

Lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"(Pd(SC₆F₅)₂)_n COMO PRECURSOR SINTETICO DE ESPECIES POTENCIALMENTE CATALITICAS"

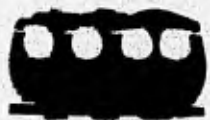
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

RAUL OSWALDO CAMBA ACOSTA



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

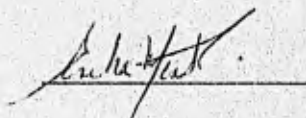
JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE:	PROF. RAFAEL MORENO ESPARZA
VOCAL:	PROF. PLINIO JESÚS SOSA FERNANDEZ
SECRETARIO:	PROF. ERIKA MARTIN ARRIETA
1 ^{ER} SUPLENTE:	PROF. ARMANDO MARÍN BECERRA
2 ^{DO} SUPLENTE:	PROF. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA DIVISIÓN DE
ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA
UNAM.

ASESORA: Dra. ERIKA MARTIN ARRIETA



SUSTENTANTE: RAÚL OSWALDO CAMBA ACOSTA



A mis padres.

Por supuesto también a Tobias y Daniel.

El más especial agradecimiento a Erika.

Obviamente a Karina y Alexander

Y a todos mis amigos y amigas, a todas esas personas que siempre están.

Gracias. |

Abreviaturas utilizadas en el texto

Å = Angstroms	Hz = Hertz
AcO = acetato	i-Pr = isopropil
Ar = aril	I.R. = infrarrojo
Bu = butil	J = constante de acoplamiento
CBCA = ácido ciclobutanocarboxílico	m/z = relación masa-carga
cod = ciclooctadieno	Me = metil
Cp = ciclopentadienilo	Mes = mesitil
CPCA = ácido ciclopropanocarboxílico	v = alargamiento
δ = desplazamiento químico	P-P = fosfina bidentada
DIARS = 1,2-bis(dimetilarsino)benzeno	ppm = partes por millón
difos = fosfina bidentada	Pr = propil
dppe = 1,2-bis-difenilfosfinaetano	R = alquil o aril
dppm = bisdifenilfosfinametano	RMN = Resonancia magnética nuclear
dppp = 1,3-bis-difenilfosfinapropano	TfO = triflato
Et = etil	THF = tetrahidrofuranó
Φ, Ph = fenil	TMS = tetrametilsilano
FAB* = <i>fast atom bombardment</i> (bombardeo con átomos rápidos)	TsO = tosilato
G = grupo electroattractor	X = halógeno (Cl, Br, I)

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
¿POR QUÉ EL POLÍMERO CON PUENTES TIOLATO?.....	1
¿POR QUÉ PALADIO?.....	3
¿Y LAS FOSFINAS?.....	4
DISTRIBUCIÓN DEL TRABAJO.....	4
ANTECEDENTES.....	6
I) POLÍMEROS CON PUENTES TIOLATO.....	6
I.a.) Estructura de los polímeros.....	8
I.b.) Conformación de los puentes metal-tiolato.....	10
I.c.) Reactividad.....	12
II) COMPLEJOS METAL-FOSFINA.....	16
II.a.) Complejos metal-difosfina.....	17
II.a.1) DPPM como ligante.....	18
II.a.2) DPPE y DPPP como ligantes.....	22
II.b.) Complejos metal-fosfina en catalisis.....	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
I) ANÁLISIS ELEMENTAL.....	32
II) ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	33
III) RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	39
III.a.) RMN ¹ H.....	39
III.b.) RMN ¹⁹ F.....	52
III.c.) RMN ³¹ P.....	62
IV) ESPECTROSCOPIA DE MASAS (FAB ⁺) DE [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppm] ₂	68

V) ESTRUCTURAS DE [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppe] Y [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppp] DETERMINADAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	72
<i>V.a)</i> [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	72
<i>V.b)</i> [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppp]	80
CONCLUSIONES.....	87
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	89
I.-REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN.....	89
II.-SÍNTESIS DEL POLÍMERO [Pd(SC ₆ F ₅) ₂] _n	91
III.-SÍNTESIS DE [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppm] ₂	92
IV.-SÍNTESIS DE [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	93
V.-SÍNTESIS DE [Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppp]	94

INTRODUCCIÓN

El trabajo que esta tesis representa ha sido llevado a cabo en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, de la UNAM, y contribuye en una pequeña parte al estudio de la química de compuestos fluoroazufrados con metales nobles que se realiza desde hace varios años en esta Facultad. Los compuestos de este tipo han presentado en muchas ocasiones propiedades interesantes, por lo que su estudio y caracterización se han convertido en una de las áreas de trabajo más explotadas en el Departamento de Química Inorgánica. Así, y como parte de esta línea de investigación, en este trabajo se presenta la síntesis a partir del polímero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, de los complejos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P-P})]$ $\{(\text{P-P}) = \text{dppe}, \text{dppp}\}$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppm})_2]$. Los motivos que condujeron a la síntesis y estudio estructural de estos sistemas son por un lado, la actividad catalítica que potencialmente pueden presentar, sugerida por el conocimiento de varios sistemas químicamente similares, y por otro, el uso del polímero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, un material comúnmente considerado de poca utilidad.

¿Por qué el polímero con puentes tiolato?

La química de los complejos metal-tiolato (M-SR) está caracterizada por la tendencia de los grupos tiolato coordinados a formar unidades poliméricas^{1,2,3}. Esto se debe a que un par de electrones libres en un átomo de azufre de un tiolato coordinado, puede ser donado a un segundo centro metálico, de tal manera que el átomo de azufre actúa como puente entre los 2 metales. Repeticiones de este proceso de donación dan lugar frecuentemente a la formación de polímeros. Este proceso de polimerización ocurre con facilidad, y los polímeros formados son generalmente materiales de alto peso molecular e insolubles, lo cual los hace sistemas poco

¹ Stephan, D. Nadasi, T. *Coord. Chem. Rev.* 147, p.147 (1996)

² Blower, P. Dilworth, J. *Coord. Chem. Rev.* 76 p.121 (1987)

³ Dance, I. *Polyhedron* 5, 1037 (1985)

idóneos para catálisis homogénea, en comparación con complejos monoméricos solubles. Los polímeros a los que se hace mención se obtienen con facilidad en el laboratorio, a veces más de la decada, siendo subproductos de reacción. Así, surge la necesidad de proponer métodos por los cuales sea posible transformar estos polímeros en algún compuesto de mayor utilidad. Es por eso que en este trabajo se propone la obtención de monómeros, a partir de un polímero de paladio. Este polímero, $[Pd(SC_6F_5)_2]_n$, ha sido obtenido por diversos métodos en nuestro grupo de trabajo. Se conoce también que este tipo de polímeros pueden reaccionar con ligantes como fosfinas, arsinas y algunas aminas^{1,5,6}, para dar lugar a especies de menor nuclearidad. La selección adecuada de estos ligantes permite obtener monómeros o dímeros con características electrónicas y estéricas, similares a sistemas comúnmente empleados en procesos catalíticos. Así, este trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de complejos de paladio, provenientes de la reacción del polímero $[Pd(SC_6F_5)_2]_n$ con 3 diferentes fosfinas bidentadas.

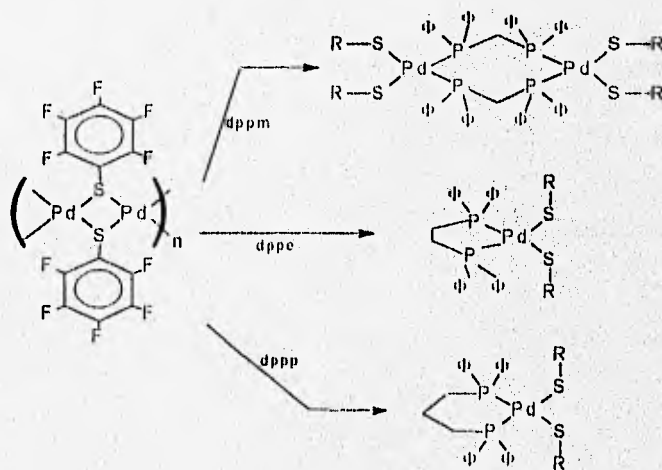


Figura 1.- Síntesis Efectuada. $R=C_6F_5$

¹ Beck, W. Stetter, K. Tadros, S. Schwarzhaupis, K. *Chem. Ber* 100, p.3944 (1967)

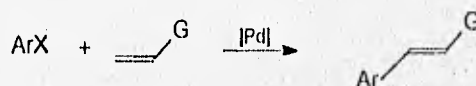
⁵ Nyholm, R. Skinner, J. Stiddard, M. *J. Chem. Soc. (A)* p.170 (1968)

⁶ Boschi, T. Cruciani, B. Toniolo, L. Belluco, U. *Inorg. Chem.* 9, p. 532 (1970)

¿Por qué paladio?

El paladio es un metal muy importante porque se presenta en un gran número de compuestos con actividad catalítica. Recientemente se encuentran reportados en la literatura múltiples e importantes casos de utilización de complejos de paladio en catálisis. En particular, en el campo de la catálisis homogénea, los compuestos de paladio son frecuentemente empleados en reacciones de: carbometoxilación, isomerización alílica, acoplamiento areno-areno, sustitución aromática, carboncohxilación, oxidación, isomerización y polimerización de alquenos, hidrogenación, decarbonilación, sulfonación, transesterificación, nitrocarbonilación, hidrocianación y varias más^{7,8}.

Por ejemplo, el paladio cataliza reacciones de arilación de olefinas, amidas y silanos vinílicos que contengan grupos electroattractores (G)⁹:



También los compuestos de paladio son importantes en síntesis orgánicas asimétricas. El avance en esta área es muy importante en los últimos años. Se conocen diversos compuestos de paladio que catalizan reacciones de alquilación asimétrica con alilos¹⁰, más eficientemente que otros sistemas con diferentes metales de transición.

⁷ Parshall, G. Incl. S. *Homogeneous Catalysis* John Wiley & sons, NY (1992)

⁸ Eischenbroich, C. Salzer, C. *Organometallics* VCH, Weinheim, (1992)

⁹ Larical, M. Anderson, C. Hallberg, A. *Tetrahedron* 50, p.285 (1994)

¹⁰ Trost, B. Van Vrauken, D. *Chem. Rev.* 96, p.395 (1996)

¿Y las fosfinas?

Finalmente tenemos a las fosfinas, que han probado ser los ligantes más útiles en múltiples catalizadores de gran efectividad y selectividad. Los catalizadores metal-fosfina se han utilizado en reacciones de hidrogenación, carbonilación, alquilación, descarboxilación, hidratación, arilación, hidrocarboxilación, y muchas otras¹¹. De hecho, las fosfinas están entre los ligantes más importantes para la síntesis de compuestos para catálisis homogénea.

En particular con fosfinas bidentadas se ha logrado obtener una impresionante variedad de compuestos, con aplicaciones en diversas áreas. La investigación sobre compuestos metal-difosfina es un área de la química que ha tenido gran desarrollo en los últimos 20 años. En el siguiente capítulo citamos algunos ejemplos para dar muestra de esto.

Distribución del trabajo.

1) *Antecedentes.* En una primera sección se discute sobre polímeros con puentes tiolato. Se hace énfasis en la estructura, síntesis y reactividad que presentan. En la segunda sección se revisan los complejos metal-fosfina, resaltando especialmente aquéllos con los ligantes dppm, dppe y dppp. Finalmente se presenta una pequeña revisión sobre la catálisis con este tipo de compuestos.

2) *Resultados.* Aquí se presentan todos los resultados que permitieron la caracterización de los 3 complejos obtenidos. Se analizan con detalle, y en este orden: análisis elemental, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear (¹H, ³¹P y ¹⁹F), para los 3 complejos obtenidos. Después se discuten los resultados

¹¹ Pignolet, L. Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes Plenum Press, NY (1983)

obtenidos en espectroscopia de masas para el complejo con dppm, lo cual permitió asignarle una estructura dimérica. Finalmente se presentan las estructuras de rayos X para los complejos con dppe y dppp y se comparan con estructuras de sistemas análogos.

3) *Conclusiones.* Se analiza en qué medida se cumplieron los objetivos de este trabajo, puntualizando las conclusiones más destacadas.

4) *Desarrollo Experimental.* En este capítulo se describen los métodos de síntesis y purificación utilizados, así como los equipos utilizados para la caracterización.

Por último, cabe señalar que la bibliografía se presenta en cada capítulo como pie de página, pretendiendo que esto facilite la lectura de este trabajo.

ANTECEDENTES

Para entender claramente el por qué se decidió sintetizar los complejos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2\text{L}]_n$ ($\text{L} = \text{dppe}$, dppp ; $n=1$, y $\text{L} = \text{dppm}$; $n=2$) a partir del polímero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2]_n$, es importante revisar los conocimientos que existen en esta área de la química. Así, en una primera sección son revisadas las características generales de estructura y reactividad que presentan los polímeros con puentes tiolato, y específicamente se pretende clarificar también, la reactividad de los grupos tiolato cuando se encuentran en sistemas con metales de transición de la familia VIII. Posteriormente, en una segunda sección, se revisan las características químicas que poseen en general los complejos metal-fosfina, considerando con especial atención las difosfinas dppm , dppe y dppp . Finalmente se estudian brevemente las características de los complejos metal-fosfina como sistemas catalíticos. Estos antecedentes mostrarán que ésta es un área viva de la química, en la que abundan los conocimientos, pero también las interrogantes y necesidades, y entre ellas la de caracterizar adecuadamente nuevos sistemas con potencial utilidad catalítica.

I) Polímeros con puentes tiolato

Como se menciona en la introducción, una característica común de los complejos metálicos que tienen un grupo tiolato (SR) coordinado, es su tendencia a formar unidades poliméricas^{1,2,3}. En este tipo de sistemas, cuando son monometálicos, el átomo de azufre posee pares de electrones solitarios, que puede utilizar para unirse a un segundo ion metálico, con la subsecuente formación de un puente entre los 2 centros metálicos.

¹ Nyholm, R. Skinner, J. Stiddard, M. *J.Chem. Soc. (A)* p. 38 (1968)

² Rauchfuss, T. Shing Shu, J. Roundhill, M. *Inorg. Chem.* 15, p. 2196 (1976)

³ Dance, I. *Polyhedron*, 5, p. 1037 (1986)

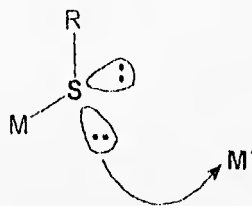


Figura 1.1- Interacción de un tiolato terminal en un complejo de transición con un segundo centro metálico.

Las sustituciones de un ligante por un tiolato coordinado terminal, dan origen a la formación de compuestos homometálicos de alta nuclearidad¹ y la repetición de este proceso de formación de puentes da lugar a un polímero de cadena larga².

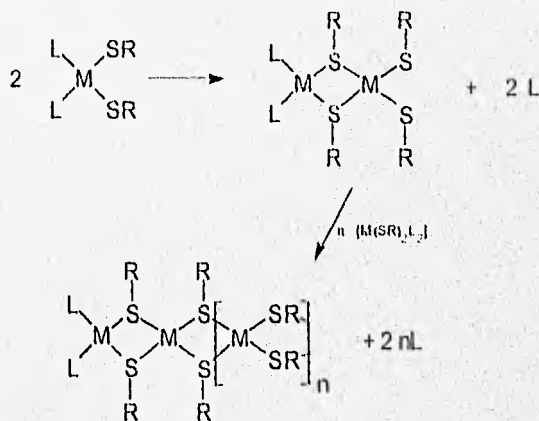


Figura 1.2.- Proceso de polimerización de complejos $[M(SR)_2L_2]$

Este tipo de reacción de polimerización ocurre principalmente cuando se mezclan iones metálicos y grupos tiolato en medios próticos¹. De hecho, cuando los haluros de los metales de la familia del níquel son tratados con tioles, se forman los

¹ Roundhill, M. *Inorg. Chem.* 19, p.557. (1980)

polímeros con un buen rendimiento. Estos materiales son térmicamente estables y han sido considerados previamente como compuestos poco reactivos y de escasa utilidad sintética².

El proceso de polimerización depende de la capacidad de los grupos SR para formar puentes entre dos metales; de la naturaleza del átomo metálico y de los coligantes presentes en el compuesto de coordinación, como se discutirá posteriormente.

Ia.1) Estructura de los polímeros

Los compuestos tetracoordinados de la familia del níquel son de estructura fácilmente predecible. Se espera que tengan geometría tetraédrica o enadrada, en el caso del níquel o bien sólo cuadrado plano, en el caso de paladio y platino. Lo que se ha encontrado con los polímeros $[M(SR)_2]_n$ (M=Ni, Pd, Pt) es que son en general insolubles en la mayoría de los disolventes comunes y presentan altos puntos de fusión; por lo que se han propuesto estructuras lineales de alta nuclearidad para este tipo de sistemas. Por otro lado estos compuestos son diamagnéticos³, lo que es indicativo de una geometría cuadrada en el átomo metálico.

Con el mismo tipo de evidencias Jensen⁴ propuso una estructura cuadrado plana para polímeros lineales de níquel, paladio o platino con triolatos, la cual sorpresivamente hasta la fecha no ha sido confirmada por medio de difracción de rayos X⁵. Sin embargo es aceptada, dado que esta es la geometría más común para estos metales en el estado de oxidación II. No se han propuesto compuestos poliméricos de esta familia con geometría tetraédrica.

² Beck, W. Stetter, K. Tadros, S. Schwarzeln, K. *Chem. Ber.* 100 p. 3944. (1967)

⁴ Jensen, K.A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 252 p. 227 (1944)

Mann y Purdie ⁷ sintetizaron los compuestos polinucleares $[Pd(SR)_2]_n$ (R = Et, Pr, Bu), a partir de tetracloropaladato de amonio y el tiol correspondiente en cloroformo. Dadas las características de los compuestos obtenidos, sugieren una estructura polimérica lineal para ellos. De hecho, es esta estructura la que más comúnmente se ha propuesto para los polímeros de fórmula $[M(SR)_2]_n$ (M= Ni, Pd, Pt), de los cuales se conocen numerosos ejemplos.⁸

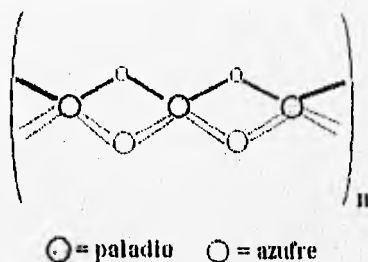


Figura 1.3.-Estructura de polímeros lineales $[Pd(SR)]_n$

Hayter y Humiec⁹ prepararon compuestos similares del tipo $[Pd(SR)_2]_n$, (R=Et,Pr, i-Pr y Φ). Los derivados con etil y fenil resultaron ser también polímeros lineales de alto peso molecular, pero cuando R = Pr encontraron que n=6, sin poder proponer una estructura. Sin embargo más tarde, Woodward, et. al.¹⁰ estudian cristalográficamente el compuesto $[Ni(SEt_2)]_6$, que presenta una estructura de corona:

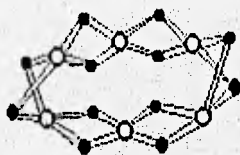


Figura 1.4.- Estructura de corona de $[Ni(SEt_2)]_6$ = Ni = SEt₂

⁷ Mann, F. Purdie, D. *J. Chem. Soc.* p. 1549 (1935)

⁸ Roundhill, M. *Comprehensive Coord. Chem* 5, Pergamon Press, Oxford p. 351 (1982)

⁹ Hayter, R. Humiec, F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, p.87 (1964)

¹⁰ Woodward, P. Dahl, F. Abel, E. Crosse, B. *J. Am. Chem. Soc.* 87, p. 5251 (1965)

Posteriormente estructuras cristalinas similares se han determinado para los compuestos $[M(SR)_2]_n$ ($R = CH_2CH_2OH$ $M = Ni, Pd^{11}$; $R = Pr$ $M = Pd^{12}$).

