexes with an $N-(CH_2)_n-N$, $n = 3-6$ backbone. *Transition Metal Chemistry*; Vol. 26, pp. 333-338
- Aranguren JN, Contreras RR, 2010. Química Bioorganometálica en perspectiva. *Revista de la Facultad de Farmacia*; Vol. 52, N° 2, pp. 22-33.
- Ávila EE, Mora AJ, Delgado GE, Contreras RR, Rincón L, Fitch AN, Brunelli M, 2009. Crystal structure and conformational analysis of a bidentate proligand, $C_{21}H_{34}N_2S_2$, from powder synchrotron diffraction data and solid state DFTB calculations. *Acta Crystallographica Section B*; Vol. B65, pp. 639-646.
- Baran E, 1994. Química Bioinorgánica, McGraw Hill Interamericana de España, Madrid.
- Bertini I, Gray HB, Lippard S, Valentine J, 1994. *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley-California.
- Bordas B, Sohár P, Matolcsy G, Berencsi P, 1972. Synthesis and antifungal properties of dithiocarboxylic acid derivatives. II. Novel preparation of 2-alkylamino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acids and some of their derivatives. *Journal of Organic Chemistry*; Vol. 37, N° 11, pp. 1727-1730.
- Contreras RR, 2007. El origen del color en la naturaleza: una introducción a la Química del color, Ediciones del Vicerrectorado Académico de la Universidad de los Andes, Mérida.
- Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Suárez T, Reyes M, Bellandi F, 2001. Synthesis of a New Bidentate Nitrogen-Sulfur Ligand: 2,4-dispiro (cyclohexane)-8-methyl-carboxydithio-[1,2,3,4,4a,5,6,7]-octahydro-(1*H*,3*H*)quinazoline Derived from Cyclohexanone in One Step. *Journal of Heterocyclic Chemistry*; Vol. 38, pp. 1223-1225.
- Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Suárez T, Reyes M, Bellandi F, Nava F, Cancines P, 2004. Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes containing a new N_2S_2 ligand: benzyl- N,N' -alkyl-bis(2-amino-1-cyclopenten carbodithioate). *Transition Metal Chemistry*; Vol. 29, pp. 51-55.
- Contreras RR, Suárez T, Reyes M, Bellandi F, Cancines P, Moreno J, Shahgholi M, Di Bilio A, Gray HB, Fontal B, 2004. Electronic Structure and Reduction Potentials of Cu(II) Complexes of $[N,N'$ -alkyl-bis(ethyl-2-amino-1-cyclopentenecarbodithioate)] (alkyl = ethyl, propyl, and butyl). *Structure and Bonding*; Vol. 106, pp. 71-79.
- Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Reyes M, Suárez T, Bellandi F, Nava F, Cancines P, 2005. Synthesis of Benzyl- N,N' -alkylbis(2-amino-1-ciclopentencarboditioate) derived from Cyclopentanone. *Revista Latinoamericana de Química*; Vol. 33, N° 1, pp. 7-11.
- Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Reyes M, Bellandi F, Suárez T, 2006. Nueva estrategia de síntesis del 2-amino-1-ciclopentencarboditioato de propilo y de los proligandos

