

00523
26



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

COMPUESTOS DE Pd(II) CON 1'1'-BIS
(DIFENILFOSFINO FERROCENO) (DPPF) Y LIGANTES
BENCENTILATO FLUORADOS. UN EXAMEN DE LOS
EFECTOS ELECTRONICOS EN REACCIONES DE
ACOPLAMIENTO C-C CON LOS SISTEMAS CATALITICOS
Pd(DPPF)(SR_F)₂

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:
CESAR HERRERA ALVAREZ



MEXICO D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:

**Presidente
Vocal
Secretario
1^{er} Suplente
2^o Suplente**

**Prof. Hugo Torrens Miquel
Prof. Juventino García Alejandro
Prof. David Morales Morales
Prof. Jesús Gracia Mora
Prof. Rosa Isela Del Villar Morales**

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio # 3, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

Asesor del Tema



Dr. David Morales Morales

Sustentante



César Herrera Alvarez

A DIOS

Mi guía, fortaleza y amigo.

"Si te sientas en el camino, ponte de frente a lo que aun has de andar y de espaldas a lo ya andado"

A MIS QUERIDOS PADRES ROSALBA Y GILBERTO

La tenacidad, amor y deseos de triunfo son solo una pequeña parte de todo lo que debo de aprender de ustedes, no tengo palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí, Cumpló otra meta en mi vida, gracias por guiarme a ella.

A MIS HERMANOS GILBERTO Y ALEJANDRO

*Gracias por siempre estar aquí.
Gilberto, por tú tolerancia y apoyo; Alejandro, por tú amistad y apoyo incondicional.*

A MI QUERIDO ENANITO ALEJANDRO ANDRÉ

A cada momento podemos ver milagros, uno de ellos eres tú, que con una sonrisa eres capaz de cambiar el mundo.

"Hay que haber vivido un poco para comprender que todo lo que se persigue en esta vida sólo se consigue arriesgando a veces lo que más se ama."

No puedo dejar de mencionar a todas esas personas que siempre me han apoyado y como son tantas espero no omitir a nadie:

Laura Candelaria Lemus, Mariano Ibarra, Ricardo Negrete, Paulina Guerrero, Daniel Canseco.

Arturo Alvarez (†) y Manuel Herrera (†), que siempre han estado conmigo.

Alicia, Martha, Isabel, Arturo, Carlos, Marcos, Paola, Manolo y Jose Eduardo.

Genoveva (†), Juan, Ana, María, Guadalupe, Rubén, Benjamín, Ari, Daniela, Teresa, Iván, Juan.

Alejandra, Valeria, Malena, Maribel, Zarco, Tona, Marín, Paco, Flanders, Vero y Raúl, Manolo y Memo.

Etna, Tania, Roxana, Liliana, Cecilia, Gabriela, Tomas.

A todos mis amigos de Salvatierra (Silvia, Nancy, Memo, Ismael, Lalo, Alan, Avidan (†) y derivados) y a los cuates de Pénjamo.

A mi querida amiga Katia (†) (Dios quiso tener otro angelito en el cielo, pero sé que a un lado de él nos estas cuidando).

"Quiéreme cuando menos lo merezca, porque será cuando más lo necesite."

Hay cosas que no se pueden decir con palabras, este trabajo no va a cambiar al mundo, pero si cambio el mío y mi visión de la Química, no me queda más que agradecer a la persona que siempre estuvo al tanto de esta investigación, Dr. David Morales Morales, por tú apoyo, enseñanza y motivación... Gracias, es muy gratificante poder trabajar contigo.

También debo de agradecer a esos profesores que en realidad se esmeran en enseñar y han hecho este proceso más fácil.

A los laboratorios de análisis de masas, IR, RMN, a los cristalografos y al Dr. Juventino García Alejandro por su ayuda en la cromatografía de gases, a Valente por su ayuda en fósforo.

Ha esa persona que me motivo a estudiar esta carrera, gran amigo, persona y profesor Ricardo Gómez Govea.

Resultados preliminares de este trabajo fueron presentados en el XXV Congreso Latinoamericano de Química, en Cancún Quintana Roo, México, en Septiembre del año 2002.

"Disfruta hoy, es más tarde de lo que crees."

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

dppf	difenilfosfinoferroceno
cod	1,5-ciclooctadieno
SR _f	Ligante bencentiolato fluorado
SC ₆ F ₅ ⁻	Pentafluorotiofenolato
SC ₆ F ₄ H ⁻	2,3,5,6-Tetrafluorotiofenolato
SC ₆ H ₄ (CF ₃) ⁻	2-Trifluorometiltiofenolato
SC ₆ H ₄ (F-4) ⁻	4-Fluorotiofenolato
SC ₆ H ₄ (F-3) ⁻	3-Fluorotiofenolato
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
MHz	Mega hertz
desc.	Descompone
PM	Peso molecular
RMN	Resonancia magnética nuclear
IR	Infrarrojo
°C	Grados centígrados
t.a.	Temperatura ambiente
CHCl ₂	diclorometano
ml	mililitros
t.r.	Tiempo de retención
Eg	Electronegatividad grupal

INDICE

Tema	Página
Abreviaturas y símbolos	
1. Antecedentes	5
1.1 Compuestos Bimetálicos	6
1.1.1 [Pd(dppf)Cl ₂]	6
1.2 Ligantes bencenotolato fluorados	8
1.3 Reacción de acoplamiento (Reacción de Heck)	10
1.4 Catálisis homogénea	13
2. Análisis de resultados y discusión	16
2.1 Resultados de caracterización de los precursores catalíticos	19
2.1.1 [Pd(dppf)Cl ₂]	19
2.1.2 [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	24
2.1.3 [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	28
2.1.4 [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃) ₂) ₂]	32
2.1.5 [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	36
2.1.6 [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	40
2.2 Análisis Cristalográficos	46
2.2.1 [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	46
2.2.2 [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	51
2.2.3 [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	53
2.2.4 [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	55
2.2.5 [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	57
2.2.6 Información cristalográfica	59
2.2.7 Relaciones comparativas entre los compuestos bencenotolato fluorados	59
2.2.8 Experimentos catalíticos de reacción de Heck	64
2.2.8.1 Reacción catalítica de formación de estilbeno utilizando como precursor catalítico al compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	65
2.2.8.2 Reacción catalítica de formación de estilbeno utilizando como precursores catalíticos los compuestos [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂], [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂], [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂], [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂].	69

2.2.9	Relaciones comparativas de los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas de formación de cis y trans - estilbena	69
3.	Conclusiones	73
3.1	Trabajo a realizar	74
4.	Procedimiento experimental	76
4.1	Reactivos e instrumentación	77
4.2	Síntesis de materias primas	78
4.2.1	[Pd(dppf)Cl ₂]	78
4.3	Reacciones de los compuestos bimetalicos con los ligantes bencilolato fluorados	79
4.3.1	[Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	79
4.3.2	Reacciones del compuesto de Pd(II) con el resto de la serie de los ligantes bencilolato fluorados	80
4.4	Reacciones catalíticas de obtención de cis y trans - estilbena	81
	Anexos	82
Anexo A	Tabla de datos cristalográficos	83
Anexo B	Espectros de cromatografía de gases de la reacción de formación de cis, trans - estilbena	84

ÍNDICE DE FIGURAS

	Figura	Página
1.	Estructura de [Pd(dppf)Cl ₂]	6
1.1	Uso de la dppf en aminación de arilos	7
1.2	Obtención de [Pd(dppf)Cl ₂]	7
1.3	Reacción de síntesis de dendrones usando la reacción de Heck	10
1.3.1	Representación general de reacciones de acoplamiento C-C	11
1.3.2	Esquema general de la reacción de Heck	11
1.3.3	Ciclo catalítico para la vinilación de Heck con catalizadores de Pd	12
1.4.1	Variaciones de estructuras y reactividad del catalizador	14
2.1	Diagrama general de la ruta sintética propuesta	17
2.1.1.1	Espectro de IR del compuesto base [Pd(dppf)Cl ₂]	20
2.1.1.2	Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)Cl ₂]	21
2.1.1.3	Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)Cl ₂]	22
2.1.1.4	Espectro de masas FAB ⁺ para el compuesto [Pd(dppf)Cl ₂]	23
2.1.2.1	Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	24
2.1.2.2	Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	25
2.1.2.3	Espectro de RMN- ¹⁹ F en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	26
2.1.2.4	Espectro masas FAB ⁺ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	27
2.1.3.1	Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	28
2.1.3.2	Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	29
2.1.3.3	Espectro de RMN- ¹⁹ F en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	30
2.1.3.4	Espectro de masas FAB ⁺ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	31
2.1.4.1	Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	32
2.1.4.2	Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	33
2.1.4.3	Espectro de RMN- ¹⁹ F en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	34
2.1.4.4	Espectro de masas FAB ⁺ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	35
2.1.5.1	Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₃ F-4) ₂]	36