Otra estructura interesante es la del octámero de paladio $[[Pd(\mu-SC_6F_5)(\mu-dppm)Pd](\mu-SC_6F_5)]_4$, que presenta tanto puentes tiolato como puentes difosfina. En esta estructura altamente simétrica existen 8 puentes tiolato¹³.

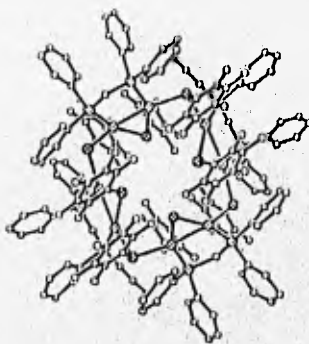


Figura 1.5.- Octámero de paladio con puentes $\mu-SC_6F_5$.

1.a.2) Conformación de los puentes metal-tiolato.

Pueden ser varias las conformaciones de los puentes metal tiolato. Se ha propuesto una conformación plana en los puentes metal-tiolato $(\mu-SR)_2$, argumentando que las interacciones intramoleculares 1,3 de no enlace son responsables en alguna medida. Una orientación *anti* de los tiolatos *sustituyentes* permite normalmente la planaridad, mientras que el isómero *syn* podría estar ligeramente doblado, como consecuencia de las interacciones estéricas a través del sistema puenteante¹⁴.

¹¹ Gould, R. Harding, M. *J. Chem. Soc. A*, p. 875 (1970)

¹² Kunchur, N. *Acta Cryst. B24*, p. 1623 (1968)

¹³ Uson, R. Fornes, J. Falvello, M. Uson, M. Uson, I. Herrero, S. *Inorg. Chem.* 32 p. 1066 (1993)

¹⁴ Blower, P. Dilworth, J. *Coord. Chem. Rev.* 76, p. 121 (1987)

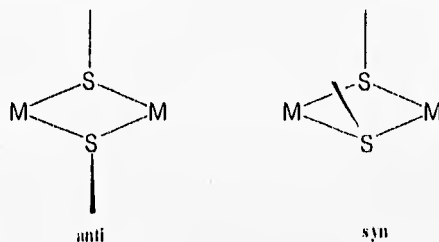


Figura 1.6.- Conformaciones planas para puentes μ -SR₂

Sin embargo generalmente se presentan estructuras con conformaciones dobladas, de mariposa. Estas conformaciones angulares se explican por la hibridación sp^3 del azufre. De hecho este tipo de estructuras son más comunes para metales de la familia del níquel. Las conformaciones posibles en este caso, son la *anti*, la *syn-exo* y la *syn-endo*³. Estos dos últimos isómeros se interconvierten entre sí por movimientos conformacionales del metalociclo, a diferencia de las interconversiones *anti-syn*, que se han explicado por inversión piramidal del átomo de azufre.

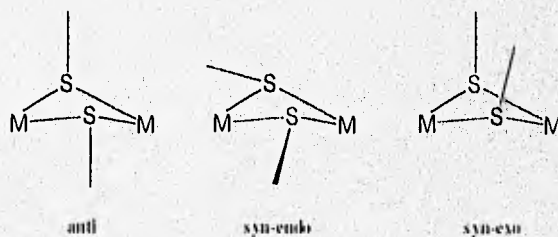


Figura 1.7.- Conformaciones no planas para μ -SR₂

1.b) Reactividad

Como se mencionó anteriormente, Mann y Purdie⁹ fueron los primeros en reportar polímeros del tipo $[Pd(SR)]_n$, a partir de tetracloropaldato de amonio y el tiol correspondiente en cloroformo. También se conocen copolímeros que contienen puentes tiolato y puentes cloro alternados. Tal es el caso reportado por Boschi, *et al.*¹⁵:

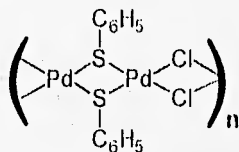


Figura 1.8.- Estructura del copolímero $[Pd_2Cl_2(SC_6H_5)_2]_n$

Este polímero muestra reacciones, que permiten establecer que la reactividad de los puentes cloro es mayor que la de los puentes tiolato. Esto se concluye porque al hacer reaccionar el polímero con piridina en exceso, trifenilfosfina, trifenilarsina, etilendiamina o un halógeno, se obtiene el dímero correspondiente con puentes tiolato, lo que indica que la reacción se lleva a cabo con ruptura de los puentes cloro. Al utilizar un exceso de algunos ligantes como trietilfosfina, trifenilfosfina, o difosfinas fue posible observar también la ruptura de los puentes tiolato.

¹⁵ Boschi, T. Crociani, B. Toniolo, L. Belluco, *V. Inorg. Chem.* 9, p. 532 (1970)

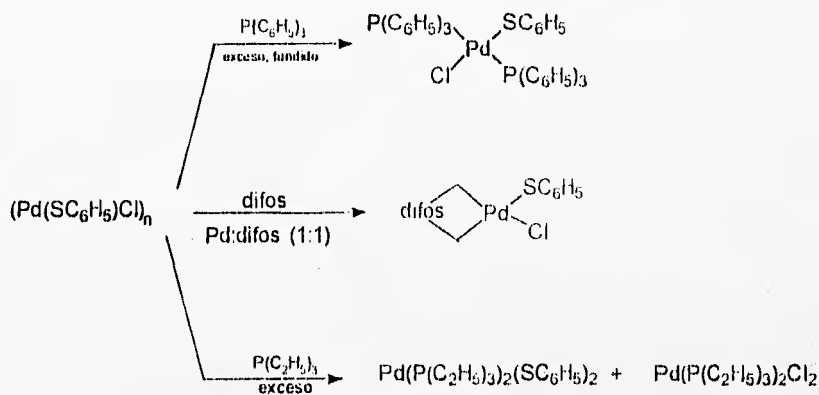


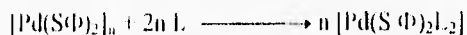
Figura 1.9.- Algunas reacciones de $[\text{Pd Cl (SC}_6\text{H}_5\text{)}]_n$.

Cuando el grupo R del tiolato es muy electroatrayente, la tendencia a polimerizar se reduce, ya que se ve disminuida la capacidad nucleofílica del azufre. Por ejemplo, cuando se han empleado tiolatos fluorados se han aislado sistemas monoméricos de platino del tipo $[\text{Pt(SEt}_2\text{)}_2(\text{SR})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), sin embargo cuando $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ se obtuvo el compuesto polimérico $[\text{Pt(SC}_6\text{H}_4\text{F)}]_n$ ¹⁶.

De la misma manera es posible obtener el monómero $[\text{Re(CO)}_5\text{SC}_6\text{F}_5]$, porque el efecto inductivo de los átomos de flúor en el pentafluorotiofenolato disminuye la nucleofilia del azufre, mientras que al utilizar el ligante no fluorado se obtiene el dímero $[\text{Re(CO)}_4\text{SC}_6\text{H}_5]_2$, ó bien el trímero $[\text{Re(CO)}_3\text{SC}_6\text{H}_5]_3$ ⁴.

Existen otros ejemplos que ilustran la influencia del sustituyente en el tiolato, en complejos metálicos. Cuando un fenilo, es utilizado como sustituyente en el tiolato, la ruptura de los puentes se realiza más fácilmente que cuando se tiene un grupo alquilo, lo que explica por qué se llevan a cabo las siguientes reacciones²:

¹⁶ Cruz-Garriz, D. Manin, E. Torrens, H. Mayoh, K. Smith. A. *Trans. Met. Chem.* 16, p.236 (1991)



(L = $\text{PMe}_2\Phi$, DIARS)

Así, una forma de evitar la polimerización de compuestos metal-tiolato es el uso de tiolatos con sustituyentes electronegativos, sin embargo en el caso del paladio, incluso con el ligante SC_6F_5 se obtienen casi inevitablemente los sistemas poliméricos. Estos sistemas en que los grupos aromáticos están perfluorados se conocen también con anterioridad, como en el caso de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, que fue obtenido en 1967 por Beck, et. al.³ al hacer reaccionar nitrato de paladio (II) con pentafluorotiofenolato de sodio en disolución acuosa.

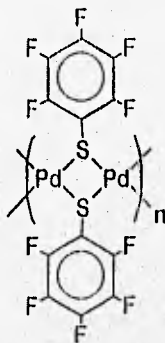


Figura 1.10.-poli- μ -(pentafluorotiofenolato) paladio (II)

Casi simultáneamente Nyholm y Skinner también aislan este polímero, al mezclar acetato de paladio (II) y pentafluorotiofenol en benceno¹. El polímero obtenido resultó ser estable al aire, e insoluble en todos los disolventes comunes. Además resultó ser inerte frente a diversos reactivos. Sin embargo se observó que reacciona con trifenilfosfina en etanol, dando lugar al monómero naranja $[\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$. Al efectuar la misma reacción a temperaturas más altas (80°C) se forma el dímero correspondiente, de color rojo.

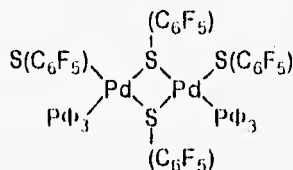


Figura 1.11.- $[Pd(Ph_3P)_2(SC_6F_5)_2]_2$ (Aquí se presenta la forma cis, pero todos los isómeros se conocen)

Utilizando el polímero análogo de platino fue posible obtener un monómero amarillo, $[Pt(PPh_3)_2(SC_6F_5)_2]$, al llevar a cabo la reacción con trifenilfosfina⁵. El monómero se puede sintetizar alternativamente mediante la reacción de $[M(PPh_3)_2X_2]$ con el tiofenolato de sodio correspondiente.

Rauchfuss, *et al.*² reportan reacciones similares de ruptura, para polímeros de fórmula $[M(S\Phi)_2]_n$ y $[M(SCH_2CH_2S)]_n$, donde M = Ni, Pd o Pt. Los ligantes utilizados para efectuar la ruptura fueron: L = $PMe_3\Phi$ y (L-L) = dppe y DIARS; que permitieron obtener monómeros del tipo $[M(S\Phi)_2L_2]$ o $[M(SCH_2CH_2S)L_2]$ y $[M(S\Phi)_2(L-L)]$ o $[M(SCH_2CH_2S)(L-L)]$ respectivamente.

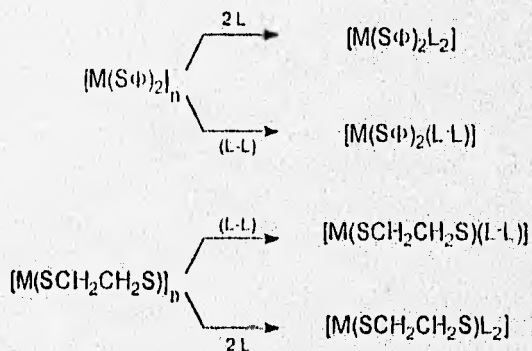


Figura 1.12.- Reacciones de $[M(S\Phi)_2]_n$ y $[M(SCH_2CH_2S)]_n$ con $PMe_3\Phi$ (L) y dppe o DIARS (L-L). M = Ni, Pd o Pt

En este trabajo se observó que el platino es el metal de esta familia que más fácilmente forma monómeros. Los tiempos de reacción reportados por Rauchfuss, *et al.* siguen la secuencia: Pt > Pd > Ni. Esta tendencia de reactividad se conserva generalmente¹⁷. De manera inversa, y como es lógico, la facilidad de formación de polímeros con puentes tiolato sigue la secuencia Ni > Pd > Pt.

De los trabajos discutidos anteriormente es posible identificar con claridad que los coligantes que permiten la estabilización de especies de baja nuclearidad, ya sean monómeros o dímeros, son aquéllos que son muy coordinantes, ya que difícilmente pueden ser desplazados en una reacción de polimerización. En este grupo de coligantes se encuentran las fosfinas, dado que sus propiedades σ donadoras y π ceptoras les permiten formar enlaces especialmente fuertes con metales de transición.

II.-Complejos Metal-Fosfina

Los complejos metal-fosfina que tienen aplicaciones hoy en día son aquéllos que contienen fosfinas terciarias. Estas fosfinas fueron descubiertas alrededor de la mitad del siglo pasado, y su capacidad para formar complejos con sales de metales pesados fue notada de inmediato. A pesar de eso, las primeras aplicaciones de estos complejos no vinieron sino hasta unos 100 años después, teniendo auge en el área de la catálisis homogénea.

La preparación de las fosfinas terciarias es compleja, y no está exenta de riesgos, los cuales incluyen explosiones. Sin embargo, a fines del siglo pasado se sintetizó la primera fosfina aromática, cuando Michaelis hizo pasar vapores de benceno y PCl_3

¹⁷ Chatt, J. Mann, *F. J. Chem. Soc.* p. 1949 (1938)

a través de un tubo de porcelana al rojo vivo obteniendo PdCl_2 . A partir de este compuesto logró obtener Pd_4 ¹⁸.



Esta fosfina estaba destinada, unos 75 años más tarde, a convertirse en una de las más importantes en el desarrollo de catalizadores homogéneos metal-fosfina. La ventaja crucial que representó la síntesis de fosfinas aromáticas es el hecho de que son mucho más manejables que las fosfinas alifáticas.

Algunos compuestos de Pt(II) , tales como *cis* y *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$, fueron aislados inmediatamente después de la síntesis de las fosfinas terciarias alifáticas. Compuestos similares de Pd(II) fueron obtenidos también, pero en aquel entonces no generaron demasiado interés.

II.a) Complejos metal-difosfina

Entre los múltiples tipos de complejos metal-fosfina están aquellos en que la fosfina es bidentada. Estos son de nuestro mayor interés, puesto que corresponden a la clase de compuestos que en este trabajo se estudian. En particular nos interesan los complejos con *dppm*, *dppe* y *dppp* como ligantes.

¹⁸ Michaelis, A. *Rec. A. Ber.* 15 p.801 (1882).

II.a.1) DPPM como ligante.

Este ligante se distingue claramente en sus tendencias de enlace de dppe y dppp. Al tener un solo metileno, daría lugar a anillos de tan solo 4 miembros al enlazarse mediante los dos fósforos a un solo centro metálico, mientras que dppe y dppp formarían anillos de 5 y 6 miembros, respectivamente, que, de entrada, se conoce son más estables. Así cuando dppm actúa como ligante, generalmente se coordina como puente entre dos centros metálicos distintos, o bien como ligante monodentado, aunque se conocen algunos casos en que forma anillos^{19, 20}. En los siguientes párrafos se presentan ejemplos de estos comportamientos, pero existen revisiones bibliográficas completas sobre los complejos metálicos de este ligante^{21, 22, 24}.

Un método conveniente para preparar complejos heterometálicos comprende la reacción de un complejo mononuclear que contenga un ligante dppm coordinado de forma monodentada, frente a un segundo centro metálico^{24, 25, 26}. Así, Braunstein, *et al.*²⁴ reportan la síntesis de compuestos con puentes difosfina entre 2 centros metálicos distintos. Primero se sintetiza el complejo con dppm, obteniéndose un compuesto en que la dppm se enlaza al manganeso sólo mediante uno de los fósforos y un dínoro en que la dppm forma un puente entre ambos centros metálicos:

¹⁹ Usón, R. Forniés, J. Espinet, P. Navarro, R. Fortuño, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.2077. (1987)

²⁰ Fallis, K. Xu, C. Anderson, G. *Organometallics* 12, p. 2243 (1993)

²¹ Puddephatt, R. Manojlovic-Muir, I. Aluri, K. *Polyhedron* 9 p. 2767 (1990)

²² Chaudret, B. Belavaux, B. Pailhane, R. *Coord. Chem. Rev.* 86, p.191 (1988)

²³ Anderson, G.K. *Adv. Organometallic Chem.* 35, p. 1 (1993)

²⁴ Braunstein, P. Knorr, M. Strampfer, Y. Bayoul, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 1533 (1994)

²⁵ Langrick, C. Pringle, P. Shaw, B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.1015 (1985)

²⁶ Langrick, C.R. Mc. Ewan, D.M. Pringle, P.G. Shaw, B.L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.2121 (1985)

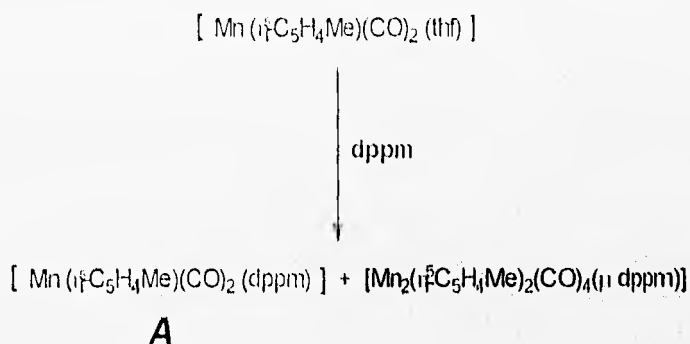


Figura 2.1.- Ejemplo de complejo con dppm como ligante monodentado [4]

Entonces, aprovechando que uno de los átomos de fósforo en la dppm tiene todavía un par electrónico libre, se hace reaccionar el compuesto A con un segundo centro metálico:

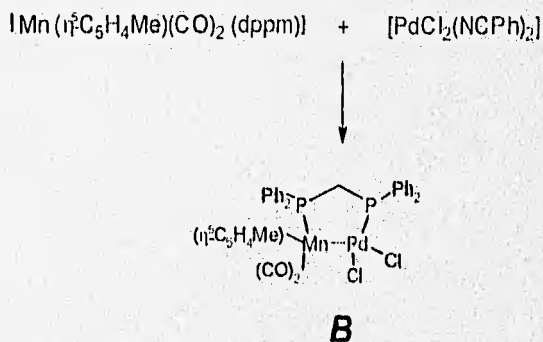


Figura 2.2.- Estructura con dppm puenteante y enlace metal-metal.

Y aquí observamos un puente dppm entre 2 diferentes metales. Cabe señalar que en el compuesto B existe una interacción metal-metal, debida a que el átomo de manganeso es capaz de donar densidad electrónica de sus orbitales T_{2g} llenos hacia orbitales vacíos en el átomo de paladio. Esta interacción se comprueba tanto

espectroscópicamente, como por el color del complejo (tiene un color verde oscuro, típico de estas interacciones).

Fallis, *et al.*,²⁰ presentan un interesante ejemplo, obteniendo un complejo con dos tipos de ligante dppm, quelatantes y no quelatantes; que obtienen al hacer reaccionar $[PtClR(cod)]$ ($R = Me, Et, \Phi$) o $[PtBr(Mes)(cod)]$ con 2 mol de dppm, seguido de tratamiento con NH_4PF_6 o $TlPF_6$:

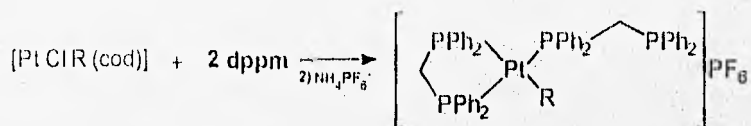


Figura 2.3.- Compuesto con un dppm puenteante y otro quelatante.

Pero si se utiliza una sola mol de dppm se obtiene el compuesto simétrico con puentes dppm: $[Pt_2R_2(\mu-Cl)(\mu-dppm)_2]PF_6$. Esta reacción funciona de igual manera si el metal es paladio en lugar de platino.

Braunstein, *et al.*²⁷ presentan otro ejemplo en el que el dppm actúa como ligante puente y quelatante en la misma molécula:

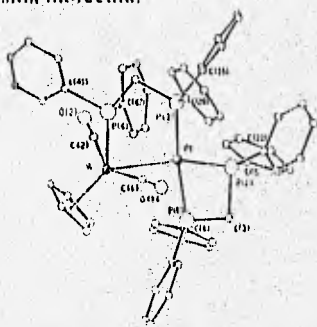


Figura 2.4.-Estructura de $[(\eta^1\text{-dppm})Pt(\mu\text{-dppm})W(CO)_3Cp]^+$

²⁷ Braunstein, P. Meric de Bellefon, C. Benoit, C. Ries, *M. Inorg. Chem.* 32 p. 1638 (1993)

Los dímeros $[\text{Pd}_2 \text{X}_2 \text{Me}_2 (\mu\text{-dppm})_2]$ han sido obtenidos también, al adicionar bromo o yoduro de metilo al complejo $[\text{Pd}_2 \text{X}_2 (\mu\text{-dppm})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)²⁸. En este compuesto la dppm actúa como puente entre los dos centros metálicos.