- derivados tipo $[N_2S_2]^{2-}$. *Avances en Química*; Vol. 1, N° 2, pp. 9–14.
- Contreras RR, Fontal B, Romero I, Briceño A, Atencio R, 2006. Intramolecular hydrogen bonding in Benzyl-*N,N'*-propylbis-(2-amino-1-ciclopentencarbodithioate). *Acta Crystallographica Section E*; Vol. E62, pp. o205–o208.
- Contreras RR, Aranguren JN, Bellandi F, Gutiérrez A, Romero I, Colt Vela G, 2010. Synthesis, spectroscopic and electrochemical characterization of nickel(II) and cobalt(II) complexes with new N_2S_2 ligands, ethyl- and benzyl-*N,N'*-alkyl-bis(2-amino-1-ciclopentencarbodithioate). *Ciencia e Ingeniería*; Vol. 31, N° 3, pp 159–168.
- Cuevas G, Cortés F, 2003. Introducción a la Química Computacional. México, Fondo de Cultura Económica, pp. 88–91.
- Doucet H, Roger J, Pozgan F, 2010. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroaromatics Bearing Unprotected Hydroxyalkyl Functions using Aryl Bromides. *Advanced Synthesis & Catalysis*; Vol. 352, pp. 696–710.
- Drago RS, 1966. *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Chemistry Textbook Series, New York.
- Drago RS, 1977. *Physical Methods in Chemistry*, WB Saunders Company, Philadelphia, PA.
- Driver MS, Hartwig FJ, 1996. A second-generation catalyst for aryl halide amination: Mixed secondary amines from aryl halides and primary amines catalyzed by (DPPF)PdCl₂. *Journal of the American Chemical Society*; Vol. 118, N° 30, pp. 7217–7218.
- Johnstone RAW, 1972. *Mass spectrometry for organic chemists*, Cambridge University Press, New York.
- Lever ABP, 1984. *Inorganic electronic spectroscopy* (second edition), Elsevier Science Publishers, New York.
- Mauger C, Buisine O, Caravieilhés S, Mignani G, 2005. Successful application of microstructured continuous reactor in the palladium catalysed aromatic amination. *Journal of Organometallic Chemistry*; Vol. 690, pp. 3627–3629.
- Misal L, 2008. Síntesis vía microondas del prolígando bidentado ácido *N*-bencil-2-amino-1-ciclopenteneditiocarboxílico y estudio de su química de coordinación frente a: cobalto(II), níquel(II), cobre(II), y paladio(II) [Tesis de Licenciatura], Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Mérida,
- Morales-Morales D, Avila-Sorrososa A, Estudiante-Negrete F, Hernández-Ortega S, Toscano RA, 2010. Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reactions catalyzed by a pseudo-pincer Pd(II) compound. *Inorganica Chimica Acta*; Vol. 363, N° 6, pp. 1262–1268.
- Nag K, Joardar DS, 1975. Metal complexes of sulfur-nitrogen chelating agents, I, 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid complexes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II), *Inorganic Chimica Acta*; 14: pp. 133–141.
- Nag K, Joardar DS, 1976. Metal complexes of sulfur-nitrogen chelating agents, V. 2-N-Ethylaminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid complexes of Ni(II), Pd(II), Pt(II), Co(II), Co(III), and Cu(I). *Canadian Journal of Chemistry*; Vol. 54, pp. 2827–2831.
- Nakamoto K, 1997. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5 ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
- Navarro M, 1998. Derivados metálicos de la cloroquina con acción antimalárica, *Boletín de la Dirección de Malariología y Saneamiento Ambiental*; Vol. 2, No XXXVIII, pp. 97–100.
- Oro L, Sola E, 2000. *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, CYTED, Zaragoza.
- Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, 2001. *Introduction to spectroscopy*. 3 ed., Brooks/Cole-Thomson Learning, New York.
- Roberge DM, Hölderich WF, 2000. Catalytic and non-catalytic formation of 4,4'-dimethylbiphenyl using *p*-chlorotoluene. *Applied Catalysis A*; Vol. 194–195, pp. 341–347.
- Robles-Dutenhefner PA, Speziali MG, Sousa EM, dos Santos EN, Gusevskaya E.V, 2005. Selective hydrogenation of myrcene catalyzed by sol-gel Pd/SiO₂, *Applied Catalysis A. General*; Vol. 295, pp. 52–58.
- Rodgers GE, 1999. *Introduction to coordination solid state, and descriptive inorganic chemistry*, McGraw-Hill company Inc., Dubuque, Iowa.
- Sheffield Chemputer: <http://winter.group.shef.ac.uk/chemputer/>.
- Silverstein RM, Webster FX, 1998. *Spectrometric identification of organic compounds*, 6° ed., Wiley, New York.
- Tolman CA, 1972. The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*; Vol. 1, N° 3, pp. 337–353.
- Tsuiji J. *Palladium Reagents and Catalysts*. John Wiley & Sons, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England.
- Wavefunction Spartan '10. ©Wavefunction Inc., Irvine CA, 2010.
- Wolfe JP, Buchwald SL, 2002. Palladium-catalyzed amination of aryl halides and aryl triflates: *N*-hexyl-2-methyl-4-methoxyaniline and *N*-methyl-*N*-(4-chlorophenyl) aniline. *Organic Syntheses*; Vol. 78, pp. 23–30.

Recibido: 15 de enero de 2012

Revisado: 20 de marzo de 2012