2.1.5.2	Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	37
2.1.5.3	Espectro de RMN- ¹⁹ F en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	38
2.1.5.4	Espectro de masas FAB ⁺ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	39
2.1.6.1	Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	40
2.1.6.2	Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	41
2.1.6.3	Espectro de RMN- ¹⁹ F en CDCl ₃ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	42
2.1.6.4	Espectro de masas FAB ⁺ para el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	43
2.2.1.1	Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	46
2.2.1.2	Acomodo de celda del primer polimorfo del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	48
2.2.1.3	Acomodo de celda del segundo polimorfo del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	49
2.2.1.4	Diagrama sobrepuesto de los polimorfos 1 y 2	50
2.2.2.1	Diagrama ORTEP al 50 % probabilidad del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	51
2.2.2.2	Acomodo de celda del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	52
2.2.3.1	Diagrama PLUTO al 50 % de probabilidad del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	53
2.2.3.2	Esquema del acomodo de celda del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)) ₂]	54
2.2.4.1	Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	55
2.2.4.2	Diagrama de acomodo de celda del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	56
2.2.5.1	Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	57
2.2.5.2	Diagrama de acomodo de celda del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	58
2.2.8.1	Esquema de la reacción catalítica de Heck de formación de estilbena	64
2.2.8.1.1	Cromatograma de la mezcla de reacción para la formación de <i>cis</i> y <i>trans</i> – estilbena utilizando como precursor catalítico el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	65
2.2.8.1.2	Espectro de masas del pico correspondiente al estireno utilizando como precursor catalítico el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	66
2.2.8.1.3	Espectro de masas del 2º pico correspondiente al bromobenceno utilizando como precursor catalítico el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	66
2.2.8.1.4	Espectro de masas correspondiente al <i>cis</i> –etilbena utilizando como precursor catalítico el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	67
2.2.8.1.5	Espectro de masas correspondiente al <i>trans</i> –etilbena utilizando como precursor catalítico el compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	68

INDICE DE TABLAS

	Tabla	Página
1	Punto de fusión de los compuestos Pb(SR _F)	9
2	Solubilidades relativas de Pb(SR _F)	9
3	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	47
4	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el segundo isomorfo del compuesto [Pd(dppf)(SC ₆ F ₅) ₂]	48
5	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para [Pd(dppf)(SC ₆ F ₄ H-4) ₂]	52
6	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2) ₂)]	54
7	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-4) ₂]	56
8	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para [Pd(dppf)(SC ₆ H ₄ F-3) ₂]	58
9	Relación de áreas y rendimientos de acuerdo al precursor catalítico utilizado	69

INDICE DE GRÁFICAS

	Gráfica	Página
1	Eg vs Desplazamiento de fósforo	44
2	Eg vs ángulos S-Pd-S	60
3	Eg vs ángulos P-Pd-P	60
4	Eg vs Longitud de enlace Pd-P (Å)	61
5	Eg vs Longitud de enlace Pd-S (Å)	62
6	Rendimiento del <i>cis</i> – estilbeno en función del precursor catalítico	70
7	Rendimiento del <i>trans</i> – estilbeno en función del precursor catalítico	71

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de acoplamiento C-C son de gran importancia a nivel industrial, la producción de compuesto a través de estas reacciones tiene incidencia en áreas de la Química como son la síntesis de fármacos. De manera común estas reacciones se llevan a cabo utilizando catalizadores a base de paladio y platino, sin embargo las condiciones de reacción empleadas no permiten el control de la regioselectividad y en muchos casos los rendimientos de estas reacciones no resultan costables para las compañías que se han aventurado a utilizar este tipo de compuestos en sus procesos, si a todo esto se añade que los compuestos de paladio empleados descomponen fácilmente bajo las condiciones de trabajo empleadas, la necesidad de nuevas especies más reactivas en un proceso en particular, pero estables frente a su descomposición, se hace prioritaria.

Por lo anterior, en años recientes la comunidad química se ha enfocado al diseño de especies basadas en paladio con el fin de obtener complejos que resulten más activos y térmicamente estables bajo las condiciones de trabajo, al mismo tiempo se ha pretendido reducir los costos de estos procesos a través del uso de materias primas como los clorocompuestos, sin embargo, esto ha llevado nuevamente a la búsqueda de especies térmicamente más robustas toda vez que la energía necesaria para activar el enlace C-Cl es considerablemente mayor que aquella de su contraparte con yodo.

Dentro de los ligantes utilizados para llevar a cabo esta transformación la 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf) ha sido utilizada por su capacidad para funcionar como quelato coordinándose por ambos átomos de fósforo y también por la posibilidad de participación del hierro contenido en el ferroceno en la actividad del centro metálico de paladio. Particularmente, la especie $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ ha demostrado ser activa en reacciones de acoplamiento C-C como la reacción de Heck y en condiciones que hacen posible el uso, no solamente de yodocompuestos, sino también de bromocompuestos. Así, se puede establecer que a través del estudio de las propiedades estéricas o electrónicas de los ligantes presentes en el complejo, se puede ganar una mejor comprensión de los factores que afectan a este sistema en reacciones de formación de enlaces C-C. Los ligantes

bencentiolato fluorados ofrecen un excelente control de las propiedades electrónicas que se pueden conferir a un metal por lo que estos compuestos resultan ideales para el estudio del efecto de propiedades electrónicas en el presente sistema.

Considerando lo anterior se establecieron los siguientes objetivos para el presente trabajo.

- a) Síntesis y caracterización de compuestos bimetalicos de paladio del tipo $[\text{Pd}(\text{SR}_f)_2(\text{dppf})]$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_4\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2}-(\text{CF}_3), \text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$).
- b) Llevar a cabo experimentos en la reacción de Heck, usando los compuestos sintetizados como precursores catalíticos con el fin de examinar el efecto electrónico de ligantes bencentiolato en las reacciones de acoplamiento C-C.

Para esto, el presente trabajo se ha dividido en cuatro capítulos:

Capítulo 1. Antecedentes.

El cual contiene información relevante relacionada con compuestos bimetalicos, características de los ligantes bencentiolato fluorados, generalidades y mecanismo de reacción de acoplamiento C-C (reacción de Heck) e información general sobre catálisis homogénea.

Capítulo 2. Análisis de resultados y discusión.

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P , ^{19}F), espectrometría de masas y análisis de difracción de rayos X de monocristal, para los compuestos sintetizados así como los resultados obtenidos en los experimentos catalíticos en la reacción de Heck.

Capítulo 3. Conclusiones.

Se exponen las conclusiones alcanzadas en base al análisis de los resultados presentados en el capítulo 2.

Capítulo 4. Procedimiento Experimental.

Se presenta el equipamiento y las técnicas experimentales empleadas en la síntesis de los compuestos utilizados como precursores catalíticos, al igual que el procedimiento para la evaluación catalítica de éstos.

CAPITULO UNO

ANTECEDENTES

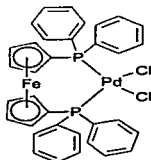
1. ANTECEDENTES

1.1 Compuestos Bimetálicos.

El empleo de compuestos bimetalicos en reacciones cataliticas ha ido en aumento en los últimos años debido a que ofrecen la posibilidad de activar tanto moléculas orgánicas como inorgánicas¹, una de las características fundamentales de estos compuestos es la posibilidad de que los dos centros metalicos colaboren y funcionen mejor que de manera independiente, lo que ha llevado a que compuestos de este tipo sean empleados en diversos procesos cataliticos como es la reacción de Fisher Tropsh², reacciones de migración alquilica promovida por metales³, isomerización, dimerización y oligomerización⁴, etc.

1.1.1 1,1'-biscloro(difenilfosfinoferroceno) Paladio(II)

Las propiedades de los derivados de ferroceno son de amplio estudio por su versatilidad y aplicaciones a nivel catalitico, estas pueden variar según los ligantes que estos compuestos presenten como sustituyentes. Por otro lado los complejos de paladio con ligantes trifenilfosfina se han usado ampliamente en reacciones de acoplamiento C-C (por ejemplo reacción de Heck).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1. Estructura de $[PdCl_2(dppf)]$

¹ Poilblanc R., J. Organomet. Chem., 1975, 94, 241

² Muetterties, E. L. y Stein, J. Chem. Rev. 1979, 79, 479.

³ Collman J. P., Rothrock R. K., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 7381.

⁴ Chisholm M. H., Huffman J. C., J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 4245.

En comparación con otras fosfinas la dppf forma complejos estables con diversas materias primas de Pd(II) y la solubilidad de las especies formadas en disolventes orgánicos ha hecho factible su uso en reacciones como es la metátesis de olefinas⁵ y en reacciones de aminación de arilos⁶ (Figura 1.1)

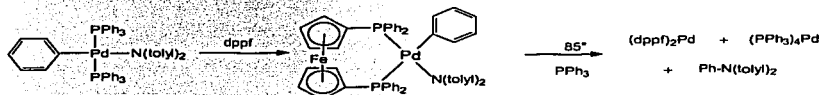


Figura 1.1. Uso de dppf en aminación de arilos.

El compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (figura 1)^{7,8} fue sintetizado por primera vez en 1971 y es empleado como precursor catalítico, sin embargo sufre de algunas limitantes como baja estabilidad térmica y actividad. El compuesto es obtenido fácilmente a través de la siguiente reacción⁵ (Figura 1.2).

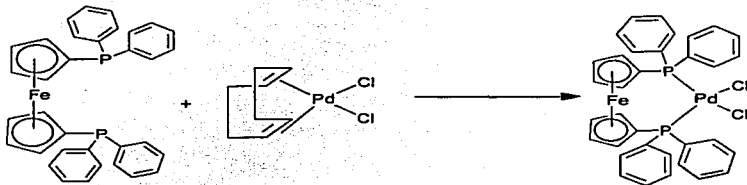


Figura 1.2. Obtención de $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$

⁵ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallics, A Concise Introduction, Second Edition, Ed. VCH.

⁶ Michael S. D., John F. H., J Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7217.