Los complejos con dppm $[\text{Pd}_2 \text{X}_2 (\text{dppm})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) fueron sintetizados por Pringle²⁹. Estos complejos presentan toda una gama de reacciones, que proceden sin ruptura de los puentes dppm³⁰. Sin embargo existen casos reportados en los que se propone la ruptura de los puentes. En particular, y de gran interés para este trabajo, se encuentra que Hunt y Balch³¹, proponen la existencia del monómero $[\text{Pd}(\text{dppm})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$, el cual presumen se forma a partir de la adición oxidativa de disulfuro de pentafluorofenilo al complejo dinámico de paladio (I) A:

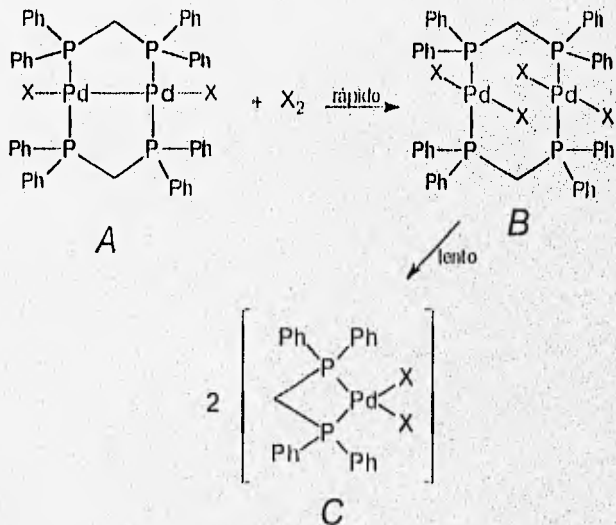


Figura 2.5.- Formación del monómero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]$, $\text{X} = \text{SC}_6\text{F}_5$.

²⁸ Balch, A. Hunt, C. Lee, C. Olmstead, M. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 103 p. 3764 (1981).

²⁹ Pringle, P. Shaw, *B. J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.889 (1983).

³⁰ Kirss, R. *Inorg. Chem.* 31 p.3451 (1992).

³¹ Hunt, C. Balch, A. *Inorg. Chem.* 20 p. 2267 (1981).

Las evidencias encontradas por ellos indican la formación de un complejo dimérico de paladio (II) con puentes $dppm$ B, que posteriormente se rearregla a otro sistema, que ellos presuponen es el monómero C, a pesar de que las evidencias experimentales que poseen al respecto no son suficientes para descartar una estructura dimérica con fosfinas en *cis*. Por otro lado, Usón, et. al.³², proponen la existencia de este mismo monómero C, con evidencias que igualmente no permiten discernir entre una formulación mononuclear o dinuclear.

Los resultados de ambos trabajos se compararán con los obtenidos en la presente tesis y se discutirán sus implicaciones en el siguiente capítulo.

II.a.2) DPPE y DPPP como ligantes.

El dpe y el dpp presentan una reactividad similar. Ambos suelen aparecer como ligantes quelatantes cuando forman complejos metálicos y, generalmente, las reacciones que presentan los complejos de uno de ellos, las presentan los complejos del otro. Por eso es que se tratan de manera conjunta en este apartado. Sin embargo, es mucho más común encontrar compuestos con dpe que con dpp .

Se conocen complejos de paladio y platino con dpe y ligantes aniónicos de la familia del oxígeno. Se han sintetizado los complejos $[M(E\Phi)_2(dpe)]$ ($M = Pd$ o Pt ; $E = O, S$) a partir de $[MCl_2(dpe)]$ y $\Phi-EH$ en presencia de tributilamina³³. Es interesante notar que en este método de síntesis, cuando se utilizan paladio y tiofenol, se reporta la formación de cúmulos o especies poliméricas, lo que ilustra nuevamente la gran tendencia a polimerizar de los complejos azufrados, y la mayor afinidad del paladio comparado con el platino para la formación de especies

³² Usón, R. Forriés, J. Usón, M. Herrero, S. *J. Organometallic Chem.* **32** p.1066 (1993)

³³ Xu, C. Syria, J. Anderson, G. *Inorg. Chimica Acta.* **206** p.123 (1993)

polinucleares. Estos complejos no reaccionan con monóxido de carbono, a diferencia de sus análogos oxigenados ($[M(O\Phi)_2(dppe)]$), lo que indica una mayor fuerza de los enlaces M-S Φ en comparación con los enlaces M-O Φ . Al ser tratados con ácido clorhídrico, los complejos fueron convertidos en los cloruros correspondientes:



Como se mencionaba anteriormente², existe otra posibilidad para obtener los complejos de fórmula $[M(S\Phi)_2L_2]$ (M=Ni, Pd, Pt); mediante ruptura de las especies poliméricas $[M(S\Phi)_2]_n$ con diversos ligantes, entre los que quedan comprendidas las fosfinas y difosfinas, y por lo tanto dppe como dppf.

Entre los compuestos conocidos que contienen dppe como ligante está $[Pd(S\Phi)_2dppe]$, el cual es antecedente cercano a uno de los compuestos trabajados en esta tesis. La estructura molecular de este compuesto fue determinada por Wei y Lui³⁴ y se muestra a continuación:

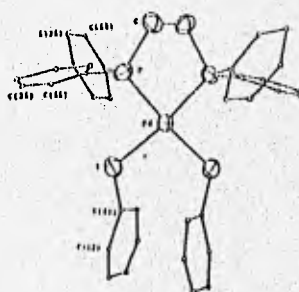


Figura 2.6.- Estructura de $[Pd(SC_6H_{11})_2] \cdot dppe$

³⁴ Wei, G. Lui, H. *Acta Cryst. C* 46, p.2457 (1990)

La estructura de varios complejos con dppp también ha sido determinada, encontrándose que este ligante forma un anillo quelato de 6 miembros. Por ejemplo tenemos que Stang, *et al.*³⁵ reportan la síntesis y estructura de rayos X del complejo *cis*-[Pd(dppp)(H₂O)(TfO)](TfO), en la que se ve muy claramente el metalociclo de 6 miembros de dppp-Pd:

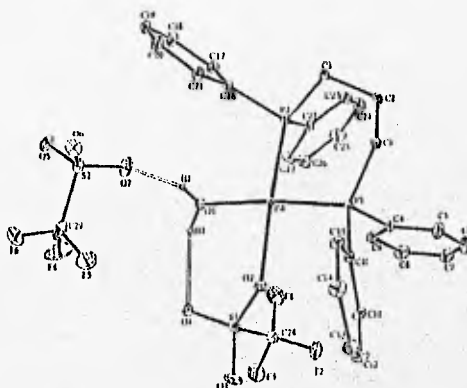


Figura 2.7.- Estructura de *cis*-[Pd(dppp)(H₂O)(TfO)](TfO)

Otras estructuras conocidas de complejos con dppp son las de los complejos [Pd(dppp)(NCS)₂]³⁶, [Pd(dppp)Cl₂]³⁷, [Pd(dppp)(NCS)(SCN)]³⁸, [Pd(dppp)(SeCN)₂]³⁹, [Pd(dppp)(H₂O)(TsO)](TsO)⁴⁰ en las que nuevamente se encuentra el anillo quelato.

En la siguiente sección se describen algunas aplicaciones de complejos con estos ligantes en catálisis.

³⁵ Stang, D. Cao, D. Pauter, G. Arif, A. *Organometallics*, **14**, p.1110 (1995)

³⁶ Palenik, G. Matthew, M. Steffen, W. Beran, G. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, p.1059. (1975)

³⁷ Steffen, W. Palenik, G. *J. Inorg. Chem.* **15**, p.2432 (1976)

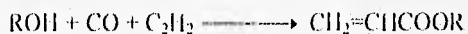
³⁸ Paviglianiti, A. Mimi, D. Fultz, W. Birmeister, G. *Inorg. Chim. Acta.* **159**, p.65 (1989)

³⁹ Crygion, C.A. Fultz, W. Rheingold, A. *Inorg. Chim. Acta.* **144**, p.31 (1988)

⁴⁰ Benetollo, F. Bertani, R. Bombieri, G. Toniolo, L. *Inorg. Chim. Acta.* **233**, p.233 (1995)

II.b) Complejos metal-fosfina en catálisis

El primer evento de relevancia directa de la aplicación de fosfinas ocurrió inmediatamente después de la segunda guerra mundial, cuando en 1948 W. Reppe y colaboradores⁴¹ mostraron que $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}\Phi_3)_2]$ era más efectivo que otros catalizadores de níquel en asistir la formación de ésteres de ácidos acrílicos a partir de alcoholes, acetileno y CO:



La capacidad de las fosfinas y arsinas para estabilizar estados de oxidación inusualmente altos en metales ha sido ampliamente explotada⁴². Esta estabilización se puede explicar por su posición en la serie electroquímica, que es comparable a la de otros ligantes como CO, H₂, alcanos y arilos, todos ellos muy importantes en catálisis homogénea. Así, se encontró que las fosfinas sustituyen fácilmente a los carbonilos metálicos binarios e hidruro carbonilos, a los que por otra parte también pueden estabilizar como coligantes. Mas aún, las fosfinas, especialmente la trifenilfosfina, pueden estabilizar complejos en estados de oxidación bajos, como en el caso de $[\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$ o $[\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_n]$ ($n = 3$ o 4), una propiedad muy importante cuando se quiere evitar la precipitación del metal bajo las condiciones reductoras inherentes a reacciones como hidrocarbonilación o hidrogenación.

También se sabe que las fosfinas tienen un efecto *trans* moderadamente alto, de tal manera que una o dos se coordinan fuertemente, pero una tercera, cuarta o más, dan lugar a complejos fácilmente disociables, que dejan sitios metálicos libres para la activación de moléculas reactivas, en catálisis. La poca capacidad para mantener

⁴¹ Reppe, W. Schweckendiek. *J. Amalen*, 560 p.104 (1948)

⁴² Pignolet, L. *Homogeneous Catalysis with Metal-Phosphine Complexes* Ed. Plenum Press, New York, (1983)

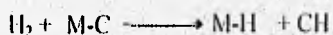
demasiadas fosfinas coordinadas se debe no solo al efecto *trans*, sino también a los efectos estéricos inherentes al gran tamaño de las fosfinas.

Existe también otra serie de características de los complejos metálicos en general, aplicables a los compuestos metal-fosfina, que se presentan como requisitos para que sean buenos catalizadores homogéneos ⁴²:

- a) La posibilidad de adición oxidativa y reacciones relacionadas de alquilo, haluros de hidrógeno y de alquilo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y, la más importante, de hidrógeno, en centros metálicos ricos en electrones. Ejemplo:



- b) Inserción de CO en enlaces M-C donde el carbono es de un ligante alquilo o arilo, para dar lugar a un acilo o aroilo (Migración de alquilo o arilo).
- c) Inserción de olefinas en enlaces M-H para dar lugar a alquilo metálicos (Hidrometalación).
- d) La remoción de ligantes aniónicos donadores por carbono como especies neutras por adición de hidrógeno a través del enlace M-C (Eliminación Reductiva).



- e) La inserción de olefinas en alquilo, para dar alquilo mayores y/o polimerizaciones (Carbometalación).

Para la catálisis se requiere crear sitios vacantes en la esfera de coordinación del metal, donde los reactivos puedan ser activados, o acercados mediante coordinación. La trifenilfosfina fue ideal por su tamaño y sus propiedades coordinantes.

Los metales involucrados en catálisis con fosfinas son principalmente los metales nobles y específicamente los de la familia VIII (familia del níquel). Entre las reacciones más importantes que catalizan están las de reducción de alquenos y alquinos. La hidrogenación ha sido la más estudiada de ellas. Otras reacciones importantes han sido la carbonilación, la hidroformilación, la oligomerización de alquenos y la migración de dobles ligaduras⁴³. Una característica importante de los catalizadores con fosfinas es su alta selectividad, que puede ser por ejemplo de alqueno a alquino, o incluso de un alquino a otro. El impedimento estérico causado por las fosfinas comúnmente significa que los 1-alquenos son hidrogenados con velocidades de reacción cuyos valores son varios ordenes de magnitud mayores que los alquenos internos. Los dienos pueden ser reducidos selectivamente a monoenos, utilizando por ejemplo *trans*-[Pt(SnCl₃)H(PPh₃)₂]⁴⁴. Otro ejemplo: El complejo [RuCl₂(PPh₃)₃] cataliza la reducción por hidrógeno de nitrocompuestos a aminas, sin hidrogenar el anillo aromático u otros *substituyentes*, incluido el CN⁴⁵.

La especificidad que se puede obtener utilizando complejos metálicos de fosfinas puede ser también enantiomérica utilizando catalizadores con fosfinas asimétricas, tales como (-)-2,3-O-isopropilidén-2,3-dihidroxi-1,4-bis-(difenilfosfino) butano (también conocida como (-)-DIOP), que se prepara a partir de ácido tartárico⁴⁶.

⁴³ Masters, C. *Homogeneous Transition-Metal Catalysis, a gentle art*. Ed. Chapman and Hall, London, (1981)

⁴⁴ Frankel, E. Emken, E. Itatani, H. Baird, *J. J. Org. Chem.* **32**, p. 1447 (1967)

⁴⁵ Knifton, J. *J. Org. Chem.* **40**, p.519 (1975)

⁴⁶ Kagan, H. Dang, T. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, p.6429 (1972)

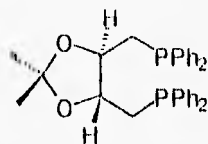


Figura 2.8.- (-)-DIOP. Un ligante en catalizadores enantioselectivos.

Este compuesto es muy importante también porque se utiliza en la síntesis de la droga L-DOPA, útil en el tratamiento del mal de Parkinson.

También se conocen múltiples ejemplos del uso de catalizadores con ligantes difosfina, que ilustran su importancia. Se consideran a continuación algunos en los que el paladio también aparece.

Una de las más importantes reacciones catalizadas por paladio para la formación de enlaces carbono-carbono es la reacción de Heck (arilación de olefinas), sin embargo, bajo la metodología acostumbrada⁴⁷ se obtiene una pobre regioselectividad para la mayoría de las olefinas asimétricas. Cabri, *et al.*⁴⁸ reportan que en reacciones de tipo Heck, el uso de ligantes difosfina permite tener un control regioselectivo en la arilación de éteres de enol cíclicos.

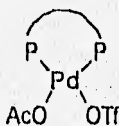


Figura 2.9- Catalizador de paladio con difosfinas [(P-P) = dppe, dppp, dppf]

La alquilación de un acetato base de Schiff (ver figura 2.10), constituye una novedosa ruta para la obtención de ácidos β -carboxiaspárticos protegidos, importantes intermediarios en la síntesis de α -aminoácidos. Esta reacción es

⁴⁷ Heck, R.F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis* Academic Press, London, (1985).

⁴⁸ Cabri, W. Candiani, I. Bedeschi, A. *J. Org. Chem.* 57, p. 3558. (1992)

catalizada por paladio. Originalmente se utilizaba $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$ como catalizador⁴⁹, el cual resultaba ser eficiente, pero tenia el gran inconveniente de ser sensible al aire y la humedad, por lo cual era difícil obtener resultados reproducibles. Entonces O'Donnell, *et al.*⁵⁰ idearon un sistema en el que se genera *in-situ* el catalizador de Pd (0), evitando el problema de degradación. El paladio se adiciona como $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, y en presencia de $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ se agrega una fosfina bidentada, generando así el catalizador que contiene un anillo quelato. Para *dippe* se obtuvieron resultados regulares, para *dipp* malos, y para sus análogos de 4, 5 y 6 átomos de carbono los resultados fueron excelentes.

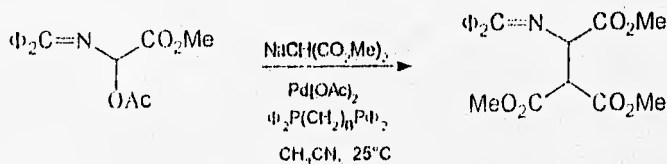


Figura 2.10- Catalizadores con difosfinos generados *in-situ*. Rendimientos: n=2 47%, n=3 0%, n=4 81%, n=5 79%, n=6 80%.

La hidratación de alquenos es una ruta potencialmente importante en la síntesis de alcoholes. Los catalizadores tradicionales son el ácido sulfúrico, el fosfórico o las zeolitas intercambiadoras de protones. Recientemente un nuevo sistema catalítico ha sido descubierto. Ganguly, *et al.*⁵¹ reportan que la hidratación del maleato de dietilo es catalizada por compuestos binetálicos de paladio (II) que contienen el ligante *dippe*.

⁴⁹ O'Donnell, M. Yang, X. Li, M. *Tetrahedron Lett.* 31, p.5135 (1990)

⁵⁰ O'Donnell, M. Changyou, Z. Mi, A. Chen, N. Kyle, J. *Tetrahedron Lett.* 36, p. 1205 (1995)

⁵¹ Ganguly, S. Roundhill, M. *J. Chem. Soc. Commun.* p. 639. (1991)

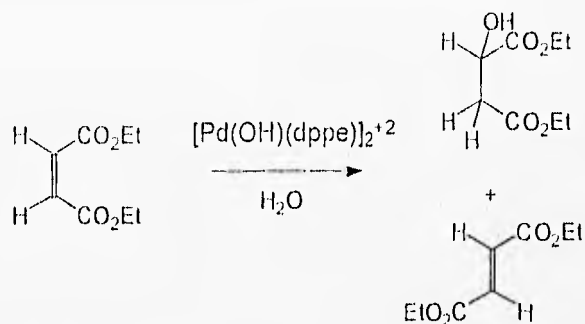


Figura 2.11.- Hidratación de un alqueno catalizada por un complejo Pd-dppe.

Estos ejemplos muestran que el terreno de catálisis con complejos con difosfinas, y en particular de paladio, es un terreno fértil, que ya ha rendido frutos y del que podemos esperar nuevas aplicaciones. Además también en otras áreas pueden tener importancia los complejos metálicos con difosfinas. Por ejemplo, resulta ser muy interesante su potencial actividad antitumoral. En este sentido han trabajado Khokhar, *et al.*⁵² con compuestos de formulación $[\text{M}(\text{dppe})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ y $\text{L} = \text{CPCA}, \text{CBCA}$). Encontraron que estos compuestos no muestran acción muy destacada contra células cancerosas, sin embargo el área de estudio no está cerrada por que se ha demostrado que el ligante dppe muestra gran citotoxicidad contra una gran variedad de tumores⁵⁴.

⁵² Khokhar, A. Xu, Q. Siddik, Z. *J. Inorg. Biochem.* 39, p. 117 (1990)

⁵³ Searcia, V. Furlani, A. Longato, B. Corain, B. Pilloni, G. *Inorg. Chim. Acta.* 153 p. 67 (1988)

RESULTADOS y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos para la caracterización de los complejos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppp}]$, obtenidos mediante la metodología descrita en el siguiente capítulo. En primera instancia fue obtenido el polímero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$, el cual ya se ha caracterizado plenamente, y que fungió como materia prima para las siguientes síntesis.

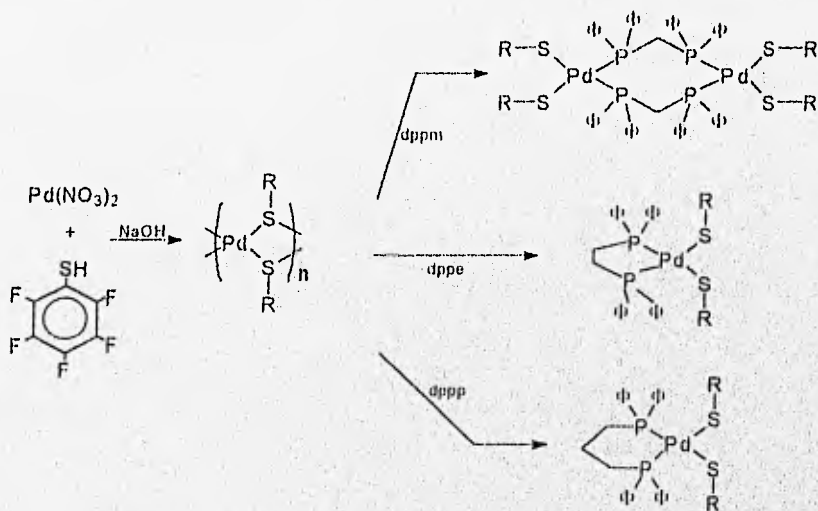


Figura 1.- Esquema experimental

La caracterización de los complejos fue llevada a cabo por diferentes técnicas y dada la similitud existente entre estos sistemas se discutirán los resultados obtenidos de acuerdo al tipo de estudio realizado, y en el siguiente orden:

- I) Análisis elemental y propiedades físicas.
- II) Espectroscopía de infrarrojo

III) Resonancia magnética nuclear

a) de protón b) de flúor c) de fósforo

IV) Espectroscopia de masas para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]_2$

V) Estudio estructural por difracción de rayos X de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dpppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$

I) Análisis Elemental.

Los resultados de análisis elemental y propiedades físicas de los 3 complejos obtenidos se resumen en la tabla # 1. En dicha tabla se indican entre paréntesis los valores teóricos calculados para el análisis elemental, de acuerdo con la formulación propuesta.

Tabla # 1.1.- Análisis elemental y propiedades físicas.

Complejo	% Carbono ^a	% Hidrógeno ^a	% Azufre ^a	Punto de Fusión	Solubilidad ^b
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]_2$ C ₇₄ H ₄₄ F ₂₀ P ₄ Pd ₂ S ₄	50.10 (49.99)	2.46 (2.49)	7.08 (7.21)	160° C (d)	acetona(1), cloroformo(1), THF(1), Benceno(1)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dpppe}]$ C ₃₈ H ₂₄ F ₁₀ P ₂ PdS ₂	50.53 (50.55)	2.81 (2.65)	7.10 (7.09)	203° C (d)	acetona(1), cloroformo(1), THF(1), Benceno(1), etanol(2)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$ C ₃₉ H ₂₆ F ₁₀ P ₂ PdS ₂	50.53 (51.09)	2.81 (2.83)	7.1 (6.99)	205° C (d)	acetona(1), cloroformo(1), THF(1), Benceno(1), etanol(2)

^a Análisis elemental. Real (Teórico) ^b Se hicieron pruebas de solubilidad en hexano, acetona, cloroformo, etanol, THF, éter etílico y benceno. (1) = soluble (2) = poco soluble. Si uno de los disolventes antes mencionados no se reporta significa que el compuesto es insoluble en el.

Se puede observar que los resultados del análisis elemental coinciden adecuadamente con los valores calculados para la formulación propuesta. En el caso del compuesto con dppm el análisis elemental también corresponde a la fórmula del monómero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]$, sin embargo esta formulación es descartada con los resultados obtenidos en espectrometría de masas.

II) Espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros vibracionales de infrarrojo fueron obtenidos para los 3 complejos. Todos resultan ser similares, como es esperado de acuerdo a la estructura propuesta para los compuestos. En la tabla 2.1 se presentan las bandas más importantes observadas en los espectros de dichos compuestos.

Tabla 2.1- Bandas características en infrarrojo.

Compuesto	Bandas I.R. (cm^{-1})
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]_2$	3052, 2924, 1624, 1504, 1474, 1436, 1100, 1078, 970, 858, 732, 690, 538, 502
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppe}]$	3054, 2920, 1622, 1504, 1474, 1436, 1104, 1076, 970, 858, 750, 688, 534
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$	3054, 2924, 1622, 1506, 1474, 1436, 1102, 1076, 970, 858, 744, 690, 510

Estas bandas son características de los grupos funcionales presentes en la molécula. Para el grupo pentafluorotiofenolato se han reportado las bandas de 1630, 1506, 1483,

1077, 970 y 850 cm^{-1} ^{1,2,3}. En la tabla 2.2 se muestra la correspondencia entre estas bandas reportadas y las observadas en este trabajo.

Tabla 2.2.- Bandas de absorción en infrarrojo para el grupo pentafluorotiafenolato.

Bandas reportadas (cm^{-1})	1630	1506	1483	1077	970	850
[Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppm] ₂	1624	1504	1474	1078	970	858
[Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	1622	1504	1474	1076	970	858
[Pd (SC ₆ F ₅) ₂ dppp]	1622	1506	1474	1076	970	858

También encontramos bandas características de las fosfinas utilizadas. Las bandas arriba de 3000 cm^{-1} corresponden a las vibraciones ν (C-H) de los grupos fenilo de las fosfinas. La banda de 1436 cm^{-1} puede ser asignada a una vibración ν (P-Csp²) en las fosfinas, como se ha hecho con anterioridad¹. Las bandas alrededor de 2920 cm^{-1} pueden ser asignadas a vibraciones de elongación de C-H alifático. Las bandas alrededor de 690 y 740 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones de deformación de anillos aromáticos monosustituidos¹.

Cabe señalar que aunque los tres espectros muestran un patrón muy similar, en la zona de baja energía se diferencian. Los espectros para dppe y dppp presentan una señal intensa (534 y 510 cm^{-1} respectivamente) mientras que el espectro para el compuesto con dppm, en esta misma zona presenta dos bandas de absorción de débil intensidad (538 y 502 cm^{-1}). Algunos autores⁵ han propuesto que la presencia de una banda intensa alrededor de 540 cm^{-1} indica la existencia de un anillo quelato para

¹ Beck, W. Sletten, K. Tachos, S. Schwarzhaufs, K. *Chem. Ber.* 100, p.3914 (1967)

² Cruz-García, D. Martín, E. Torrens, H. Mayah, K. Smith, A. *Transition Met. Chem.* 16, p.236 (1991)

³ Bertrán, A. García, J. Martín, E. Sosa, P y Torrens, H. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 37, p.185 (1993)

⁴ Williams, D. Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* 4ta Ed. Mc. Graw Hill, Londres, 1989.

⁵ Fornies, J. Navarro, R. Urriolabeitia, E. *J. Organometallic Chem.* 390, p.257 (1990)

dppm. Estos hechos nos conducen a proponer, que el cambio observado en esta zona del infrarrojo indica que la dppm no se encuentra coordinada al átomo de paladio en forma de quelato, en tanto que la dppe y la dppp si se coordinan de esta forma.

Sorpresivamente, Usón, *et al.* en el trabajo en que proponen el monómero con dppm quelatante $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]^6$, no encuentran una banda intensa en 540 cm^{-1} , sino solamente una de mediana intensidad, contradiciendo de esta manera lo postulado previamente por el mismo grupo de trabajo⁵. Para complejos con dppe quelatante reportados en el mismo artículo⁶, encuentran una banda muy intensa en la misma región del espectro. Esto conduce a pensar que la asignación hecha por ellos, de estructura monomérica para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]$, no está adecuadamente fundamentada, y que incluso puede ser incorrecta. La técnica que permite salir de dudas al respecto es la de espectroscopía de masas, y se discutirá posteriormente.

Los espectros de I.R. para los compuestos con dppm, dppe y dppp se muestran en las figuras 2.1, 2.2 y 2.3, respectivamente.

⁶ Usón, R. Fornés, J. Usón, M. Herrero, *S. J. Organometallic Chem.* 447, p.137 (1993)

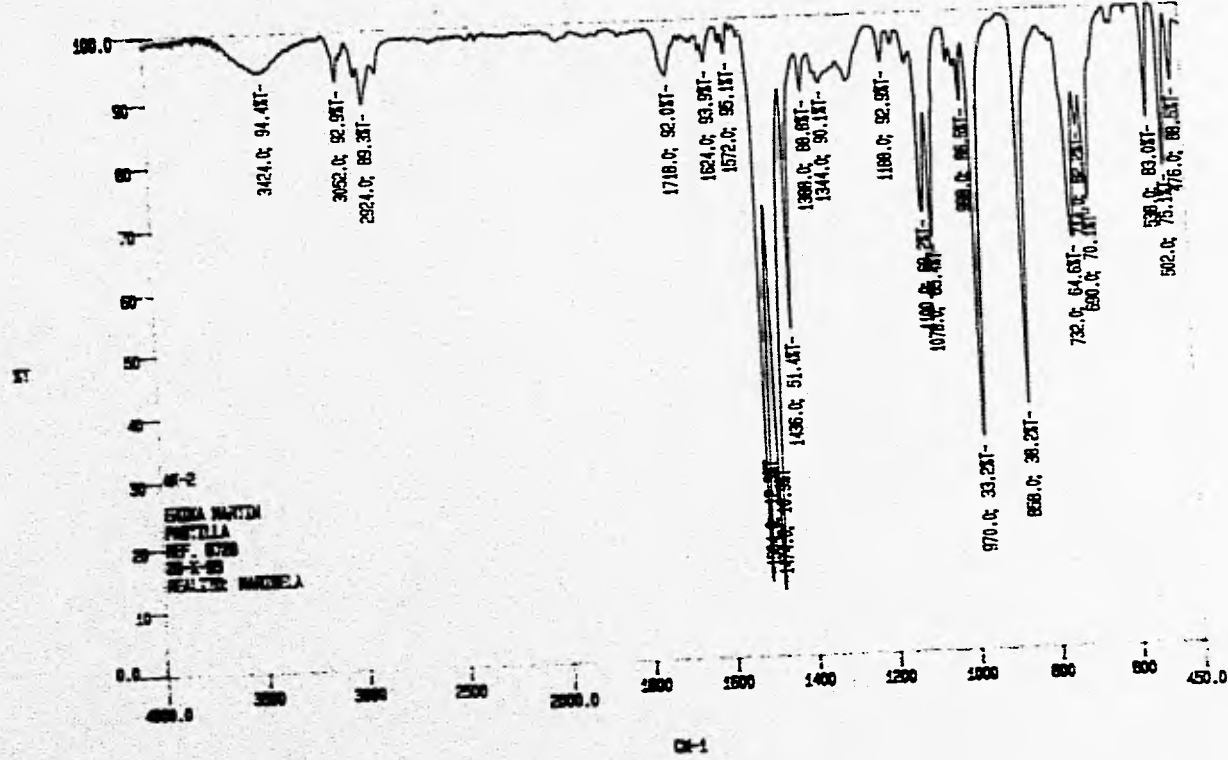
Figura 2.1.- Espectro de infrarrojo de Pd(SCAF)₂ dipnol.

Figura 2.2.-Espectro de infrarrojo de PA4 (S.C.F.), doppel

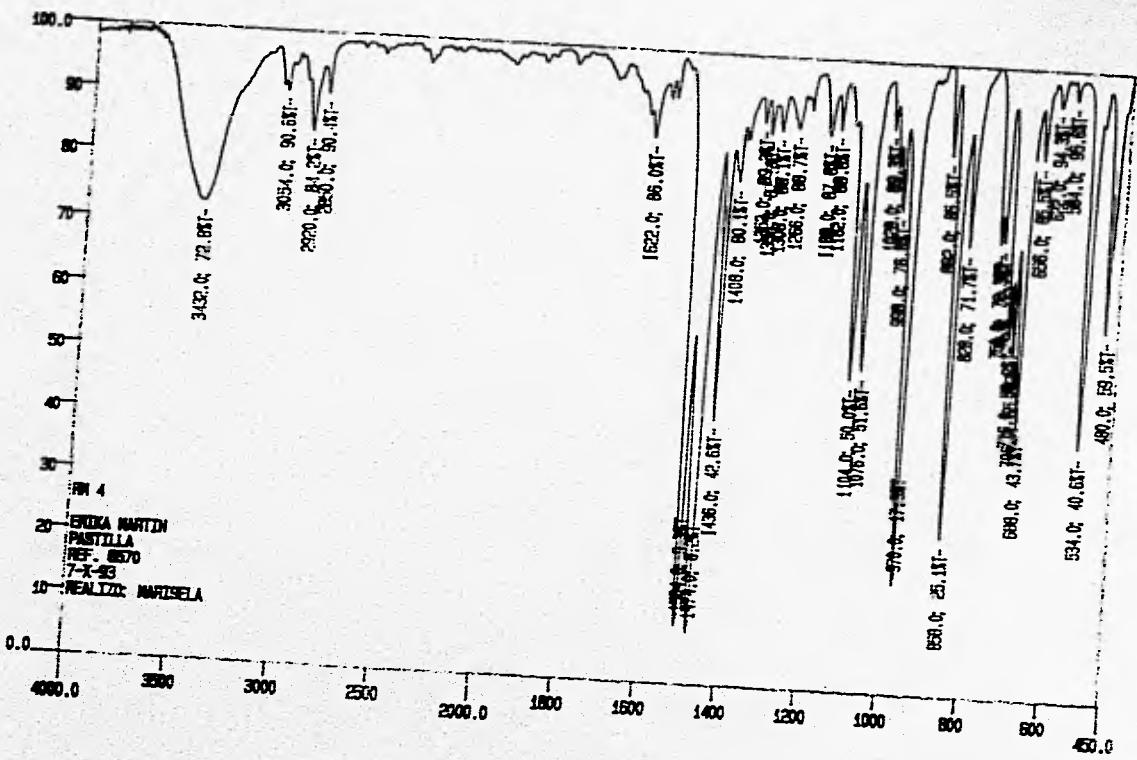
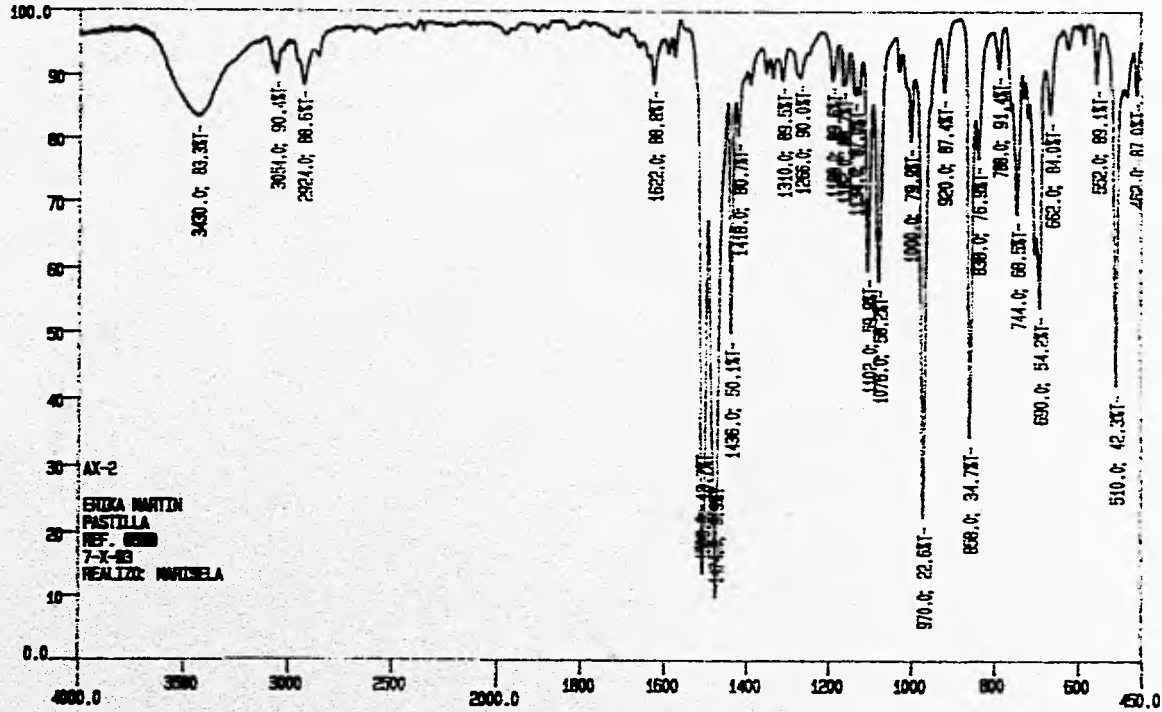


Figura 2.3.- Espectro de infrarrojo de Pd (SC.F.S): dppp)

E4



III.-Resonancia Magnética Nuclear

III.a) RMN ^1H

En este caso analizamos por separado los espectros para los diferentes compuestos.

i) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppm})_2]$

En el espectro para este compuesto observamos 4 señales distintas, además de una señal para el disolvente en 5.4 ppm. Es importante notar que las señales del espectro son muy finas, y los patrones que se observan son claros. Esto permite suponer que el espectro corresponde a una sola especie química.

El triplete con centro en 4.191 ppm corresponde a los protones metilénicos del ligante dppm. Esta señal integra para 1.2 hidrógenos, lo cual corresponde aproximadamente a la fórmula mínima propuesta para el complejo. En este triplete la constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-H}}$ es de 10.14 Hz. Las señales a campo bajo pertenecen a los hidrógenos aromáticos de la difosfina. Desplazada hacia campo alto, aparece la señal para los hidrógenos *meta*, en 7.449 ppm, señal que integra para 4 hidrógenos. Después, en 7.554 ppm aparece la señal para los hidrógenos *para*, que integra para 2.1; y a más campo bajo, en 7.671, aparecen los hidrógenos *orto*, integrando para 3.8. Las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H(a)-H(m)}}$ y $^3J_{\text{H(p)-H(m)}}$ son de 7.06 Hz y 7.18 Hz respectivamente.

El átomo de fósforo unido al anillo aromático provoca el desplazamiento de la señal de los hidrógenos *orto* hacia campo bajo. Además esta señal es un cuarteto, con intensidades relativas (1:2:2:1), patrón que está relacionado con el subespectro para

el sistema magnético ABX⁷, que no puede interpretarse por análisis simple de primer orden.

La tabla 3.1 resume las señales de RMN¹H para [Pd(SC₆F₅)₂(dppm)]₂ y en las figuras 3.2 y 3.3 observamos el espectro correspondiente.

Tabla 3.1.- Datos de RMN¹H para [Pd(SC₆F₅)₂(dppm)]₂

Multiplicidad	Asignación	δ (ppm)	Integración
triplete	P-CH ₂ -P	4.191	1.2
pseudotriplete	H _m (aromático)	7.449	4.0
pseudotriplete	H _p (aromático)	7.554	2.1
cuarteto (1:2:2:1)	H _a (aromático)	7.671	3.8

Estos resultados son congruentes con una estructura en que los átomos de fósforo de las difosfinas se encuentran en posición *cis*, ya que se observa un triplete para los protones metilénicos⁸. Así, de acuerdo con los resultados de esta técnica, tanto una estructura monomérica *A*, como una dimérica *B*, pueden ser propuestas, aunque tomando en cuenta los resultados de infrarrojo, la primera sería menos factible por contener una difosfina quelatante:

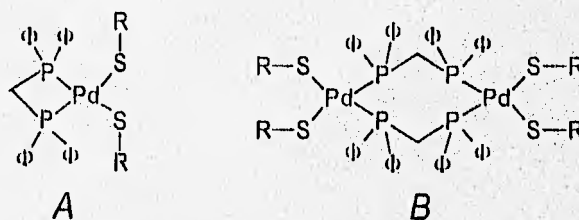


Figura 3.1.- Posibles estructuras para el complejo con dppm

⁷ Abraham, R.J. The analysis of high resolution NMR spectra Elsevier Publishing, Co. Amsterdam, (1971)

Balch y Hunt⁸ con las mismas señales en RMN ¹H, proponen la estructura monomérica, sin aportar otras evidencias con las que sea posible descartar la estructura dimérica. Como se discutirá más adelante, los resultados obtenidos por espectroscopía de masas (FAB⁹), indican que se trata de la estructura dinuclear B. Hasta donde conocemos, solamente una estructura dimérica similar a la propuesta en este trabajo se encuentra reportada⁹.