⁷ T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hiritsu, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 158-163

⁸ J.J. Bishop, A. Davidson, M. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, J. Organomet. Chem. 1991, 27, 241.

1999 CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de este compuesto se han diseñado diversos derivados buscando mejorar su estabilidad térmica y actividad, al tener cloros lábiles para poder llevar a cabo reacciones de doble sustitución y al tener al hierro en el complejo, se cree que puede funcionar como co-catalizador, además de la posibilidad de investigar de sus características electrónicas.

1.2 Ligantes bencentiolato fluorados.

Los compuestos bencentiolato fluorados ofrecen la posibilidad de un excelente control de las propiedades electrónicas que estos ligantes puedan conferir al centro metálico.

Este tipo de ligantes se pueden encontrar formando enlaces terminales o puente con el metal, debido a la facilidad que presenta el azufre para enlazarse, sin embargo el control cuidadoso de ciertos factores como el metal, el halógeno y el tamaño del radical puede evitar que la formación del enlace puente se lleve a cabo y por lo tanto evitar una potencial polimerización.

Los grupos bencentiolato fluorados son considerados pseudohalógenos, ya que su comportamiento es semejante al de los halógenos^{9,10}. El estudio de estos compuestos a sido típico de gran interés en los últimos años, pero se ha basado en uno en particular el 2,3,4,5,6-pentafluorotiofenolato, estudios que comprenden desde sus características físicas y químicas con diversos metales¹¹, hasta efectos sobre ciclización y eliminación M-H¹². De manera general, existen reportadas tablas sobre propiedades físicas y solubilidades¹³ (Tabla 1 y 2) de diversos compuestos bencentiolato fluorados, las cuales fueron de gran utilidad para la selección del disolvente en las reacciones que se presentan en este trabajo.

⁹ Dance I. G., *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1037.

¹⁰ Robson P., Stacey M., Stephens R., Tailow J. C., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4753.

¹¹ Por ejemplo: a) M.E. Peach, *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 2699. b) Redon R., Torrens H., Wang Z. H., Morales-Morales D., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 16. c) Redon R., Cramen R., Bernes S., Morales-Morales D., Torrens H., *Polyhedron*, **2001**, *20*, 3119. d) Morales- Morales D., Zheng Y., Dilworth J.R., Redon R., Torrens H., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *314*, 37.

¹² A. C. Albéniz, P. Espinet, Y.S. Lin., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7145

¹³ Bertrán Vila A., García Alejandro J., Martín E., Sosa P., Torrens H., *Rev. Soc. Quim. Méx.* **1993**, *185*, 37.

Compuesto	P.F. (°C)
$Pb(SC_6F_5)_2$	211-2
$Pb(S-p-C_6F_4H)_2$	>290
$Pb(S-o-C_6H_4F)_2$	237-8
$Pb(S-m-C_6H_4F)_2$	176-7
$Pb(S-p-C_6H_4F)_2$	242-3
$Pb(S-m-C_6H_4(CF_3))_2$	205-6

Tabla 1. Punto de fusión de los compuestos $Pb(SR)_2$.

TESIS
FALLA DE ORIGEN

Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8
$Pb(SC_6F_5)_2$	MS	I	I	I	I	MS	MS	MS
$Pb(S-p-C_6F_4H)_2$	S	S	S	I	I	I	MS	MS
$Pb(S-o-C_6H_4F)_2$	I	PS	I	I	I	I	MS	MS
$Pb(S-m-C_6H_4F)_2$	I	I	I	I	I	I	MS	MS
$Pb(S-p-C_6H_4F)_2$	PS	PS	PS	I	PS	I	MS	MS
$Pb(S-m-C_6H_4(CF_3))_2$	S	PS	I	I	PS	I	MS	MS

1. Acetona, 2. Cloroformo, 3. Diclorometano, 4. Hexano, 5. Etanol, 6. Metanol, 7. Dimetil sulfoxido, 8. Dimetilformamida.
MS. Muy soluble (>100 mg/ml), S. Soluble, (100-10 mg/ml), PS. Poco soluble (10-5 mg/ml), I. Insoluble (<5 mg/ml)

Tabla 2. Solubilidades de $Pb(SR)_2$.

El estudio de los efectos electrónicos de estos compuestos sobre un centro metálico puede proporcionar información de gran valor para la comprensión del efecto de sustituyentes halogenados en este caso Fluor, en la activación de precursores catalíticos en diferentes tipos de reacciones, para el caso particular de este trabajo, la reacción de Heck.

1.3 Reacción de acoplamiento C-C (Reacción de Heck).

Probablemente las reacciones de acoplamiento C-C y C-heteroátomo catalizadas por complejos de Pd se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna.^{14,15} Esta construcción de nuevos enlaces C-C usando catalizadores basados en metales de transición del grupo del platino es un paso fundamental en la síntesis, por ejemplo, de polímeros^{16,17} (Figura 1.3).

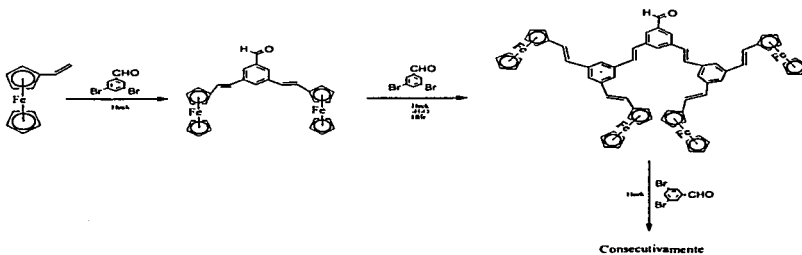


Figura 1.3. Reacción de síntesis de dendrones usando la reacción de Heck.

¹⁴ A. Meijere, F. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 2379.

¹⁵ P. Beletskaya, A. Chepur, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 3009.

¹⁶ J. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508.

¹⁷ V. Farina, V. Krishnamurthy, W. Scott, *The Stille Reaction*. Ed Wesley, New York, 1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Existen diferentes tipos de reacciones de acoplamiento, algunas de importancia creciente, que implican una transmetalación y están catalizadas por Pd. Estas reacciones pueden representarse de manera general de acuerdo a la reacción representada en la Figura 1.3.1. Pueden citarse, por ejemplo, la reacción de Kharasch ($M = MgX$)¹⁸, la de Negishi ($M = ZnX$)¹⁸, la de Suzuki ($M = B(OH)_2$)¹⁸ y la de Hiyama ($M = SiR_3$)¹⁹

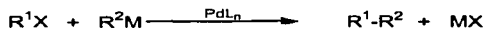


Figura 1.3.1. Representación general de reacciones de acoplamiento C-C.

Dentro de este tipo de reacciones, destaca la reacción de Heck ^{14,15,20,21,22}, que desde su descubrimiento a finales de los años 60, sigue siendo una de las más importantes reacciones catalíticas en síntesis orgánica, en esta reacción se realiza el acoplamiento, vía compuestos de Pd, entre un halogenuro y una olefina terminal. (Figura 1.3.2)



Figura 1.3.2. Esquema general de la reacción de Heck

¹⁸ K. A. Horn *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317.

¹⁹ S. P. Stanforth *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263

²⁰ H. Laurant, J. Mallet, H. Mestdagh, G. Ville, *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 632.

²¹ R. Brisbois, W. Batterman, S. Kragerud., *J. Chem. Ed.* **1977**, *74*, 832.

²² W. Herrmann, V. Böhm, C. Reisinger, *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 92.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Diversos estudios mecanísticos se han llevado a cabo para entender mejor como procede esta reacción¹⁵. Estudios que han llevado al planteamiento del siguiente esquema general de reacción (Figura 1.3.3).

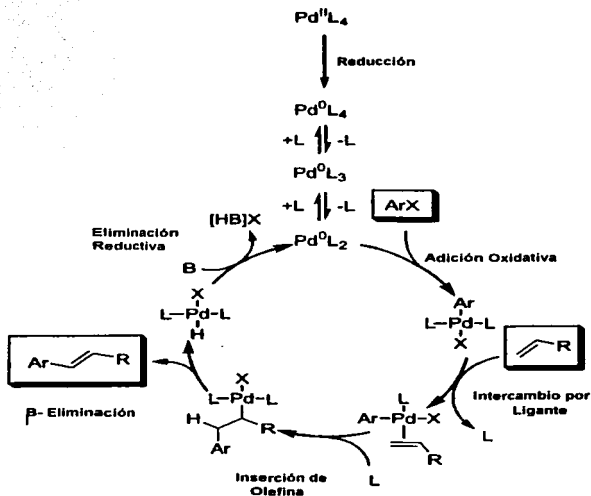


Figura 1.3.3 Ciclo catalítico general para la reacción de Heck con catalizadores de Pd.

Así, en este trabajo se han desarrollado sistemas bimetalicos (Fe-Pd) con ligantes tiolato fluorados que sirven como precursores catalíticos en la reacción de Heck. La presencia de estos ligantes SR_F servirá para analizar el efecto (preferentemente electrónico) que estos tienen en el desarrollo de las reacciones catalíticas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 Catálisis homogénea.

El tema de catálisis homogénea ha sido de gran y continuo interés a través de los años, desde el descubrimiento del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en 1890 se han sintetizado miles de compuestos, desde los sistemas más sencillos hasta aquellos sumamente complejos, que han probado ser de extenso uso como catalizadores ó percusores catalíticos en una gran variedad de reacciones químicas.