⁸ Balch, A. Hunt, C. *Inorg. Chem.* **20**, p.2267 (1981)

⁹ Puddephatt, R. Thomson, M. Manojlovic-Muir, K. Muir, K. Frew, A. Brown, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p. 805 (1981)

CDUN8C. 001 DRM
KA-2, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ

25OCT93

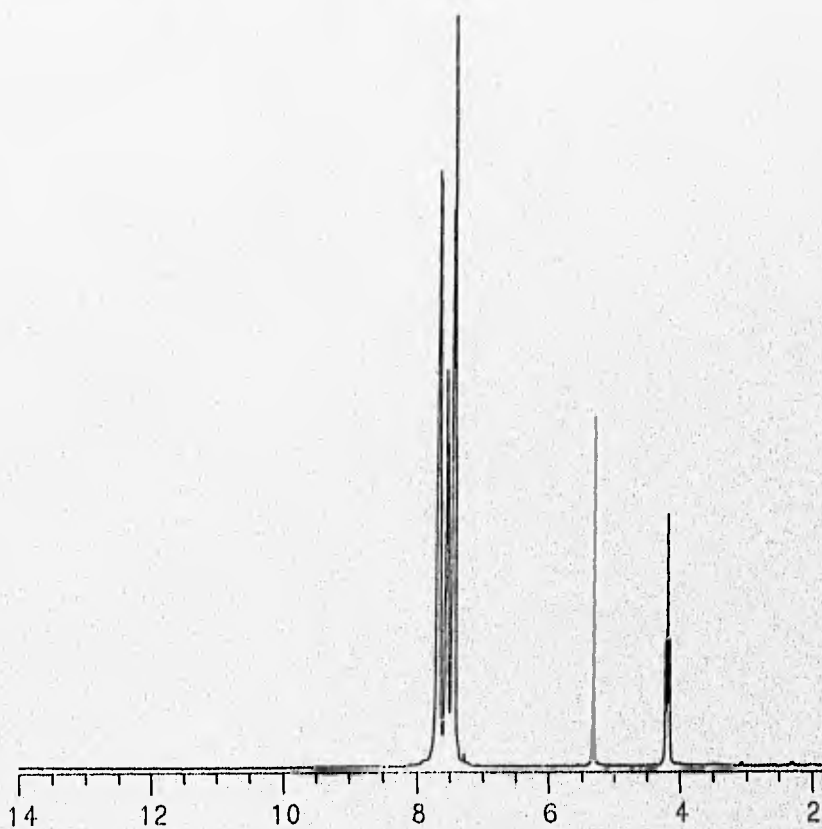


Figura 3.2.- Espectro de RMN ¹H de [Pd (SC₆F₅)₂ dppm]₂

a CDUNEC. 001 DRM 250C193
KA-2, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ



b CDUNEC. 001 DRM 250C193
KA-2, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ

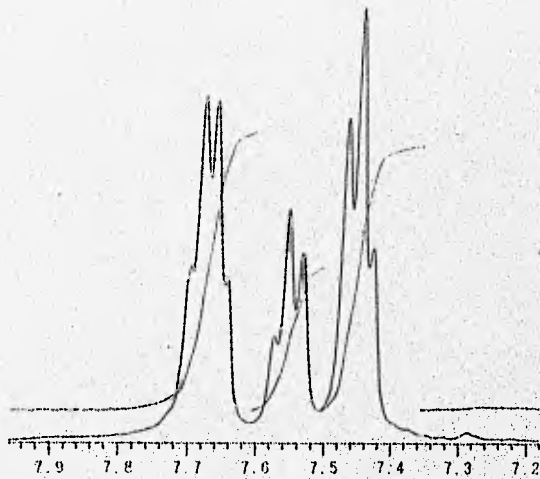


Figura 3.3.- Espectro de RMN ¹H de [Pd(SC₆F₅)₂ dppm]₂. a) Región de alto campo b) Región de bajo campo

ii) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpppe})]$

En el espectro para este compuesto observamos también 4 señales distintas, además de la señal para el disolvente. Nuevamente se puede observar un espectro limpio, indicativo de la presencia de una sola especie en disolución.

El multiplete con centro en 2.423 ppm corresponde a los protones metilénicos del ligante dpppe. La presencia de una sola señal en esta región del espectro muestra que los dos metilenos del dpppe son equivalentes, sin embargo esta señal es compleja y su multiplicidad bien podría deberse a la presencia de protones diastereotópicos para el grupo CH_2 . Esta señal integra para 2 hidrógenos, lo cual corresponde adecuadamente a la fórmula mínima propuesta para el complejo. Las señales a campo bajo son asignables a los hidrógenos aromáticos de la difosfina. La señal para los hidrógenos *meta* aparece en 7.510 ppm, e integra para 3.8 hidrógenos. Después, en 7.585 ppm aparece la señal para los hidrógenos *para*, que integra para 1.95; y a más campo bajo, en 7.752, aparecen los hidrógenos *orto*, integrando para 3.85. A partir del espectro es posible determinar las constantes $^3J_{\text{H}_a-\text{H}_m}$ y $^3J_{\text{H}_m-\text{H}_o}$ que son de 7.33 Hz y 6.93 Hz respectivamente.

Es muy importante notar, que el espectro evidencia la presencia de un solo tipo de ligante dpppe, aunque nuevamente con los resultados de esta técnica no se puede discernir entre especies mono o dinucleares. Los datos combinados de análisis elemental e infrarrojo, apoyan una estructura mononuclear, la cual es confirmada en estado sólido por difracción de rayos X (ver sección V.1 en este mismo capítulo).

La tabla 3.2 resume las señales de RMN¹H para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpppe})]$ y en las siguientes páginas (figuras 3.4 y 3.5) observamos el espectro correspondiente.

Tabla 3.2.- Datos de RMN¹H para [Pd(SC₆F₅)₂dppf]

Multiplicidad	Asignación	δ (ppm)	Integración
multiplete	-CH ₂ -P	2.423	2
pseudotriplete	H _m (aromático)	7.510	3.80
pseudotriplete	H _p (aromático)	7.585	1.95
multiplete	H _o (aromático)	7.752	3.85

CDUN8C. 003 DRM
RH-3, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ

25OCT93

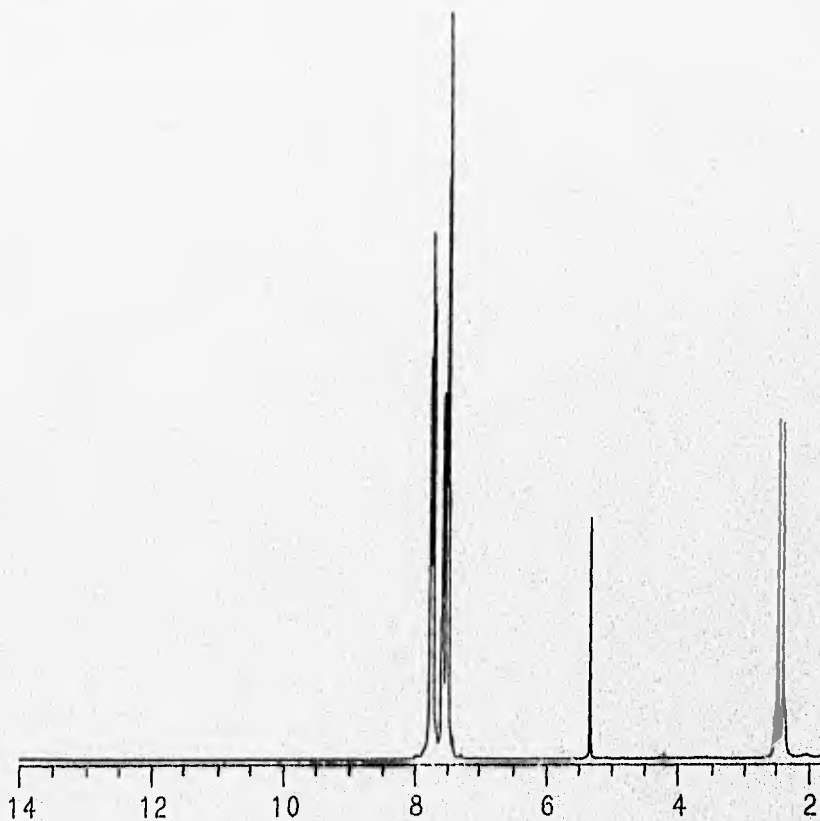
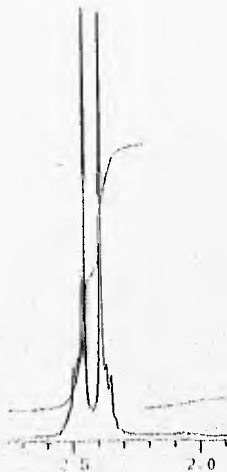


Figura 3.4.- Espectro de RMN ¹H de [Pd (SC₆F₅)₂ dppf]

a
CDUN8C. 003 DRM
RH-3, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ



b
CDUN8C. 003 DRM
RH-3, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ

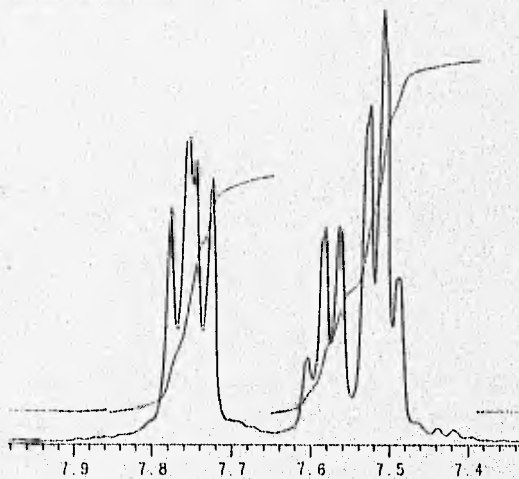


Figura 3.5.- Espectro de RMN ¹H de [Pd(SC₆F₅)₂ dppf]. a) Región de alto campo b) Región de bajo campo

iii) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppp})]$

En el espectro para este compuesto observamos 5 señales distintas y la señal para el disolvente. Todas las señales están claramente definidas, y pueden ser asignadas, haciendo pensar que se tiene una sola especie en disolución.

Desplazado hacia campo alto aparece un multiplete con centro en 2.071 ppm, correspondiente a los protones del metileno central del ligante dppp. Esta señal es muy compleja ya que presenta acoplamiento a 3 enlaces con los protones metilénicos vecinos, y con los átomos de fósforo. Esta señal integra para 1 hidrógeno, lo cual corresponde a la fórmula mínima propuesta para el complejo. Después encontramos en 2.513 ppm la señal correspondiente a los protones metilénicos vecinos a fósforo. La cercanía del átomo de fósforo causa que la señal aparezca a más campo bajo que la de los protones del metileno central. Su complejidad es menor, por tener solo al fósforo y un metileno como vecinos. Esta señal integra para 1.99 hidrógenos. Nuevamente las señales a campo bajo pertenecen a los hidrógenos aromáticos de la difosfina. La señal para los hidrógenos *meta* aparece en 7.418 ppm, e integra para 3.8 hidrógenos. Después, en 7.485 ppm aparece la señal para los hidrógenos *para*, que integra para 1.95; y a más campo bajo, en 7.697, se encuentra la señal que corresponde a los hidrógenos *orto*, que integran para 3.79. Las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{H(o)-P}}$ y $^1J_{\text{H(p)-P}}$ son de 7.25 Hz y 7.12 Hz respectivamente.

A pesar de la complejidad en la multiplicidad de las señales, es posible proponer la existencia de una sola especie, donde los fósforos de las difosfinas son equivalentes. Nuevamente no es posible discernir con estos resultados si esta especie es mono o bimetálica, pero en estado sólido es un compuesto quelato monometálico.

La tabla 3.3 resume las señales de RMN¹H para [Pd(SC₆F₅)₂dppp], y en las figuras 3.6 y 3.7 podemos observar el espectro correspondiente.

Tabla 3.3.- Datos de RMN¹H para [Pd(SC₆F₅)₂dppp]

Multiplicidad	Asignación	δ (ppm)	Integración
multiplete	P-CH ₂ CH ₂ CH ₂ P	2.071	1
multiplete	-CH ₂ -P	2.513	1.99
pseudotriplete	H _m (aromático)	7.418	3.80
pseudotriplete	H _p (aromático)	7.485	1.95
cuarteto (1:2:2:1)	H _o (aromático)	7.697	3.79

CDUN8C. 002 DRM
AX-2, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHZ

25OCT93

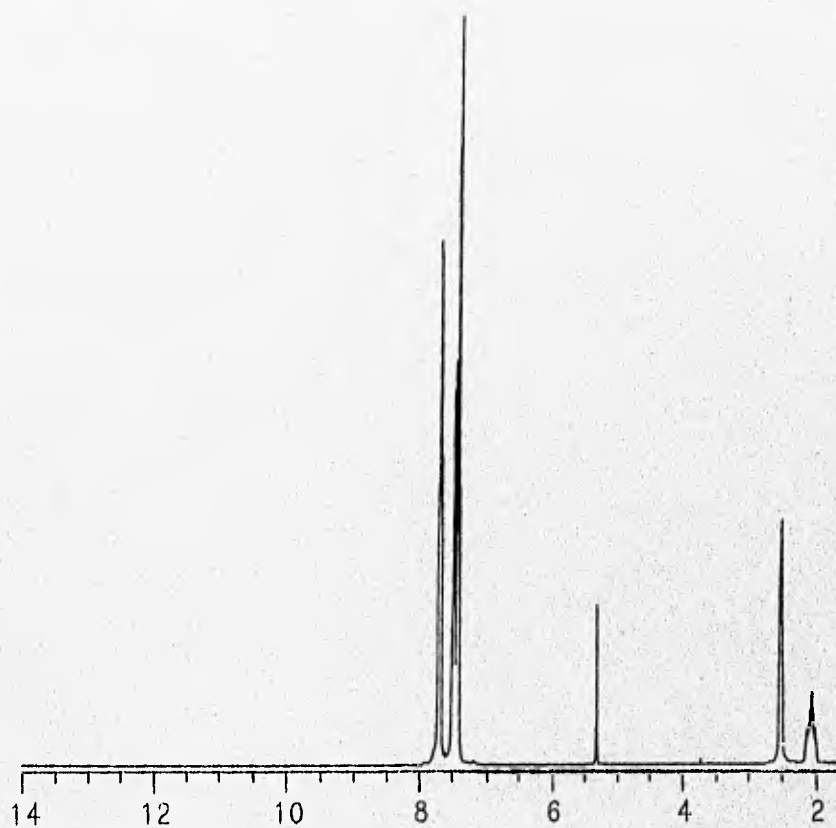


Figura 3.6.- Espectro de RMN ¹H de [Pd(SC₆F₅)₂(dppp)].

CDUN8C 002 DRM
a AX-2, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHz



CDUN8C 002 DRM 250CT93
b AX-2, CD2CL2 SOLN
1H, 360 MHz

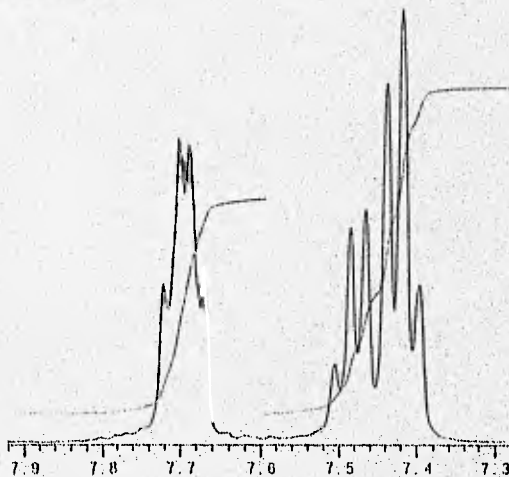


Figura 3.7.- Espectro de RMN ^1H de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$. a) Región de alto campo. b) Región de bajo campo

III.b) RMN ^{19}F .

Los espectros de RMN ^{19}F son similares para los tres compuestos sintetizados. Este resultado es congruente con el hecho de que los ambientes químicos y magnéticos para los átomos de flúor son casi idénticos en los tres casos. Por otro lado, los datos obtenidos mediante esta técnica son consistentes con la presencia de una sola especie en disolución, en la cual los grupos pentafluorotiofenolato son equivalentes.

Observamos a campo bajo la señal correspondiente a los átomos de flúor *orto*, alrededor de -133 ppm. Después en la región media del espectro aparece la señal del flúor *para*, y finalmente en campo alto aparece la señal de los flúores *meta*. Estas asignaciones han sido hechas en varias ocasiones con anterioridad^{10,11,12,13} e indican que los grupos pentafluorotiofenolato se encuentran coordinados al átomo metálico en forma terminal¹⁴.

En la tabla 3.4 se resumen los resultados de la RMN de ^{19}F para los 3 complejos.

¹⁰ Cruz-Garriz, D. Síntesis de Moléculas Modelo para la Fijación de Nitrógeno. Tesis Doctoral. Fac. Química. UNAM. (1985)

¹¹ Cooke, J. Green, M. Stone, G. *J. Chem. Soc. A*, p.38 (1968)

¹² Peach, M. Spinney, H. *Can. J. Chem.* 49 p. 644 (1971)

¹³ Martín, E. Tesis Doctoral. Fac. Química. UNAM. (1993)

¹⁴ Martín, E. Morales, D. Torrens, H. Del Río, F. *Inorg. Chim. Acta.* 207, p.93 (1993)

Tabla 3.4.- Datos de RMN de ^{19}F .

Compuesto	a Flúor <i>orto</i> ^b (1) ^c	a Flúor <i>para</i> ^b (1) ^c	a Flúor <i>meta</i> ^b (1) ^c
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppm}]_2$	-132.397 d (2.08)	-162.978 t (1)	-165.831 pt (1.96)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppe}]$	-133.494 d (2)	-164.744 t (0.95)	-166.962 t (2.04)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppp}]$	-134.687 d (2.05)	-165.579 t (1)	-167.325 pt (2.01)

^a desplazamiento en ppm. ^b multiplicidad d=doblete, t=triplete, pt=pseudotriplete. ^c Integral relativa

Se ha propuesto que por el efecto inductivo del átomo de azufre, las señales para el flúor *para* y los *meta* se desplazan a campo alto. Sin embargo el flúor *para* no aparece a campo más bajo que el *meta*, porque también hay contribución de estructuras resonantes¹. Para el anión pentafluorotiofenolato se han propuesto las siguientes estructuras resonantes:



Figura 3.8.-Estructuras resonantes del ion pentafluorotiofenolato.

Las señal para el flúor *orto* se presenta como un doblete, debido a un acoplamiento a tres enlaces con el flúor *meta*. También observamos que no se detecta un acoplamiento a 4 enlaces entre el flúor *orto* y el flúor *para*. Las constantes de acoplamiento *orto-meta* medidas para cada uno de los compuestos se presentarán en la tabla 3.5:

Tabla 3.5.- Constantes de acoplamiento *orto-meta*

Compuesto	Constante de Acoplamiento $J_{F_o-F_m}$
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]_2$	21.9 Hz
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppc}]$	23.0 Hz
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$	22.7 Hz

La señal para el flúor *para* es un triplete, lo cual muestra el acoplamiento a tres enlaces de este flúor con los dos átomos de flúor *meta* vecinos a él. Nuevamente tenemos que no se observan acoplamientos a más de 3 enlaces. En la tabla 3.6 mostramos las constantes de acoplamiento entre los átomos *meta* y *para*, para cada uno de los compuestos:

Tabla 3.6.- Constantes de acoplamiento *meta-para*.

Compuesto	Constante de acoplamiento $J_{F_m-F_p}$
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]_2$	21.0 Hz
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppc}]$	20.9 Hz
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$	20.9 Hz

Finalmente, las señales para los flúores *meta* son tripletes o pseudotripletes, que en principio se pueden explicar en función de acoplamientos con los flúores *orto* y *para*, pero típicamente se presentan como señales complejas y es común que se observen patrones de segundo orden.

La integración es en todos los casos correcta, de acuerdo a la formulación propuesta, observándose una relación 2:2:1 (*orto:meta:para*). Comparando los desplazamientos químicos de RMN ^{19}F para cada señal de los 3 compuestos, observamos que existe

un ligero corrimiento de alto a campo bajo en el orden $dppp > dppe > dppm$. Es decir, que para cada uno de los flúores aparece la señal para el compuesto con $dppp$ a más campo alto, luego la señal para el compuesto con $dppe$ y, finalmente, hacia campo bajo aquella del compuesto con $dppm$ (Ver tabla 3.4). Esto puede deberse a un efecto de protección de los átomos de flúor ocasionado por la donación σ , que depende del tamaño del grupo alquilo en la difosfina. (Ver figura 3.9) .

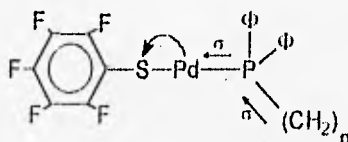


Figura 3.9.- Efecto de protección de los átomos de flúor. (n=1 (dppm), 2 (dppe) o 3 (dppp))

En las figuras de la 3.10 a 3.15 se muestran los espectros correspondientes.

CDUN9C. 004 DRM
KA-2, CD₂CL₂ SOLN
19F, 338 MHZ

25OCT93

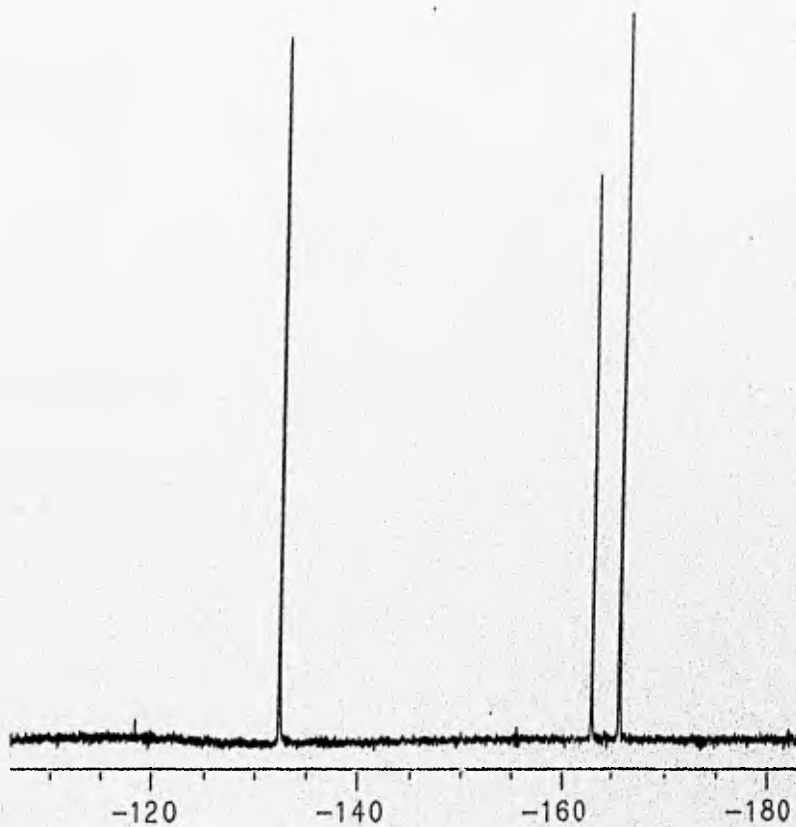


Figura 3.10.- Espectro de RMN ¹⁹F de [Pd(SC₆F₅)₂·dppm]₂

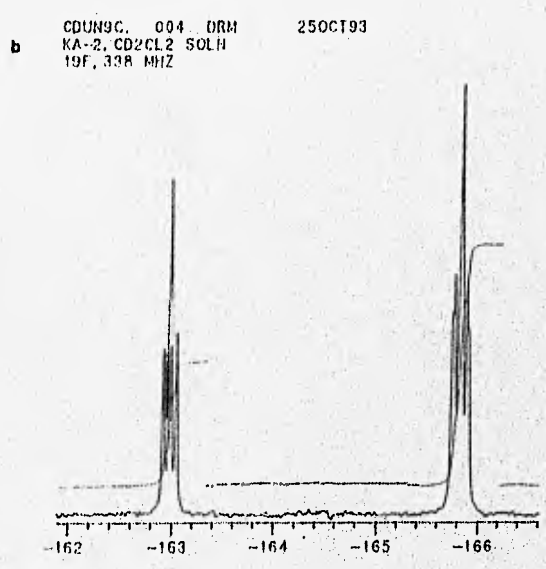
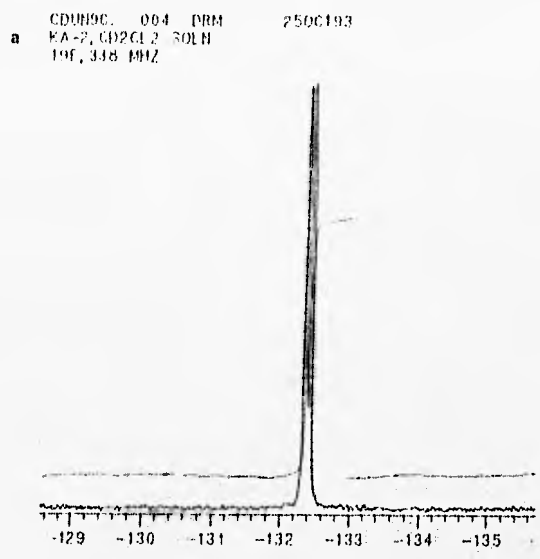


Figura 3.11.- Espectro de RMN ¹⁹F de [Pd(SC₆F₅)₂dppm]₂. a) Bajo campo b) Alto campo

CDUN9C, 002 DRM
RH-3, CD2CL2 SOLN
19F, 338 MHZ

25OCT93

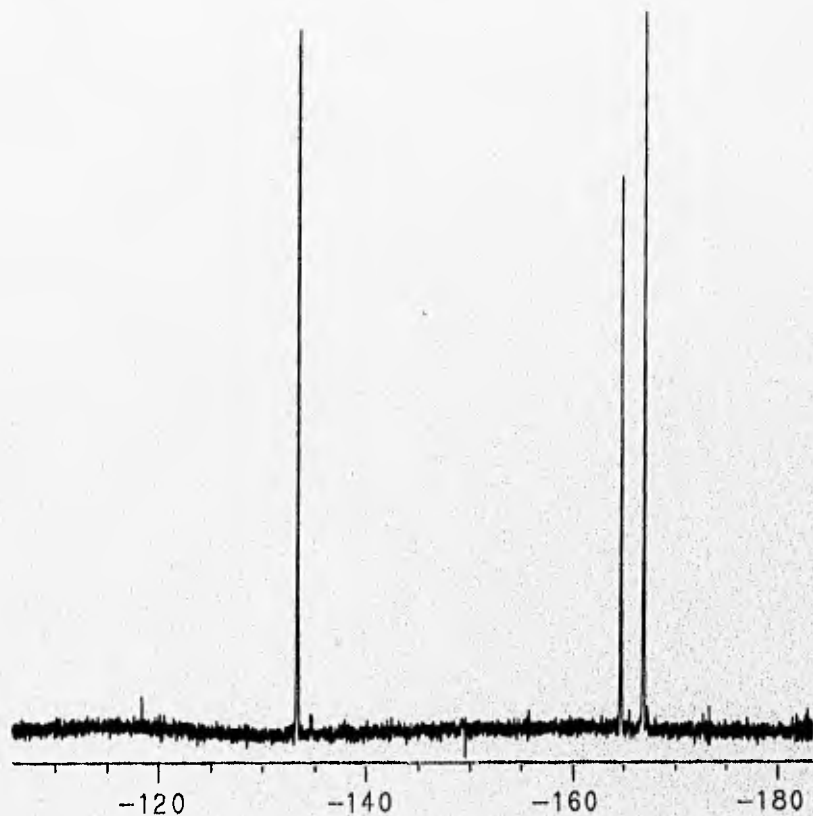


Figura 3.12.- Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppf}]$.

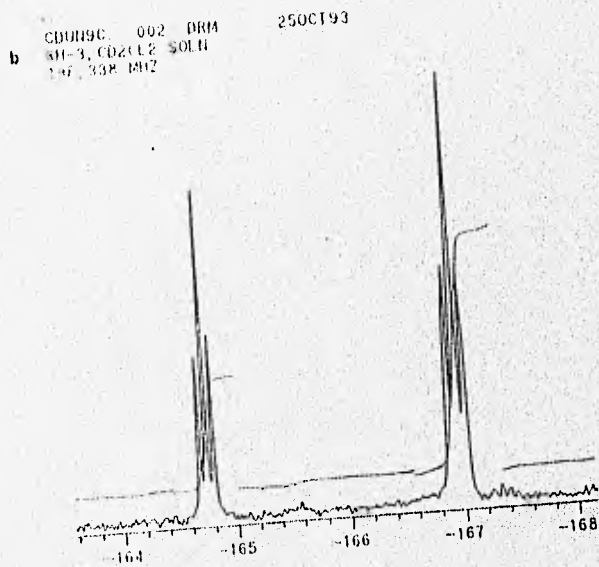
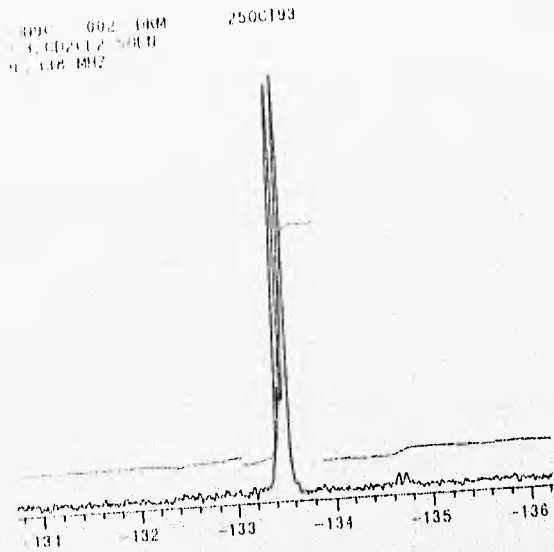


Figura 3.13.- Espectro de RMN ¹⁹F de [Pd(SC₆F₅)₂ dppe]. a) Bajo campo b) Alto campo

CDUN9C. 003 DRM
AX-2, CD2CL2 SOLN
19F, 338 MHZ

25OCT93

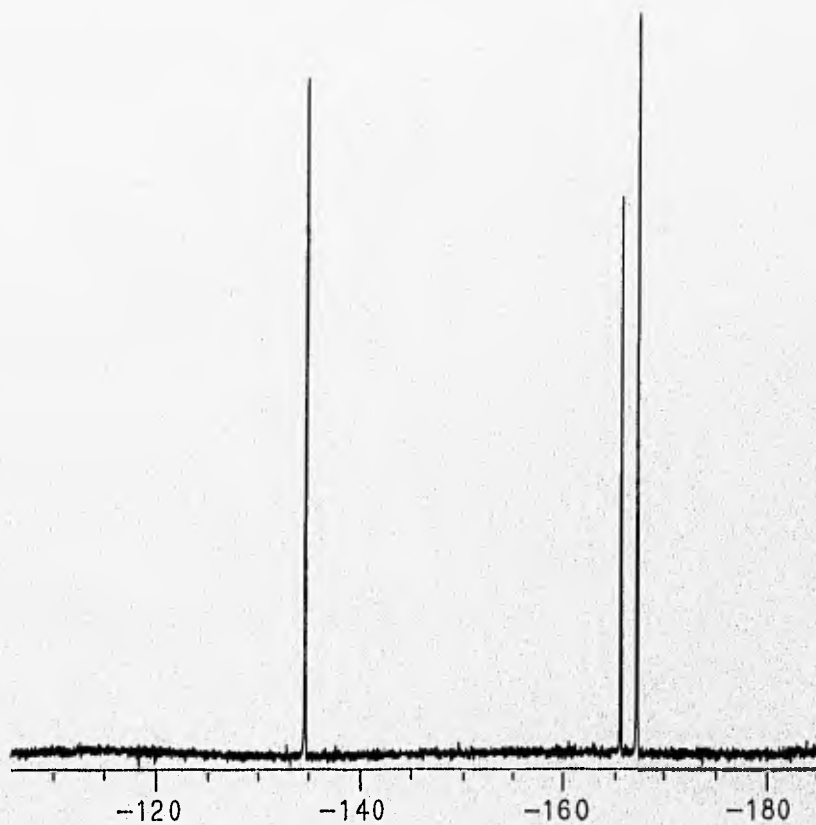


Figura 3.14.- Espectro de RMN ¹⁹F de [Pd (SC₆F₅)₂ dppp].

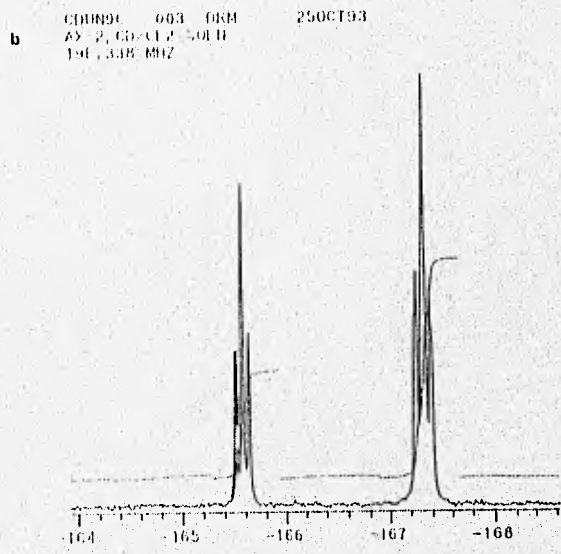
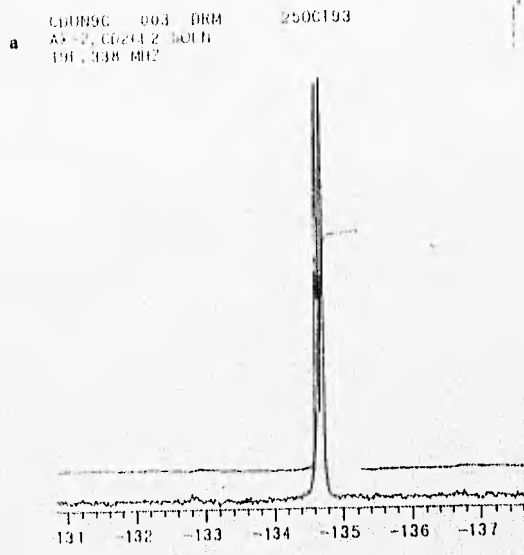


Figura 3.15.- Espectro de RMN ¹⁹F de [Pd (SC₂F₅)₂ dppp] a) Bajo campo b) Alto campo

III.e) RMN ^{31}P

Los espectros de RMN ^{31}P resultaron ser sencillos en los 3 casos. Todos presentan un solo singlete, que indica la presencia de un solo tipo de átomo de fósforo, para estos complejos en disolución. Esta evidencia apoya también las estructuras propuestas anteriormente para los 3 complejos. La tabla 3.7 presenta los datos obtenidos:

Tabla 3.7.- Datos de RMN ^{31}P

Compuesto	Singlete en RMN ^{31}P (ppm)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppm}]_2$	-39.109
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppe}]$	58.716
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$	7.693

En diversos estudios de RMN ^{31}P realizados con compuestos de paladio, se observó el mismo orden relativo en los desplazamientos químicos observados para el fósforo en difosfinas, es decir, encontramos a campo alto la señal para el fósforo de la dppm, después encontramos el fósforo de la dppe y a campo bajo la señal correspondiente a la dppe. La tabla 3.8 presenta algunos ejemplos de dichos compuestos^{6,15,16,17,18,19}, que permite comparar con nuestros resultados:

¹⁵ Uson, R. Fomés, J. Espinet, P. Navarro, R. Fortuño, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p 2077 (1977)

¹⁶ Jarret, P. Dhubhghaill, O. Sadler, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.1863 (1993)

¹⁷ Xu, C. Syria, J. Anderson, G. *Inorg. Chim. Acta.* **206**, p.123 (1993)

¹⁸ Stang, P. Cao, D. Pontler, G. Arif, A. *Organometallics.* **15**, p.1110. (1995)

¹⁹ Benetollo, F. Bertani, R. Bombieri, G. Totiello, L. *Inorg. Chim. Acta.* **233**, p.5 (1995)

Tabla 3.8.- Desplazamientos químicos de RMN ³¹P para diversos complejos de paladio.

Ligante	Compuesto	δ(ppm) ³¹ P	Referencia
dppm	[Pd(SC ₆ F ₅) ₂ dppm] ₂	-39.1	este trabajo
	[Pd(SC ₆ F ₅) ₂ dppm]	-39.4	6
	[Pd(C ₆ F ₅) ₂ dppm]	-32.0	15
	[dppm Pd (μ-SC ₆ F ₅) ₂ Pd(C ₆ F ₅) ₂]	-40.9	6
	[dppm Pd (μ-SC ₆ F ₅) ₂ Pt(C ₆ F ₅) ₂]	-43.0	6
	<i>trans</i> -[(C ₆ F ₅) ₂ Pd(μ-dppm) ₂ Ag]ClO ₄	18.8	15
dppe	[Pd(SC ₆ F ₅) ₂ dppe]	58.7	este trabajo
	[dppe Pd (μ-SC ₆ F ₅) ₂ Pd(C ₆ F ₅) ₂]	59.5	6
	[dppe Pd (μ-SC ₆ F ₅) ₂ Pt(C ₆ F ₅) ₂]	58.9	6
	[dppe Pd H ₂ -dmsucc-5,5']	54.4	16
	[Pd dppe (Sφ ₂)]	55.0	17
dppp	[Pd(SC ₆ F ₅) ₂ dppp]	7.7	este trabajo
	[Pd dppp (OH) ₂ (TfO)]	20.4	18
	[Pd dppp (OH) ₂ (TfO) ₂]	20.4	18
	[Pd dppp (OH) ₂ TsO] TsO	17.8	19

Podemos observar que nuestros compuestos están dentro de los intervalos típicos para este tipo de sistemas. Hay que señalar que a excepción de los dímeros [Pd(SC₆F₅)₂dppm]₂ y *trans*-[(C₆F₅)₂ Pd(μ-dppm)₂ Ag]ClO₄, para todos los demás compuestos de la tabla 3.8 se propone que las fosfinas se enlazan como quelatos. Este hecho apoya claramente las estructuras, que apoyados en otras evidencias, ya hemos propuesto para [Pd (SC₆F₅)₂ dppe] y [Pd (SC₆F₅)₂ dppp] y parecería que debilita la propuesta de la estructura dimérica [Pd (SC₆F₅)₂ dppm]₂, porque en ella la dppm no actúa como quelato. Sin embargo, no hay que olvidar que tanto en la

estructura dimérica propuesta, como en el posible monómero con dppm quelatante, los átomos de fósforo se encuentran dispuestos en posición *cis* alrededor del metal, por lo que no podemos esperar que sus propiedades electrónicas, que a fin de cuentas determinan el desplazamiento químico observado, difieran considerablemente. De hecho la geometría *cis* fue confirmada para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$ mediante RMN ^1H . Además, precisamente en el compuesto *trans*- $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2]$, donde los átomos de fósforo se disponen en geometría *trans*, observamos un desplazamiento químico muy diferente al de los compuestos *cis*. Así, tenemos que la RMN ^{31}P nos está indicando principalmente la isomería del complejo, más que el tipo de coordinación que lleva a cabo la difosfina (como puente o como quelato), aunque hay que notar que los desplazamientos químicos están influidos notablemente por el tamaño del grupo alquilo enlazado al fósforo.

Otro factor que llega a tener influencia sobre los desplazamientos químicos en RMN ^{31}P es la naturaleza del centro metálico, por eso en la tabla 3.8 se utilizan solo ejemplos con paladio (II). Para complejos de paladio (I) los desplazamientos químicos difieren bastante con respecto a paladio (II)²⁰.

Hay que recalcar que un hecho que apoya cualquiera de las estructuras propuestas, es la presencia de un solo singulete en el espectro, que habla de la existencia de un solo tipo de átomo de fósforo en cada molécula.

En las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se presentan los espectros de RMN ^{31}P .