De manera general la catálisis homogénea se caracteriza por tener los reactivos y el catalizador en la misma fase ya sea líquida o gaseosa. En este tipo de catálisis se puede estudiar con cierta facilidad el mecanismo de reacción y por consecuencia se puede controlar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra de las ventajas que tiene este tipo de catálisis es la baja incidencia de envenenamiento de los catalizadores en comparación con aquellos empleados en catálisis heterogénea lo que a menudo obliga a costosos y complejos tratamientos de eliminación de impurezas y regeneración del catalizador (cuando es posible). El aspecto más importante de la catálisis homogénea es que su aplicación usando complejos organometálicos, ha sido decisivo en reacciones a nivel industrial a gran escala, particularmente aquellos que involucran sustratos quirales.

En los últimos veinte años se ha tenido un gran impulso en este tipo de catálisis usando complejos con metales de transición, ya que se pueden llevar a cabo procesos con altos rendimientos y selectividad, por mencionar algunos de los procesos que utilizan metales de transición tenemos el proceso *oxo* o *reppé* de carbonilación de olefinas (ácido acético); polimerización de olefinas (polietileno); adición de olefinas (polibutadieno); oxidación de olefinas (óxido de propileno); oxidación de alcanos y arenos (ácido tereftálico, adípico); polimerización-condensación (fibra de poliéster). Las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación, el acoplamiento C-C y la polimerización. Los catalizadores homogéneos son también efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones.

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, esto se logra obtener, con la selección adecuada del metal de transición, de los ligantes, del disolvente y otras condiciones de reacción. Esto es reflejo de que el conocimiento mecanístico que caracteriza a la reacción en catálisis permite optimizar el proceso, tanto en costos como en rendimientos.

La catálisis homogénea también presenta desventajas, la más evidente es la dificultad para separar el catalizador del medio de reacción, lo que representa a menudo un extra en la consideración de los costos.

En los años recientes el término catálisis homogénea se ha aplicado más específicamente al uso en disolución de ciertos compuestos organometálicos en los cuales un átomo central está rodeado por átomos o moléculas dispuestas en un patrón regular, estos se denominan ligantes, y en función de su naturaleza química el átomo central al que rodean puede estar en un estado de valencia positivo, negativo o cero. Ya en disolución estos complejos pueden presentar variaciones y reactividades diferentes (Figura 1.4.1).

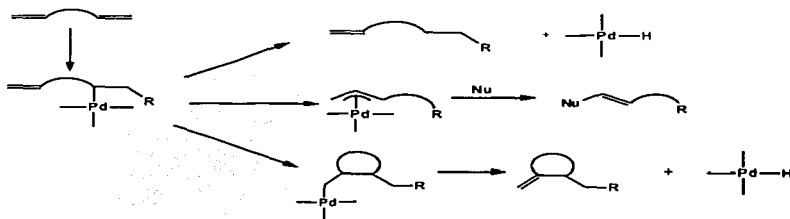


Figura 1.4.1. Variaciones de estructura y reactividad del catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A simple vista no existen lineamientos para indicar cuando un proceso catalítico homogéneo en fase líquida será más económico que un proceso catalítico heterogéneo para un mismo producto de reacción. Algunos factores como la selectividad, el control mismo de la reacción y la separación de productos y catalizador son tomados en cuenta para decidir entre un proceso u otro.

En este trabajo se efectúan reacciones catalíticas en fase homogénea. El tipo de reacción a estudiar será el de acoplamiento C-C (reacción de Heck), mediada por complejos de paladio^{23,24} y los ligantes empleados son tiolatos fluoroazufrados y la dppf.

²³ R. Redón, H. Torrens, Z. Whang, D. Morales. *J. Organomet. Chem.* 654, 16, 2002.

²⁴ D. Morales, R. Redón, Y. Zheng, J. Dilworth, *Inorg. Chim. Acta.* 328, 39, 2002.

CAPITULO DOS

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los objetivos de este trabajo es la síntesis y caracterización de compuestos bimetalicos de paladio con un centro metalico de hierro y ligante benciltiolato fluorado.

Una vez planteada la ruta sintetica (Fig. 2.1), se inici6 el proceso de síntesis de las materias primas bimetalicas:

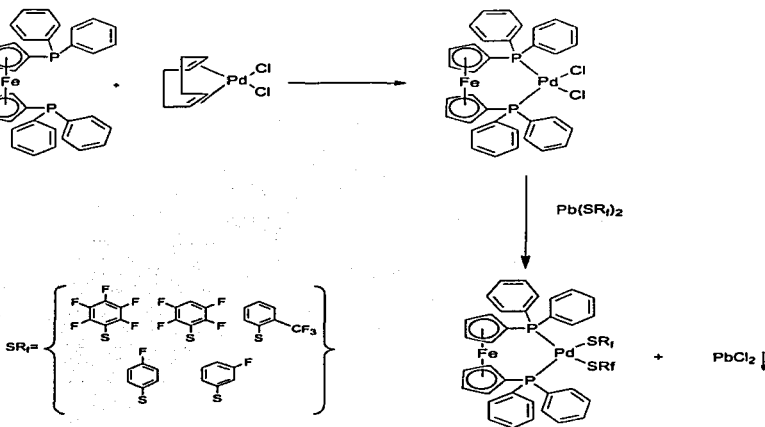


Figura 2.1. Diagrama general de la ruta sintetica propuesta.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la primera parte del diagrama se puede observar la reacción entre la dppf y $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ para obtener el $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$. Una vez obtenida esta materia prima de Paladio se pueden llevar a cabo las reacciones de metátesis con las sales de plomo de los compuestos bencilotiofluorados.

En este capítulo se analizarán los espectros obtenidos de los precursores catalíticos dando en cada uno de ellos los datos más relevantes y al final se presentarán las estructuras cristalinas y datos relevantes de forma global.

2.1 Resultados de caracterización de los precursores catalíticos de Pd(II).

2.1.1 [PdCl₂(dppf)]

Los resultados obtenidos para este compuesto coinciden con aquellos reportados en la literatura en relación a su caracterización^[5]. El compuesto es un sólido cristalino de color naranja con un punto de fusión de 264°C y un rendimiento de reacción del 85.5% basado en la dppf.

Espectroscopía infrarroja.

El análisis de espectroscopía de infrarrojo se realizó en pastilla de KBr. Las bandas más importantes que presenta este espectro (Fig. 2.1.1.1) se encuentran en la siguiente tabla:

<i>Compuesto</i>	<i>ν (cm⁻¹)</i>
[PdCl ₂ (dppf)]	3087, 1479, 1096, 744, 693, 493.

La señal en 3087 cm⁻¹ corresponde a la presencia de los anillos aromáticos en el compuesto, confirmándose con la señal en 1479 cm⁻¹. Las señales en 744 y 693 cm⁻¹ son representativas del enlace C-P. En este análisis es de importancia mencionar la señal en 1096 cm⁻¹ la cual corresponde a los grupos ciclopentadienilo del ferroceno, al igual que la señal en 439 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace Pd-Cl.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

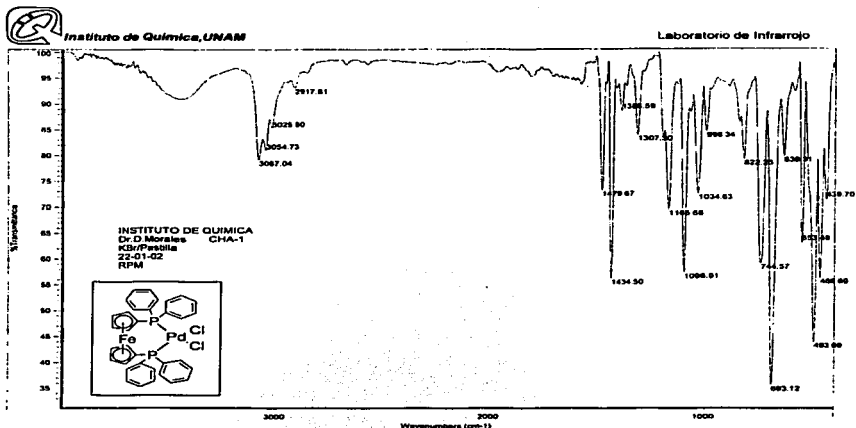


Figura 2.1.1.1. Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto base $[PdCl_2(dppf)]$

RMN-¹H.