²⁰ Kraff, T. Hejna, C. Smile, *J. Inorg. Chem.* **29**, p. 2682 (1990)

CDUN8C. 004 DRM
KA-2, CD2CL2 SOLN
31P, 145 MHZ

25OCT93

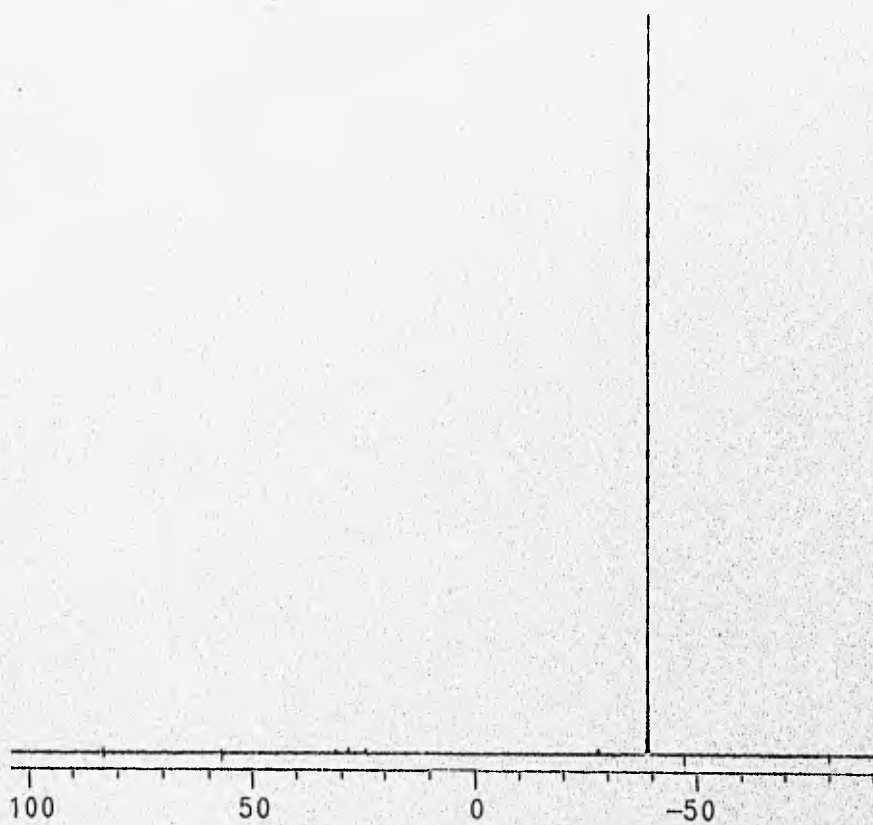


Figura 3.16.-Espectro de RMN ^{31}P para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ dppm];

CDUN9C. 001 GLT 25OCT93
RH-3, CD2CL2 SOLN
P-31, 145 MHZ



Figura 3.17.-Espectro de RMN ^{31}P para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2 \text{dpppe}]$

CDUN8C. 005 DRM
AX-2, CD2CL2 SOLN
31P, 145 MHZ

25OCT93



Figura 3.18.-Espectro de RMN ³¹P para [Pd (SC₆F₅)₂ dppp]

IV) Espectroscopía de Masas (FAB⁺) de [Pd(SC₆F₅)₂dppm]₂

Dado que fue imposible obtener un monocristal del compuesto [Pd(SC₆F₅)₂dppm]₂ y que por otro lado los resultados espectroscópicos obtenidos son congruentes tanto con una estructura dimérica como con una monomérica, se procedió a caracterizarlo mediante espectroscopía de masas. Fue esta técnica la que finalmente permitió asignarle una estructura dimérica, a diferencia de los compuestos con dppe y dppp que son monómeros. De tenerse un monómero el peso molecular esperado sería de 889 g/mol, mientras que a un dímero correspondería 1778 g/mol.

Los fragmentos observados en el espectro que contienen al metal se resumen en la tabla 4.1:

Tabla 4.1.- Espectroscopía de masas. Fragmentos que contienen paladio.

m/z del Fragmento	Intensidad	Asignación
1579	4%	[Pd ₂ (SC ₆ F ₅) ₄ (dppm) ₂] ⁺
689	80%	[Pd(SC ₆ F ₅) ₂ dppm] ⁺
490	3%	[Pd(dppm)] ⁺
368	4%	[Pd(Pφ) ₃] ⁺
305	16%	[Pd(φ ₂ P=CH ₂)] ⁺
291	4%	[Pd(φ ₂ P)] ⁺

La señal más importante es definitivamente la de relación m/z = 1579, porque permite asignar una estructura dimérica al compuesto. Esta señal corresponde a que el dímero pierda un grupo pentafluorotiofenolato. No se observa el ion molecular, que tendría una relación m/z = 1778, pero este es un comportamiento que ya se ha

observado para compuestos similares. Asker, et. al.²¹ reportan que para los sistemas $[M(dppm)X_2]$ ($M = Pd, X = Cl$, o bien $M = Pt, X = Br, I$) el fragmento de mayor masa no es el ion molecular, sino aquel que muestra la pérdida de un átomo de halógeno. Dado que el pentafluorotiofenolato se comporta típicamente como un pseudohalógeno, no es ilógico observar el mismo patrón. De la misma forma, el fragmento con $m/z = 689$ corresponde a que la unidad monomérica $[Pd(SC_6F_5)_2(dppm)]$, proveniente de la ruptura del dímero, pierda un grupo pentafluorotiofenolato. Entre las dos primeras señales, ya mencionadas, no aparece ninguna otra, lo que muestra que el dímero se fragmenta solo de una forma. Los fragmentos más pequeños que se obtienen subsecuentemente y que están reportados en la tabla 4.1, también han sido reportados previamente por Asker, et. al.²¹.

Es interesante señalar también que los fragmentos que contienen el metal, muestran un patrón isotópico adecuado, de acuerdo con lo esperado. El paladio presenta 6 isótopos naturales, varios de ellos con abundancias relativas comparables, lo cual permite tener patrones fácilmente distinguibles.

En el espectro encontramos también una gran cantidad de fragmentos, algunos de ellos importantes, con m/z menor a 200, que no contienen al átomo metálico y se deben a la fragmentación de los ligantes orgánicos.

La evidencia que arrojan estos resultados conduce a descartar completamente a un sistema mononuclear y junto con los datos obtenidos en análisis elemental, I.R. y RMN, la única estructura consistente es la que se muestra en la figura 4.1:

²¹ Asker, K. Greenway, A. Seidon, K. Shouran, A. *J. Organometallic Chem.* 354, p.257 (1988)

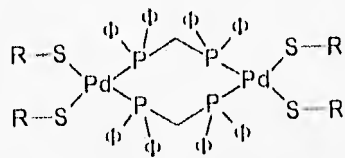


Figura 4.1.- $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppm})]_2^{2+}$

En la figura 4.2 se muestra el espectro de masas obtenido.

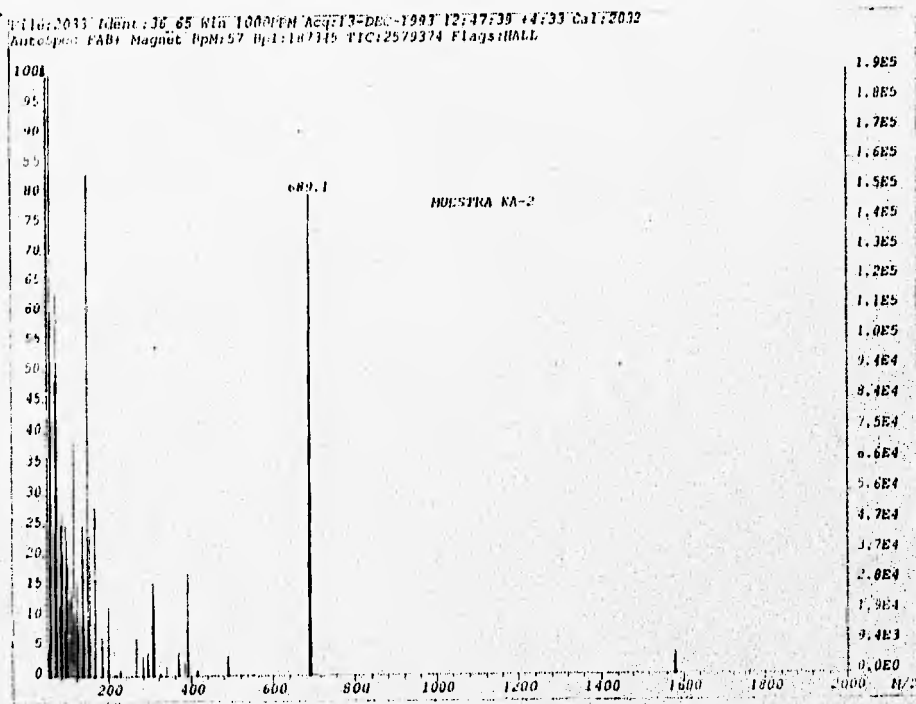


Figura 4.2.- Espectro de masas (FAB+) de $[Pd(SC_6F_5)_2(dppm)]_2$

V.- Estructuras de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$ determinadas por difracción de Rayos X.

La obtención de monocristales de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppp}]$ fue posible, lo que permitió su estudio mediante difracción de rayos X. Estos estudios permiten asignar inequívocamente las estructuras correspondientes a estos complejos, que resultaron ser monoméricas. De cualquier forma no se debe de olvidar que estos estudios se realizan en estado sólido, y no siempre la estructura en esta fase es igual a la que se presenta en disolución. Sin embargo, y con base en los antecedentes encontrados en la bibliografía, así como por los resultados obtenidos en análisis elemental, I.R. y RMN, consideramos que las especies monoméricas se mantienen en disolución. Así, se pudo comprobar la presencia de las fosfinas como ligantes quelatantes sobre el átomo de paladio.

A continuación discutimos por separado cada una de las estructuras.

V.a) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{dppe}]$

Las figuras 5.1 y 5.2 muestran la estructura obtenida. La tabla 5.1 muestra las distancias de enlace y la tabla 5.2 los ángulos de enlace, para esta estructura.

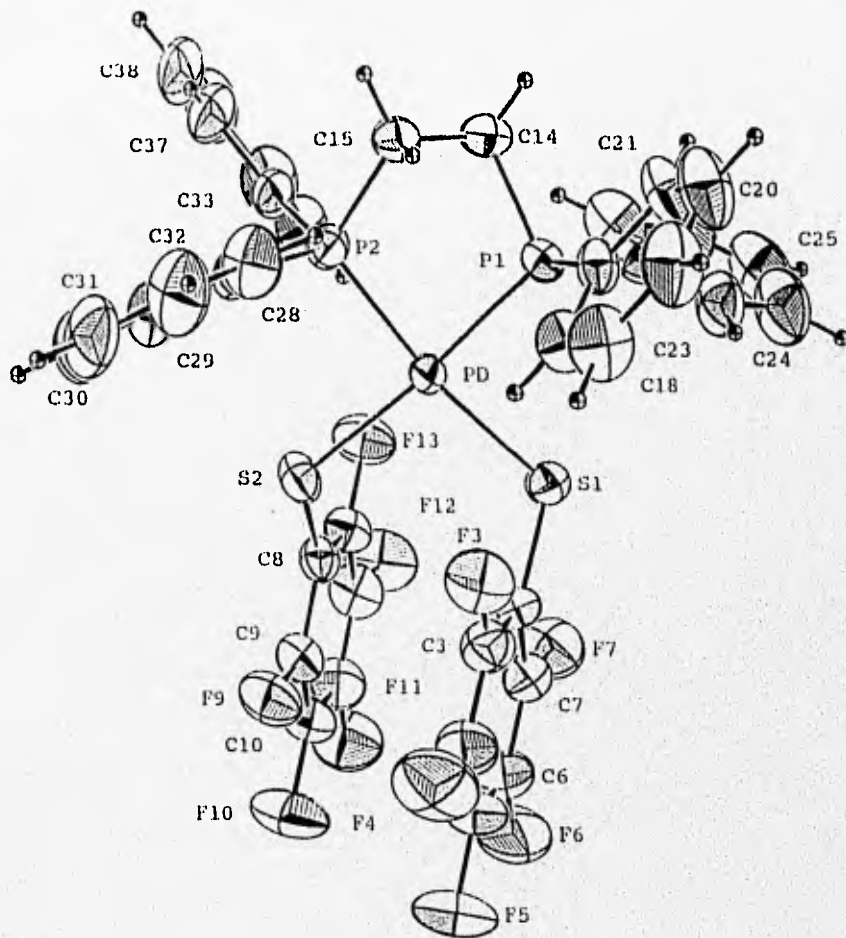


Figura 5.1.- Estructura de $[Pd(SC_2F_5)_2(dppe)]$. Aquí se muestra la numeración de los átomos que corresponde a los datos de las tablas 5.1 y 5.2.

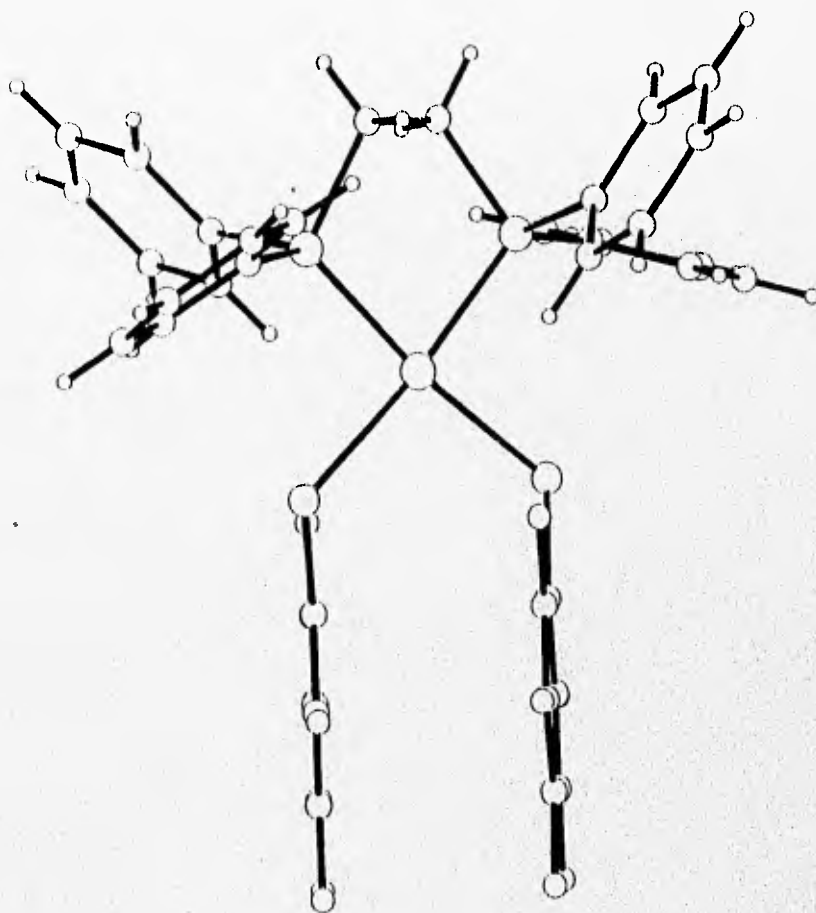


Figura 5.2.- Estructura de $[Pd(SC_6F_5)_2] \cdot dppf$. En esta figura se ven claramente la simetría de la molécula, y la posición paralela de los anillos pentafluorotiofenolato.

Tabla 5.1.- Distancias de enlace en [Pd(SC₆F₅)₂ dppf]

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
Pd	S1	2.356(1)	C11	C12	1.368(7)
Pd	S2	2.362(1)	C12	C13	1.362(7)
Pd	P1	2.257(1)	C14	C15	1.555(5)
Pd	P2	2.271(1)	C16	C17	1.386(6)
S1	C2	1.750(4)	C16	C23	1.398(7)
S2	C8	1.751(4)	C17	C20	1.410(8)
P1	C14	1.832(4)	C20	C21	1.382(8)
P1	C16	1.820(5)	C21	C22	1.388(8)
P1	C24	1.809(4)	C22	C23	1.419(9)
P2	C15	1.840(4)	C24	C25	1.396(7)
P2	C30	1.807(4)	C24	C29	1.399(7)
P2	C36	1.818(5)	C25	C26	1.410(7)
F3	C3	1.337(6)	C26	C27	1.370(1)
F4	C4	1.341(6)	C27	C28	1.390(1)
F5	C5	1.338(7)	C28	C29	1.411(7)
F6	C6	1.343(7)	C30	C31	1.409(7)
F7	C7	1.347(6)	C30	C35	1.395(8)
F9	C9	1.354(5)	C31	C32	1.412(7)
F10	C10	1.342(6)	C32	C33	1.400(1)
F11	C11	1.338(6)	C33	C34	1.391(9)
F12	C12	1.348(5)	C34	C35	1.405(7)
F13	C13	1.337(5)	C36	C37	1.394(6)
C2	C3	1.400(6)	C37	C38	1.401(9)
C2	C7	1.384(6)	C38	C39	1.390(1)
C3	C4	1.363(7)	C39	C40	1.400(9)
C4	C5	1.365(8)	C40	C41	1.420(1)
C5	C6	1.381(9)	C6	C7	1.372(7)

Tabla 5.1.- Distancias de enlace en [Pd(SC₆F₅)₂dppel]

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
C8	C9	1.385(6)	C9	C10	1.371(7)
C8	C13	1.401(6)	C10	C11	1.381(7)

Tabla 5.2.- Ángulos de enlace en [Pd(SC₆F₅)₂dppel]

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
S1	Pd	S2	100.88(4)	C9	C10	C11	119.9(4)
S1	Pd	P1	86.68(4)	F11	C11	C10	119.8(4)
S1	Pd	P2	170.87(4)	F11	C11	C12	121.7(4)
S2	Pd	P1	172.03(4)	C10	C11	C12	118.5(5)
S2	Pd	P2	87.77(4)	F12	C12	C11	118.7(5)
P1	Pd	P2	81.81(4)	F12	C12	C13	120.5(4)
Pd	S1	C2	109.3(1)	C11	C12	C13	120.8(4)
Pd	S2	C8	111.3(1)	F13	C13	C8	119.7(4)
Pd	P1	C14	107.6(1)	F13	C13	C12	117.4(4)
Pd	P1	C16	113.3(1)	C8	C13	C12	122.9(4)
Pd	P1	C24	117.2(2)	P1	C14	C15	105.8(3)
C14	P1	C16	102.8(2)	P2	C15	C14	107.0(3)
C14	P1	C24	106.8(2)	P1	C16	C17	119.2(3)
C16	P1	C24	107.9(2)	P1	C16	C23	119.5(3)
Pd	P2	C15	108.3(1)	C17	C16	C23	121.1(4)
Pd	P2	C30	117.2(2)	C16	C17	C20	120.1(4)
Pd	P2	C36	113.0(1)	C17	C20	C21	119.4(5)
C15	P2	C30	106.3(2)	C20	C21	C22	120.7(6)
C15	P2	C36	102.9(2)	C21	C22	C23	120.5(5)

Tabla 5.2.- Ángulos de enlace en [Pd(SC₆F₅)₂dppel]

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
C30	P2	C36	108.0(2)	C16	C23	C22	118.1(4)
S1	C2	C3	123.8(3)	P1	C24	C25	120.4(4)
S1	C2	C7	120.7(3)	P1	C24	C29	118.1(4)
C3	C2	C7	115.5(4)	C25	C24	C29	121.2(4)
F3	C3	C2	119.7(4)	C24	C25	C26	119.0(6)
F3	C3	C4	117.7(4)	C25	C26	C27	120.0(6)
C2	C3	C4	122.6(5)	C26	C27	C28	121.3(5)
F4	C4	C3	120.0(5)	C27	C28	C29	119.9(6)
F4	C4	C5	119.8(5)	C24	C29	C28	118.5(6)
C3	C4	C5	120.2(5)	P2	C30	C31	119.2(4)
F5	C5	C4	120.8(6)	P2	C30	C35	119.9(3)
F5	C5	C6	119.9(5)	C31	C30	C35	120.7(4)
C4	C5	C6	119.2(5)	C30	C31	C32	118.9(5)
F6	C6	C5	120.4(5)	C31	C32	C33	120.2(5)
F6	C6	C7	119.7(6)	C32	C33	C34	120.4(5)
C5	C6	C7	120.0(5)	C33	C34	C35	120.1(6)
F7	C7	C2	120.1(4)	C30	C35	C34	119.7(5)
F7	C7	C6	117.4(5)	P2	C36	C37	119.4(4)
C2	C7	C6	122.5(5)	P2	C36	C41	121.8(5)
S2	C8	C9	120.7(3)	C37	C36	C41	121.8(5)
S2	C8	C13	124.6(3)	C36	C37	C38	120.3(5)
C9	C8	C13	114.5(4)	C37	C38	C39	118.8(5)
F9	C9	C8	119.5(4)	C38	C39	C40	121.7(6)
F9	C9	C10	117.1(4)	C39	C40	C41	120.2(6)
C8	C9	C10	123.3(4)	C36	C41	C40	117.3(5)
F10	C10	C9	120.7(4)	F10	C10	C11	119.4(4)

Los ángulos y distancias de enlace determinados para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ corresponden con los valores esperados, de acuerdo a estructuras similares y en términos de los modelos de enlace. Se puede observar que el paladio presenta una geometría plana cuadrada distorsionada, teniendo el ángulo P1-Pd-P2 un valor de tan solo 84.81° . Valores similares para este ángulo se reportan para los complejos $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{SCN})(\text{NCS})]^{22}$ y $[\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2]^{23}$ (85.4 y 85.82° respectivamente). El valor de este ángulo es un efecto de la presencia del metalociclo. La formación del anillo de 5 miembros implica restricciones estéricas que provocan la disminución observada en el ángulo, con respecto a estructuras no tensionadas. De la misma manera, el ángulo opuesto, es decir S1-Pd-S2 es de 100.88° , como producto de la misma distorsión.

Los ángulos de enlace alrededor de los átomos de fósforo indican una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, indicativa de una hibridación sp^3 en estos átomos, teniendo todos valores alrededor de los 109° . Los mayores ángulos alrededor del fósforo, alrededor de 117° , corresponden a los enlaces (Pd-P-anillo aromático *cis*), producto, tal vez, del impedimento estérico causado por la cercanía de los grupos pentafluorotiofenolato con el anillo aromático *cis* sobre el fósforo. Y como es de esperarse, los ángulos de los enlaces (Pd-P-carbono de la difosfina) son ligeramente menores a 109° , también por efecto de la tensión en el metalociclo.

Con respecto a la geometría en los átomos de azufre, observamos que esta es tetraédrica. Solo en uno de los átomos de azufre está ligeramente distorsionada, lo cual probablemente se deba solo al empaquetamiento de la molécula en la celda cristalina, o a errores propios del cálculo de la estructura.

²² Palemk, G. Mathew, M. Steffen, W. Beran, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, p.1059. (1975)

²³ Stepfico, W. Palemk, *J. Inorg. Chem.* **15**, p.2432 (1976)

En los anillos aromáticos todos los ángulos considerados están alrededor de los 120°, hecho congruente con la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. En la figura 5.2 podemos observar además como los anillos pentafluorotiofenolato se acomodan en posición casi paralela entre sí.

Las distancias de enlace también son similares a las existentes en sistemas parecidos al que aquí se considera. Así, las distancias Pd-P y Pd-S son de valor comparable a las observadas en múltiples complejos de paladio. La tabla 5.3 muestra las distancias Pd-P y Pd-S en sistemas con dppe²⁴:

Tabla 5.3.- Distancias promedio Pd-P y Pd-S en algunos complejos con dppe.

Enlace	Compuesto	Distancia (Å)	Átomo <i>trans</i>	Referencia
Pd-P	[Pd(dppe)Cl ₂]	2.230	Cl	22
	[Pd(dppe)(SCN)(NCS)]	2.243	N	23
	[Pd(dppe)(SCN)(NCS)]	2.258	S	23
	[Pd(dppe)(SΦ) ₂]	2.261	S	24
	[Pd(dppe)(SC ₆ F ₅) ₂]	2.264	S	este trabajo
Pd-S	[Pd(dppe)(SΦ) ₂]	2.349	P	24
	[Pd(dppe)(SC ₆ F ₅) ₂]	2.359	P	este trabajo
	[Pd(dppe)(SCN)(NCS)]	2.364	P	23

En esta tabla también se puede apreciar que el átomo en posición *trans* al enlace Pd-P influye la longitud de este. Palenik, *et al.*²³, han propuesto que esta variación se debe a un efecto σ del grupo en *trans*, sin embargo en esta serie el grupo

²⁴Wei, G. Lin, H. *Acta Cryst.* C46, p.2457 (1990)

pentafluorotiofenolato es el que más alarga el enlace Pd-P, y esto puede explicarse vía el modelo de retrocoordinación $\sigma-\pi$.

Las distancias de enlace en el grupo pentafluorotiofenolato, es decir, las distancias C-C, C-F y C-S corresponden cercanamente a valores previamente observados en compuestos metálicos que contienen este anión como ligante terminal²⁵. La tabla 5.4 muestra una comparación entre los valores determinados por Fenn, *et al.*²⁶ para las distancias de enlace en el grupo pentafluorotiofenolato en di- μ -pentafluorotiofenolato-*trans*-bis-[(pentafluorotiofenolato)(trifenilfosfina)paladio(II)], con las reportadas por Martin¹³ para $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{H}_3\text{CSC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_3)]$ y las observadas en este trabajo para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppf}]$:

Tabla 5.4.- Comparación de distancias de enlace en el pentafluorotiofenolato entre $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppf}]$ y di- μ -pentafluorotiofenolato-*trans*-bis-[(pentafluorotiofenolato)(trifenilfosfina)paladio(II)]. Las distancias reportadas son distancias promedio.

Enlace	Distancia determinada por Fenn, <i>et al.</i> (Å)	Distancia determinada por Martin (Å)	Distancia determinada para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppf}]$ (Å)
C-S	1.725	1.768	1.751
C-F	1.376	1.342	1.343
C-C	1.390	1.376	1.378

En general la estructura es consistente con lo esperado y conocido para este tipo de sistemas.

V.b) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppp}]$.

La figura 5.3 muestra la estructura cristalina de este compuesto. La tabla 5.5 muestra las distancias de enlace para este compuesto, y la 5.6 los ángulos de enlace.

²⁵Howard, J. Stansfield, R. Woodward, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.246, (1976)

²⁶Fenn, R.H. Segrou, G.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.331 (1972)

Tabla 5.5.-Distancias de enlace en [Pd (SC₆F₅)₂ dppp]

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
Pd	S1	2.352(1)	C6	C7	1.367(7)
Pd	P1	2.275(1)	C8	C9	1.543(5)
S1	C2	1.748(4)	C10	C11	1.408(6)
P1	C9	1.833(5)	C10	C15	1.389(6)
P1	C10	1.816(5)	C11	C12	1.411(9)
P1	C16	1.809(4)	C12	C13	1.377(8)
F3	C3	1.346(5)	C13	C14	1.396(8)
F4	C4	1.337(6)	C14	C15	1.411(8)
F5	C5	1.337(6)	C16	C17	1.392(7)
F6	C6	1.341(5)	C16	C21	1.401(8)
F7	C7	1.343(5)	C17	C18	1.415(8)
C2	C3	1.378(6)	C18	C19	1.380(1)
C2	C7	1.398(5)	C19	C20	1.380(1)
C3	C4	1.362(6)	C20	C21	1.411(8)
C4	C5	1.378(7)			
C5	C6	1.359(7)			

Tabla 5.6.-Ángulos de enlace en [Pd (SC₆F₅)₂ dppp]

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
Si	Pd	P1	85.43(3)	C5	C6	C7	120.5(4)
Pd	Si	C2	110.7(1)	F7	C7	C2	119.7(4)
Pd	P1	C9	111.9(1)	F7	C7	C6	117.7(4)
Pd	P1	C10	116.0(1)	C2	C7	C6	122.7(4)
Pd	P1	C16	113.5(1)	P1	C9	C8	114.4(3)
C9	P1	C10	104.9(2)	P1	C10	C11	118.1(3)
C9	P1	C16	102.1(2)	P1	C10	C15	120.3(3)
C10	P1	C16	107.2(2)	C11	C10	C15	121.4(4)
Si	C2	C3	120.3(3)	C10	C11	C12	118.3(5)
Si	C2	C7	124.9(3)	C11	C12	C13	120.4(5)
C3	C2	C7	114.6(4)	C12	C13	C14	121.4(6)
F3	C3	C2	119.8(4)	C13	C14	C15	119.1(5)
F3	C3	C4	116.6(4)	C10	C15	C14	121.4(6)
C2	C3	C4	123.5(4)	P1	C16	C17	121.5(4)
F4	C4	C3	120.7(4)	P1	C16	C21	117.0(4)
F4	C4	C5	119.3(4)	C17	C16	C21	121.4(4)
C3	C4	C5	120.0(4)	C16	C17	C18	118.8(6)
F5	C5	C4	120.2(4)	C17	C18	C19	119.4(6)
F5	C5	C6	121.1(4)	C18	C19	C20	122.0(6)
C4	C5	C6	118.7(4)	C19	C20	C21	119.6(6)
F6	C6	C5	118.9(5)	C16	C21	C20	118.7(6)
F6	C6	C7	120.6(4)				

La estructura de este complejo no es muy distinta a la de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$. La geometría alrededor del paladio vuelve a estar distorsionada, aunque en menor medida, dado que los requerimientos de la dppp son menores, al formar un anillo de 6 miembros. Diferencias notables encontramos alrededor del fósforo. En este caso, los ángulos (Pd-P-carbono de la difosfina) son ligeramente mayores a 109° , a la inversa del complejo con dppe. Esto se debe al tamaño del metalociclo, que en este caso es menos restrictivo.

En general las geometrías para todos los átomos cumplen con lo dicho para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$, por lo que no se discutirán de nuevo.

La distancia observada Pd-P de 2.275 Å está cerca del intervalo normalmente observado para fósforo *cis*-quelato^{18,19,23,24}. La tabla 5.7 muestra los valores de la distancia Pd-P para algunos complejos con dppe:

Tabla 5.7.- Distancia de enlace Pd-P en algunos complejos con dppe.

Enlace	Compuesto	Distancia (Å)	Átomo <i>trans</i>	Referencia
Pd-P	$[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OH})_2](\text{TfO})_2$	2.228	O	18
	$[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OH})_2](\text{TfO})[\text{TfO}]$	2.233	O	18
	$[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OH})_2]\text{TsO}[\text{TsO}]$	2.236	O	19
	$[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{NCS})_2]$	2.241	N	23
	$[\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$	2.247	Cl	24
	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppp}]$	2.275	S	este trabajo

Al igual que en el caso del complejo $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ observamos que la distancia Pd-P depende del grupo *trans* a la difosfina, teniéndose la mayor longitud de enlace para el ligante pentafluorotiofenolato. Nuevamente esto se puede explicar mediante el modelo de retrocoordinación σ - π .

Las distancias promedio C-S (1.718 Å), C-F (1.341 Å) y C-C (1.374 Å) del pentafluorotiofenolato están dentro de los valores usuales, y son especialmente parecidas a las observadas en $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppe}]$ (ver tabla 5.4).

Por otro lado, se puede observar también que la distancia P1-C9 en $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppp}]$, es casi idéntica a la distancia P1-C14 en $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppe}]$, lo que indica que este enlace no se ve mayormente afectado por el tamaño de la cadena alifática en la difosfina.

Al comparar las distancias promedio Pd-S y Pd-P en los complejos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppp}]$, observamos que a una mayor distancia Pd-P corresponde una menor distancia Pd-S. Esto se muestra en la tabla 5.8:

Tabla 5.8.- Comparación de las distancias Pd-S y Pd-P en los complejos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppp}]$

Complejo	Distancia promedio Pd-S (Å)	Distancia promedio Pd-P (Å)
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppe}]$	2.359	2.264
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2 \text{ dppp}]$	2.352	2.275

Si bien es cierto que el aumento en la distancia Pd-P es debido al aumento en el tamaño del metalociclo, de 5 a 6 miembros, el acortamiento en la distancia Pd-S parece estar de acuerdo con una mayor densidad electrónica $\text{Pd} \rightarrow \text{S}$, quizá provocada por un ligero efecto de donación σ de la cadena propílica de la dppp. Justamente en RMN ^{19}F , se observa un ligero efecto de protección de la dppp sobre el anillo perfluorado con respecto al compuesto con dppe.

Sin embargo es difícil decidir que efectos ocasionan estos cambios, dado que se conoce que también los efectos de retrocoordinación en estos ligantes juegan un papel importante²⁷.

²⁷ Pignolet, L. Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes. Plenum Press, NY (1983).

CONCLUSIONES

- Las fosfinas bidentadas dppm, dppe y dppp reaccionan con el polímero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ para dar lugar a los complejos de baja nuclearidad $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppp}]$. Así, fue posible dar uso al polímero, que generalmente observa poca reactividad.
- Los espectros de infrarrojo muestran en la región de baja energía, bandas características que permiten distinguir entre fosfinas enlazadas como quelatos y fosfinas enlazadas como puentes.
- El espectro de RMN ^{111}In de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$ permite asignarle una geometría *cis* al átomo de paladio.
- En RMN ^{19}F se observó un corrimiento hacia bajo campo de todas las señales del espectro, en el orden $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppp}] > [\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}] > [\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$.
- Para cada compuesto los grupos pentafluorotiofenolato son indistinguibles entre sí.
- Los espectros de RMN ^{31}P muestran que para cada compuesto, existe equivalencia entre los átomos de fósforo. Además muestran que existe gran influencia del tamaño de la cadena alquímica enlazada al fósforo, sobre el desplazamiento químico observado.
- La espectroscopia de masas permite asignarle convincentemente una estructura dimérica $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$, al compuesto con dppm.

- Las estructuras de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppp}]$ determinadas por difracción de rayos X muestran que la geometría alrededor del átomo de paladio es cuadrada distorsionada. La distorsión es mayor en el complejo con dppe.
- El tamaño del anillo quelato en $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppe}]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppp}]$ influye el valor de los ángulos y distancias de enlace alrededor de los átomos de paladio, fósforo y azufre.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

I.- Reactivos e Instrumentación.

- a) *Disolventes.* Se utilizaron disolventes grado analítico de las marcas Merck y J.T. Baker, los cuales fueron purificados siguiendo técnicas comunes.
- b) *Reactivos.* Para la síntesis del polímero se emplearon: nitrato de paladio (II) hidratado, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, grado analítico marca Aldrich; pentafluorotiofenol (97% pureza) de la misma marca e hidróxido de sodio J.T. Baker. Para la síntesis de los monómeros se utilizaron bisdifenilfosfinaetano (dppm), 1,2-bisdifenilfosfinaetano (dppe) y 1,3-bisdifenilfosfinaetano (dppp), también de la marca Aldrich.
- c) *Análisis elementales.* Fueron realizados en los laboratorios Galbraith (Tennessee, E.U.)
- d) *Puntos de Fusión.* Fueron determinados en un equipo Fisher-Jones, en un intervalo de 20 a 250°C y se reportan sin corrección.
- e) *Espectroscopia Infrarroja.* Los espectros vibracionales fueron obtenidos en un espectrómetro I.R. NICOLET de transformada de Fourier con computadora acoplada, empleando pastillas de bromuro de potasio. Los espectros fueron obtenidos en el rango de 4000 a 450 cm^{-1} .
- f) *Resonancia Magnética Nuclear.* Los espectros RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P fueron obtenidos en un instrumento SDS de 360 MHz con un espectrómetro modificado NT360, operando a 360, 338 y 145 MHz respectivamente, equipo propiedad de Spectral Data Services, de Illinois, E.U. Los desplazamientos químicos son relativos a TMS $\delta=0$ para protón, CFCl_3 $\delta=0$ para flúor y H_3PO_4 $\delta=0$ para fósforo.

- g) *Espectrometría de Masas*. Se utilizó un equipo de alta resolución MS Varian propiedad de la Universidad Autónoma de Madrid, operando con un voltaje de aceleración de 4 keV. La muestra fue disuelta en acetona, y se utilizó una matriz de alcohol 3-nitrobenílico.
- h) *Difracción de Rayos X*. El estudio fue realizado por la Dra. María de Jesús Rosales Floz, en el CINVESTAV, del Instituto Politécnico Nacional.

II.- Síntesis del polímero $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$

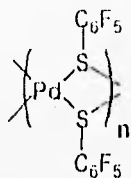


Figura 1.- polipentafluorotiofenolato de paladio (II).

El compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ fue preparado de acuerdo a la metodología descrita por Beck, *et al.*¹. En un matraz bola de 250 mL, 3.9 mmol (0.5 mL) de pentafluorotiofenol y 2 mL de disolución 2 M de NaOH fueron agregados con agitación a 100 mL de una disolución acuosa de nitrato de paladio, que contenía 1.96 mmol (0.451 g) de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Tras una hora en agitación se obtuvo un precipitado rojo-naranja. El precipitado fue lavado con agua varias veces, y finalmente fue secado. La masa obtenida de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ fue 0.95 g, lo cual corresponde a un rendimiento del 96.1%.

¹ Beck, W. Stetter, K. Tadros, S. Searzhans, K. *Chem. Ber.* 100, p.3944 (1967)

III.- Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{dppm}]_2$

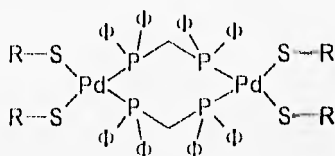


Figura 2.- $[\text{bis}(\text{difenilfosfinometano})\text{bis}(\text{pentafluorotiofenolato})\text{paladio}(\text{II})]$

Este compuesto fue preparado mezclando en un matraz bola de 100 mL, 0.1008 gramos de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ con 0.0768 gramos (0.2 mmol) de dppm en 50 mL de diclorometano. Tras tres días en agitación la suspensión roja que originalmente se tenía se tornó de un color naranja obscuro. Al evaporar el disolvente se obtuvo un polvo de color naranja, el cual fue posteriormente purificado mediante cromatografía en columna de sílica gel, usando como eluyente mezclas cloroformo-hexano (1:1), (2:1) y (3:1). De el producto resultante no fue posible obtener un monocristal, solo se obtuvieron polvos.

IV.- Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]$

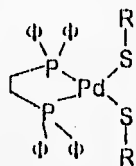


Figura 3.- $[1,2\text{-bis(difenilfosfinoetano)bis(pentafluorotiofemato)paladio (II)}$.

Este compuesto fue preparado mezclando en un matraz bola de 100 ml., 0.1008 gramos de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ con 0.0796 gramos (0.2 mmol) de dppe en 50 ml. de diclorometano. Tras un día en agitación, la suspensión que originalmente tenía color rojo, se tornó naranja claro. El disolvente se dejó evaporar, y se obtuvieron cristales con forma de aguja de color amarillo. El compuesto fue purificado mediante cromatografía en columna con soporte de sílica gel y como eluyente mezclas cloroformo-hexano 1:1, 2:1 y 3:1. Al evaporar el eluyente se obtuvieron monocristales que se utilizaron para el estudio de difracción de rayos X.

V.- Síntesis de $[Pd(SC_6F_5)_2 dppp]$

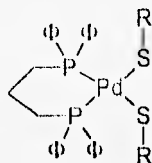


Figura 4.- [1,3-bis(difenilfosfinopropano)]bis(pentafluorotiofenolato)paladio (II).

Este compuesto fue preparado mezclando en un matraz bola de 100 mL, 0.1008 gramos de $[Pd(SC_6F_5)_2]_n$ con 0.0824 gramos (0.2 mmol) de dppp en 50 mL de diclorometano. Tras dos días en agitación, la suspensión que originalmente tenía color rojo, se tornó naranja. El disolvente se dejó evaporar, y se obtuvieron cristales con forma de aguja de color amarillo. El compuesto fue purificado mediante cromatografía en columna con soporte de sílica gel, y mezclas cloroformo-hexano (1:1), (2:1) y (3:1) como eluyentes. Al evaporar el eluyente se obtuvieron monocristales que se utilizaron para el estudio de difracción de rayos X.