En el espectro (Fig. 2.1.1.2) se pueden observar dos grupos de señales. El primer grupo de señales (multiplete), corresponde a los protones de los anillos aromáticos de los grupos fosfino presentes (7.9, 7.5-7.2 ppm). El segundo grupo de señales (dos dobletes dobleteados), son debidas a los protones del cicloptadicenilo (4.4 - 4.2 ppm)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

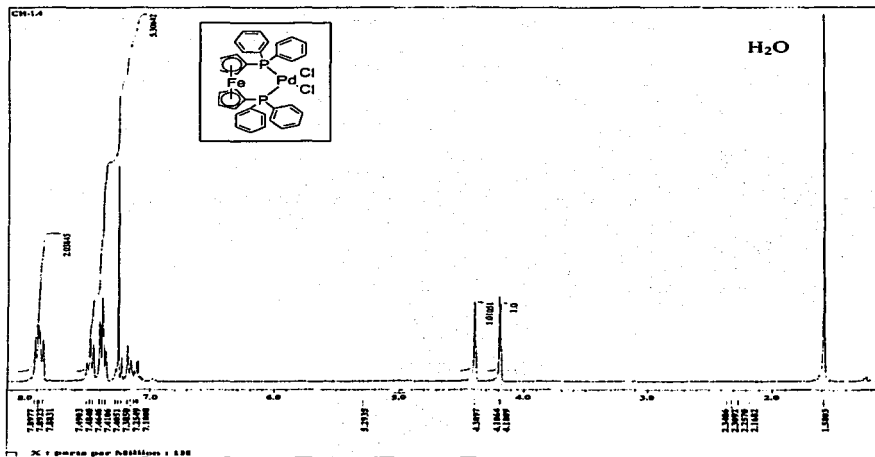


Figura 2.1.1.2. Espectro de RMN- 1H en $CDCl_3$ para el compuesto $[PdCl_2(dppf)]$

RMN- ^{31}P

La presencia de un solo pico en $\delta=34.6$ ppm es indicativo de la equivalencia de los dos átomos de fósforo en la dppf, además el complejo se encuentra razonablemente puro, ya que se observa un pico único (figura 2.1.1.3.)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

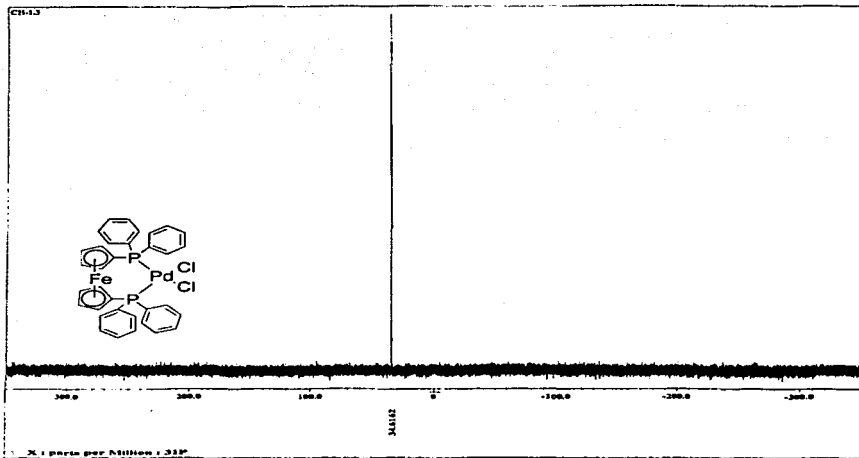


Figura 2.1.1.3. Espectro de RMN- ^{31}P en CDCl_3 para el compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$

Espectrometría de masas FAB $^+$.

Los resultados obtenidos en EM-FAB $^+$ concuerdan con lo esperado para la formulación propuesta. Donde los datos más representativos son los siguientes donde los valores están dados en m/z:

El ión molecular del compuesto con un valor de 731.5

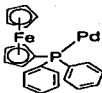
La señal en 695-6 que representa la pérdida de un cloro.

La señal en 660 que representa la pérdida de los dos cloros.

La señal en 583 la cual nos indica la pérdida de los dos cloros y de un anillo bencénico.

La señal en 475-6 la cual nos representa lo siguiente:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



La banda en 397.5 m/z nos representa la pérdida de un anillo aromático más en la estructura. Y sucesivamente hasta llegar a la estructura del ferroceno en 188 m/z.

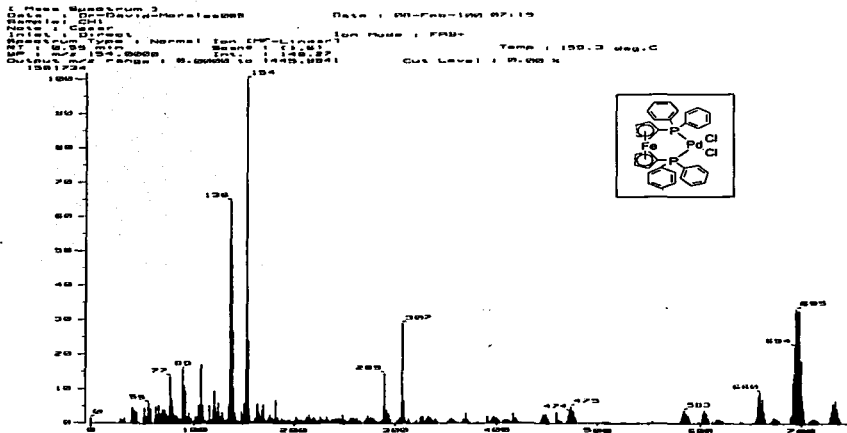


Figura 2.1.1.4. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [PdCl₂(dpp)]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.2 [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

En este caso se presenta el primer compuesto de la serie de cinco diferentes ligantes bencilolato fluorados empleados. Sólido cristalino naranja con punto de fusión de 264-5 °C y con un rendimiento de reacción del 90% sobre la base del reactivo [PdCl₂(dppf)].

RMN-¹H

Al no haber más protones que en el compuesto base, las señales que presenta el espectro (Fig. 2.1.2.1) son las mismas pero con ligeros desplazamientos producidos por efecto de los grupos electroattractores.

Las señales se dividen en dos grupos. El primer grupo de señales (multipletes) con $\delta = 7.9-7.65$ y $7.5-7.25$ ppm son correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de las difenilfosfinas. El segundo grupo de señales correspondientes a los protones del ciclopentadieno (ambos doblete dobleteados) en $\delta = 4.43$ y 4.27 ppm.

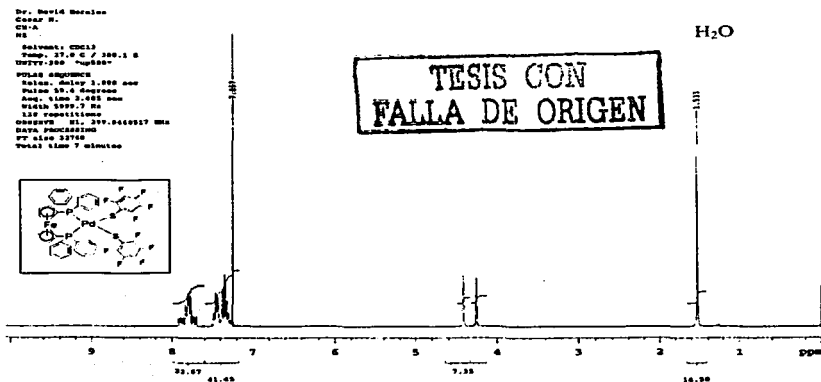


Figura 2.1.2.1. Espectro de RMN-¹H en CDCl₃ del compuesto [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

RMN-³¹P

Este espectro (Fig. 2.1.2.2) muestra que los dos átomos de fósforo en la molécula son magnéticamente equivalentes al presentar una señal única en $\delta = 28.16$ ppm, diferente al valor del compuesto base debido al efecto electroattractor de los ligandos bencilolato fluorados presentes en el compuesto.

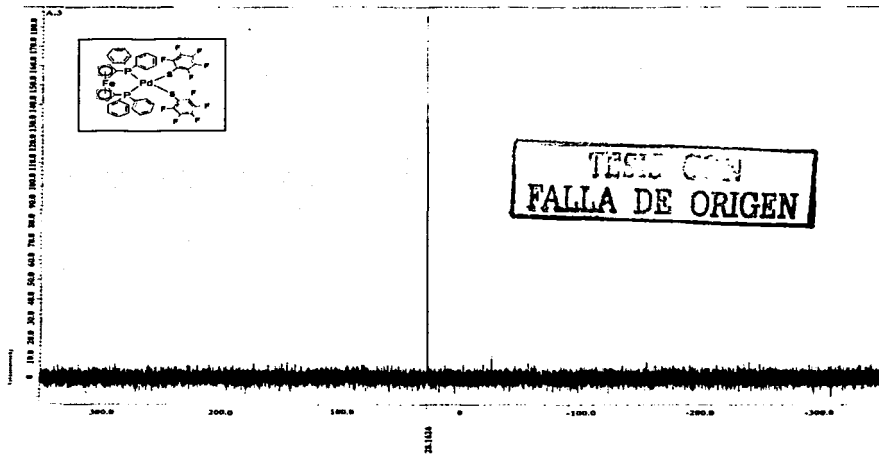


Figura 2.1.2.2. Espectro de RMN-³¹P en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

RMN-¹⁹F

Este espectro (Fig. 2.1.2.3) es de suma importancia para llevar a cabo el análisis del acoplamiento de los átomos de Flúor en el compuesto. En el espectro existen tres grupos de señales. Las primeras (doblete) $\delta = -135.04$ y -135.12 ppm con una constante de acoplamiento de $J^3F_o-F_m = 22.01$ Hz, el cual nos indica el acoplamiento orto-meta de los átomos de Flúor. El triplete centrado en $\delta = -164.56$ ppm con constante de acoplamiento de $J^3F_m-F_p = 22.01$ Hz corresponde al acoplamiento meta-para de los átomos de Flúor. El multiplete centrado en $\delta = -166.87$ ppm con constante de acoplamiento de $J^4F_o-F_p = 4.79$ Hz nos indica el acoplamiento orto-para de los átomos de Flúor.

En este caso tanto los desplazamientos como las constantes de acoplamiento, corresponden satisfactoriamente y concuerdan con los datos reportados en literatura para sistemas que contienen el ligante SC_6F_5 .^[11,13]

El hecho de que se presenten solo un tipo de señal para cada tipo de interacción de átomos de Flúor, nos indica que son equivalentes, es decir, que la molécula es simétrica. En el multiplete en $\delta = -166.87$ ppm, se pueden ver un poco desfasados los dos tripletes, dando así una apariencia de multipletes, también se puede ver un poco de impurezas, isómeros ó confórmeros dentro de esta zona $\delta = -167-105$ y -167.174 ppm.

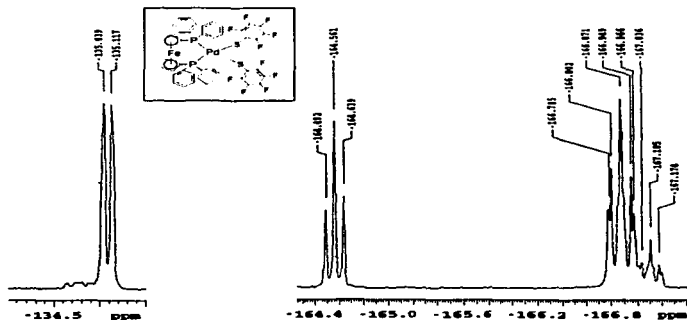


Figura 2.1.2.3. Espectro de RMN-¹⁹F en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

Espectrometría de masas FAB⁺

De este espectro (Fig.2.1.2.4) se analizan las fragmentaciones más representativas, las cuales se muestran a continuación:

1059 m/z	Masa molecular del compuesto
860 m/z	Perdida de M ⁺ - SC ₆ F ₅
661 m/z	Perdida de M ⁺ - (SC ₆ F ₅) ₂
475 m/z	Posterior fragmentación de una difenilfosfina
291 m/z	Subsecuente fragmentación de la segunda difenilfosfina
185 m/z	Perdida del paladio

1 Mass Spectrom 2
 Date : 08-May-198 09:28
 Sample: C1000
 File : 00010000
 Title : 000000
 Scan Range : 100-1000
 Scan Rate : 1000 scans/min
 Ion Mode : FWD
 Temperature Type : Normal Ion (MP+1000)
 Temp : 157.7 deg.C
 Pressure : 1.00 mmHg
 Int. : 150.00
 Output scale range : 0.0000 to 1000.0000
 Gain Level : 0.000 A

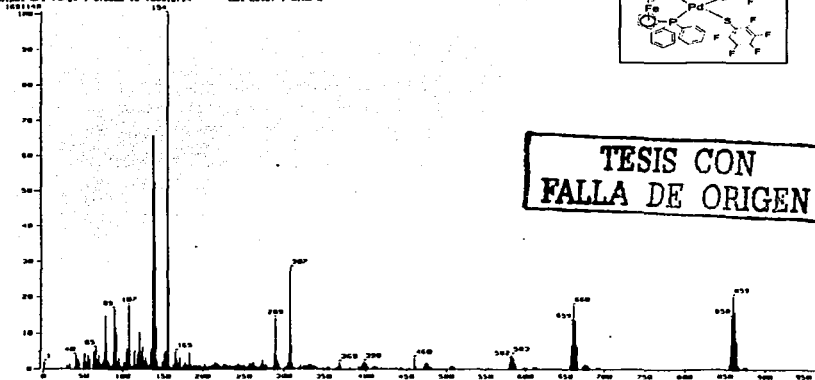


Figura 2.1.2.4. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

2.1.3 [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dppf)]

Este compuesto se obtuvo como sólido cristalino de color naranja, con un punto de fusión de 257 °C, y un rendimiento del 83.4% en base al reactivo [PdCl₂(dppf)], los resultados de su caracterización por RMN multinuclear, MS-FAB⁺, e IR se muestran a continuación:

RMN-¹H

El espectro (Figura 2.1.3.1) se divide en tres grupos de señales, el primero localizado en δ = 7.5-7.2 ppm correspondiente a un multiplete representativo de los anillos aromáticos; el segundo en δ = 4.4-4.2 ppm (ambos doble de dobles) correspondiente a los hidrógenos de los ciclopentadienos.

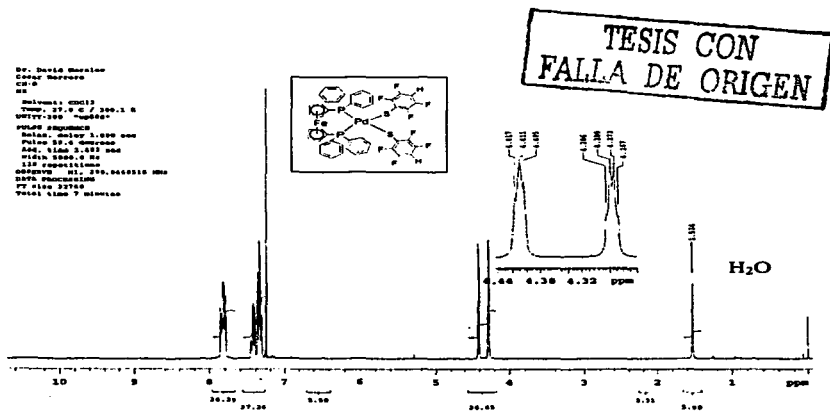


Figura 2.1.3.1. Espectro de RMN-¹H en CDCl₃ del compuesto [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dppf)]

RMN-³¹P

En este espectro (Figura 2.1.3.2) se observa una señal en $\delta = 27.64$ ppm, lo que nos indica que los dos núcleos de fósforo son equivalentes, desplazado del valor del compuesto base por el efecto electroattractor de los átomos de Fluor presentes.

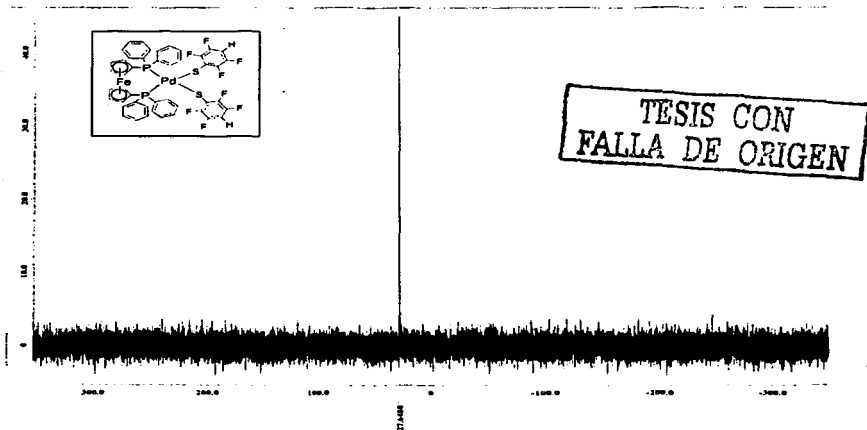


Figura 2.1.3.2 Espectro de RMN-³¹P en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dpp)]

RMN-¹⁹F

En este espectro (figura 2.1.3.3) se observan las señales correspondientes a la presencia de los átomos de Fluor en posición *orto* en $\delta = -135.41 - -135.49$ ppm con constantes de acoplamiento $J^3 F_o-F_m = 24.27$ Hz y otra serie de señales en $\delta = -143.98 - -144.07$ ppm con constante de acoplamiento de $J^3 F_m-F_o = 24.27$ Hz correspondientes a los Fluor en posición *meta*.

Siendo estas fragmentaciones las más representativas, pero en el espectro se puede apreciar la fragmentación sucesiva hasta el Hierro.

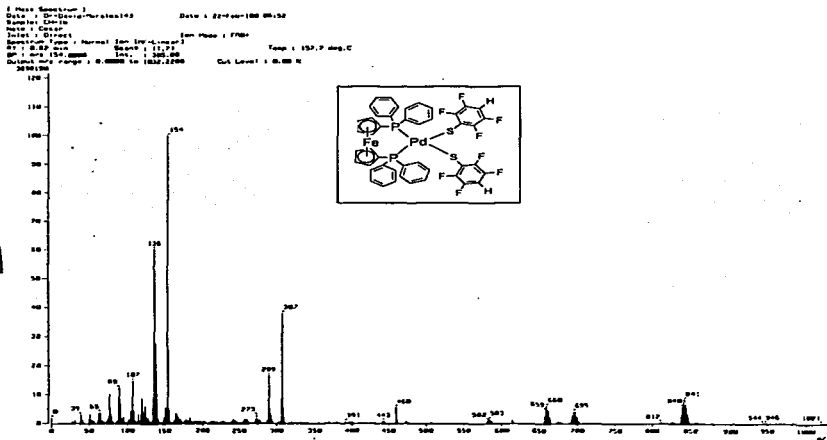


Figura 2.1.3.4. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto $[Pd(SC_6F_4H-4)_2(dppf)]$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.1.4 $[Pd(SC_6H_4(CF_3))_2(dppf)]_2$

Se obtuvo un sólido cristalino de color rojo, con punto de fusión de $237^{\circ}C$ y un rendimiento del 76.4% en base al reactivo $[PdCl_2(dppf)]$. Se caracterizó por los mismos métodos analíticos que los compuestos descritos previamente, los resultados son los siguientes:

RMN- 1H

En este espectro (figura 2.1.4.1) se puede ver un multiplete indicando la presencia de los protones de los anillos aromáticos en el área de $\delta = 7.9 - 6.9$ ppm al igual que los espectros anteriores se encuentran las señales correspondientes a los protones de los ciclopentadienos $\delta = 4.34 - 4.22$ ppm y un singlete en $\delta = 1.53$ ppm correspondiente a H_2O , los protones presentes en los anillos de los ligantes tiolatos se pueden localizar en el mismo rango que los otros protones aromáticos.

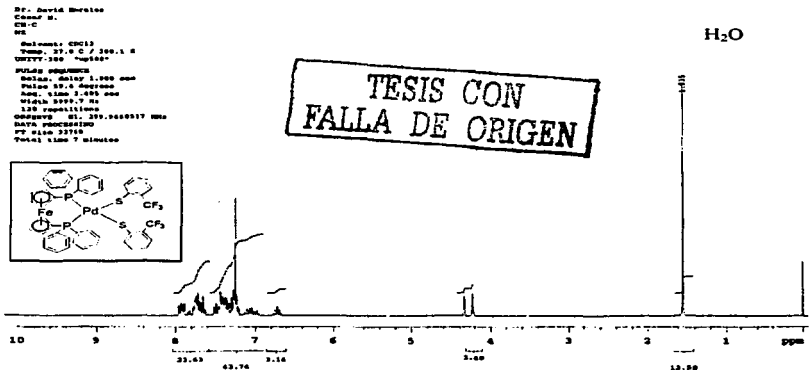


Figura 2.1.4.1. Espectro de RMN- 1H en $CDCl_3$ para el compuesto $[Pd(SC_6H_4(CF_3))_2(dppf)]_2$

RMN-³¹P

El espectro (Figura 2.1.4.2) muestra una señal única en $\delta = 25.22$ ppm, lo que al igual que en todos los casos es indicativo de que los dos átomos de fósforo son magnéticamente equivalentes.

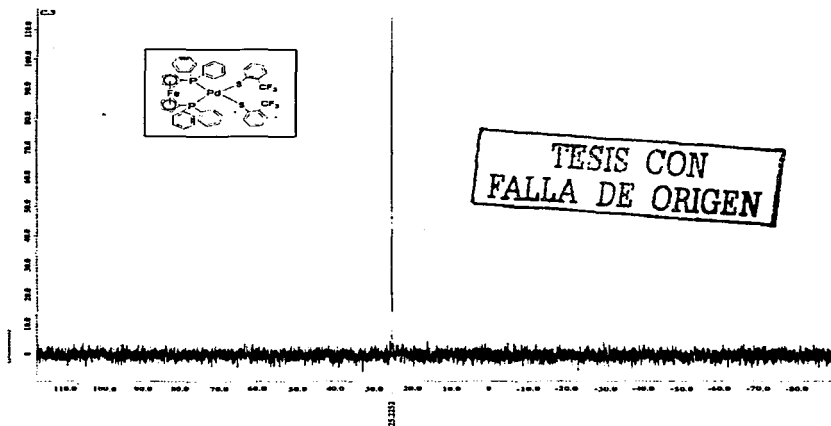


Figura 2.1.4.2. Espectro de RMN-³¹P en CDCl₃ del compuesto [Pd(SC₆H₄(CF₃))₂(dppf)]

RMN-¹⁹F

En este espectro (Figura 2.1.4.3) se puede observar una señal en $\delta = -61.05$ ppm, resultado que es consistente con la presencia del grupo CF₃ en posición orto, donde todos los átomos de Flúor son equivalentes entre sí.

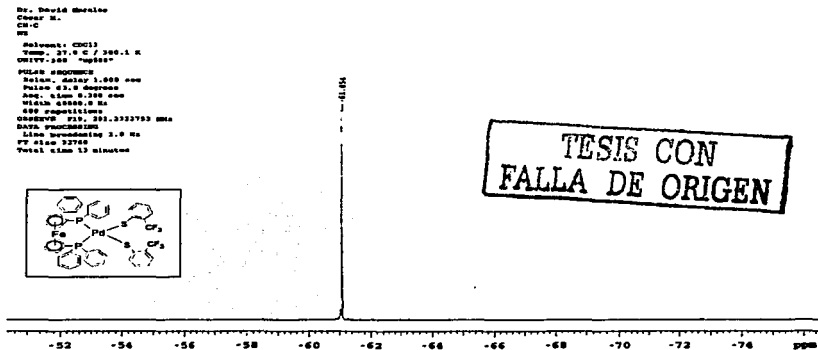


Figura 2.1.4.3. Espectro de RMN-¹⁹F en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆H₄(CF₃))₂(dppf)]

Espectrometría de masas – FAB⁺

Las fragmentaciones más relevantes que presenta este compuesto representadas en el espectro (Figura 2.1.4.4) son:

1014 m/z	Ión molecular del compuesto [M ⁺]
945 m/z	Fragmentación de una unidad de CF ₃
836 m/z	Fragmentación de una unidad de SC ₆ H ₄ (CF ₃)
659 m/z	Fragmentación de dos unidades de SC ₆ H ₄ (CF ₃)

De igual manera se puede ver la fragmentación subsecuente de fenilos (582 y 505 m/z), del metal (400 m/z) y sucesivamente hasta obtener el hierro.

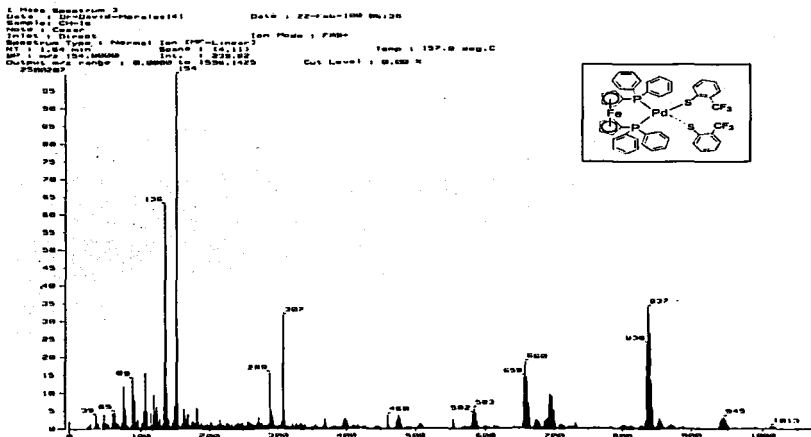


Figura 2.1.4.4. Espectro de masas – FAB⁺ del compuesto $[Pd(SC_6H_4(CF_3)_2)(dppf)]$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.1.5 [Pd(SC₆H₄F-4)₂(dppf)]

El compuesto sintetizado presenta características físicas semejantes a los otros compuestos de la serie, es un sólido cristalino de color naranja-rojizo, con punto de fusión de 180-2 °C, presentando un rendimiento del 93.4 %, con respecto al reactivo [PdCl₂(dppf)]. Los resultados de caracterización se presentan a continuación.

RMN-¹H

El espectro (Figura 2.1.5.1) presenta un multiplete representativo para las señales esperadas de los protones de los anillos aromáticos en $\delta = 7.6-7.0$ ppm y los protones de los ligantes tiolato presentes en los anillos se observan como un doble de dobles en $\delta = 7.95-7.8$ ppm. También se pueden ver los protones de los ciclopentadienilos en $\delta = 4.39-4.19$ ppm como dos dobletes dobleteados no definidos.

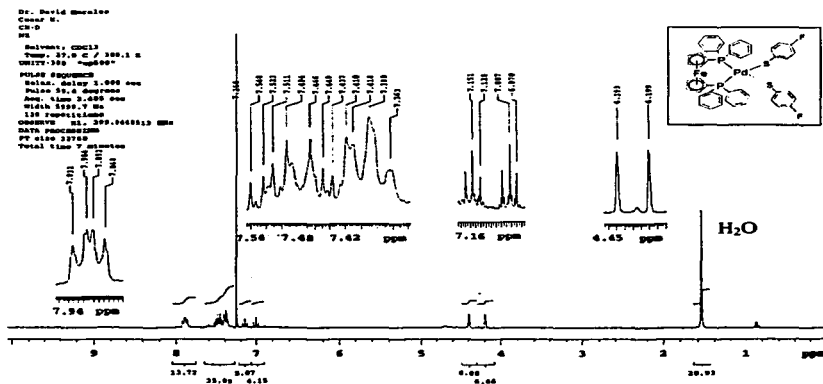


Figura 2.1.5.1. Espectro de RMN-¹H en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆H₄F-4)₂(dppf)]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro (Figura 2.1.5.2) muestra una señal en $\delta = 26.21$ ppm, mostrando una vez más que ambos átomos de fósforo en la dppf son equivalentes.

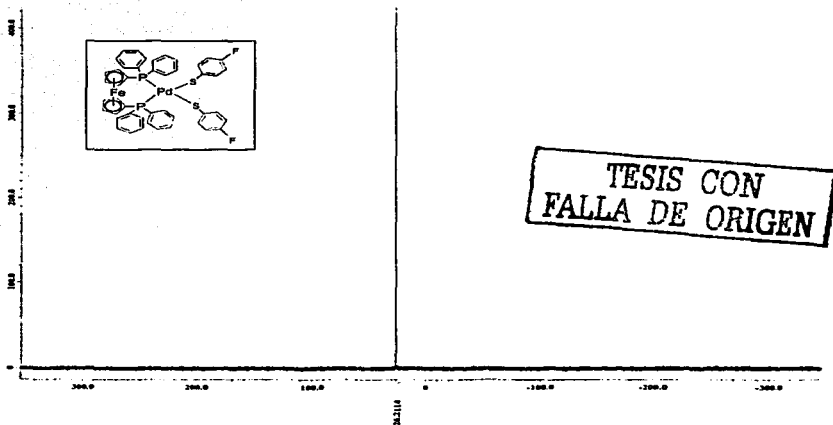


Figura 2.1.5.2. Espectro de RMN- ^{31}P en CDCl_3 para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{dppf})]$

RMN- ^{19}F

En este espectro (Figura 2.1.5.3) se observa la presencia de una sola señal en $\delta = -116.33$ ppm, asignado al átomo de Flúor en posición *para*.

Dr. David Hecine
Cesar M.
C-19
M

Solvente: CDCl₃
Temp. 27.0 C / 300.1 K
LMSV:200 "400MHz"

PULSES PROGRAM
SOLAN: 0.0100 1.000 000
PULSE 03.0 0.00000
SOL: 0.0100 0.100 000
WIDTH 0.00000 Hz
SOL: 0.01000000
OBSERVE: F19: 303.3133783 MHz
DATA PROCESSING
Line Broadening 3.0 Hz
PC gain 31700
Total time 13 minutes

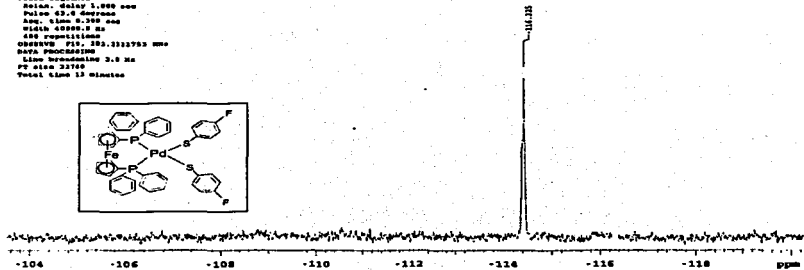
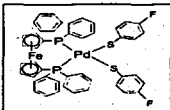


Figura 2.1.5.3. Espectro de RMN-¹⁹F en CDCl₃ del compuesto [Pd(SC₆H₄F-4)₂(dppf)]

Espectrometría de masas – FAB⁺

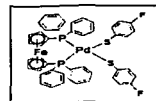
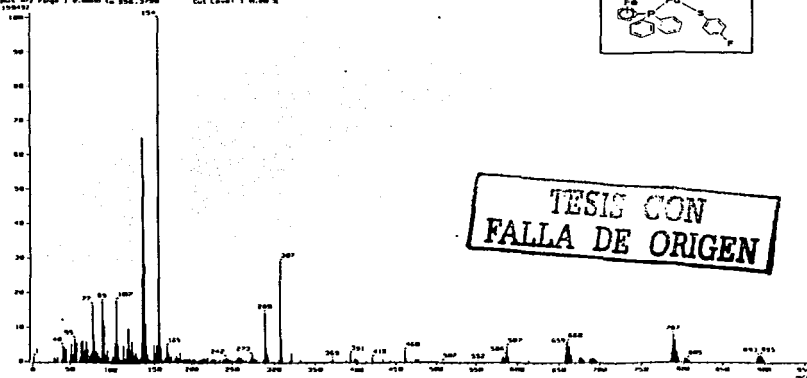
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las fragmentaciones más representativas de este espectro (Figura 2.1.5.4) se muestran a continuación.

895 m/z	Fragmentación del Flúor
787 m/z	Fragmentación de una unidad de SC ₆ H ₄ F-4
660 m/z	Fragmentación de las dos unidades de SC ₆ H ₄ F-4
400 m/z	Sucesiva fragmentación del Paladio (II) y dos fenilos

Con la sucesiva fragmentación hasta el hierro. El ión molecular debe estar presente en 914 m/z, al no percibirse esta señal se puede pensar que este fragmento no es muy estable y no es observado por el detector.

1. Mass Spectrum 3
 Date: Domingo-Davila-025 Date: 06-May-1999 09:46
 Name: 2016 Name:
 Exp: 1 Exp. Name:
 Inlet: 1 Direct Ion Pass: 1 PPM:
 Spectrom: Ion + Neutral Ion (40V, 100V)
 Scan: 12, 191 Time: 137.6 sec. C
 m/z: 1.30 min. Scan: 12, 191
 MS: 1.00E+000 MS: 1.00E+000
 Output: 1 Page: 1 0.0000 to 999.9999 Cut Level: 0.0000
 (1998.0)



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 2.1.5.4. Espectro de masas – FAB⁺ del compuesto $[Pd(SC_6H_4F-4)_2(dppf)]$

2.1.6 [Pd(SC₆H₄F-3)₂(dppf)]

El compuesto sintetizado presenta las siguientes características físicas, sólido cristalino de color naranja, con punto de fusión de 180 °C, presentando un rendimiento del 92.8% con respecto al reactivo [PdCl₂(dppf)]. Los resultados de caracterización se presentan a continuación.

RMN-¹H

Las señales que se presentan en el espectro (Figura 2.1.6.1) son equivalentes a las observadas para el compuesto [Pd(SC₆H₄F-4)₂(dppf)] ya que la diferencia es solamente en la posición de los átomos de Flúor en los anillos aromáticos y el cambio en el espectro se da en la zona de $\delta = 8.0 - 7.6$ ppm donde se observan diversos multipletes, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de las difenilfosfinas y a los protones de los ligantes bencilolato fluorados con interacciones orto, meta y para.

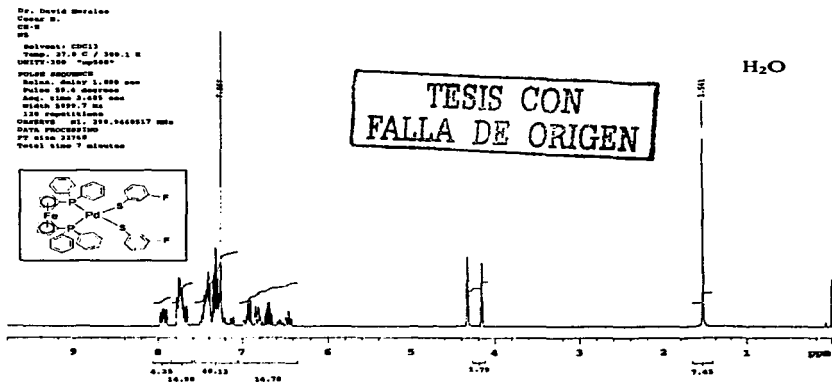


Figura 2.1.6.1. Espectro de RMN-¹H en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆H₄F-3)₂(dppf)]

RMN-³¹P

En el espectro (Figura 2.1.6.2) se observa una señal única en $\delta = 25.55$ ppm, diferente al valor del compuesto $[Pd(SC_6H_4F-4)_2(dppf)]$ ubicado en 26.2 ppm, por la diferencia de posición del Flúor, la cual interacciona directamente con los fósforos de las difenilfosfinas, desplazando la señal a campo bajo. La presencia de una señal mayoritaria indica la equivalencia de los átomos de fósforo del compuesto.

```

Dr. David Morales
Cuenta de
- CDCl3
-
Solvent: CDCl3
Temp: 27.0 C / 80.6 F
PULPRO 100
pulse program
SOLAR: delay 1.000 sec
RELAX: 20.0 seconds
Acq. time 1.000 sec
RELAX: 1.000 sec
RELAX: 1.000 sec
RELAX: 1.000 sec
No. acquisitions 16
SOLVENT P1: 131.00000 sec
SOLVENT P2: 101.00000 sec
SOLVENT P3: 101.00000 sec
SOLVENT P4: 101.00000 sec
SOLVENT P5: 101.00000 sec
SOLVENT P6: 101.00000 sec
SOLVENT P7: 101.00000 sec
SOLVENT P8: 101.00000 sec
SOLVENT P9: 101.00000 sec
SOLVENT P10: 101.00000 sec
SOLVENT P11: 101.00000 sec
SOLVENT P12: 101.00000 sec
SOLVENT P13: 101.00000 sec
SOLVENT P14: 101.00000 sec
SOLVENT P15: 101.00000 sec
SOLVENT P16: 101.00000 sec
Total time 16 minutes
  
```

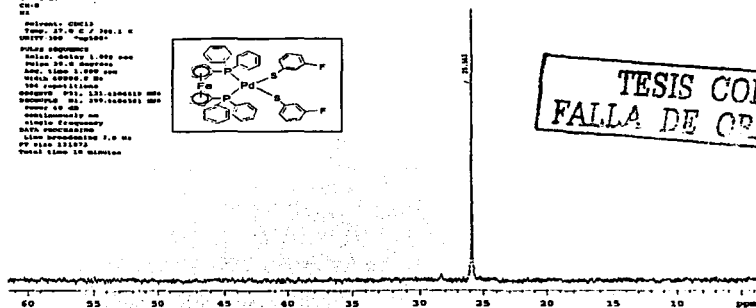
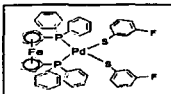


Figura 2.1.6.2. Espectro de RMN-³¹P en CDCl₃ para el compuesto $[Pd(SC_6H_4F-3)_2(dppf)]$

RMN-¹⁹F

En este espectro (Figura 2.1.6.3) ocurre lo mismo que en el espectro 2.1.5.3. Existe una señal en $\delta = -112$ ppm, correspondiente al Flúor en meta.

Dr. David Medina
Cuentas #.
CIS-8
M
Solvent: CDCl₃
Temp. 27.9 C / 300.1 K
PULPRO-300 Quadras
PULPRO-300
Pulse delay 2.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.150 sec
Sweep 45000.0 Hz
600 channels
OBSERVE F1D, 283.312783 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 3.0 Hz
PC time 32760
Total time 15 minutos

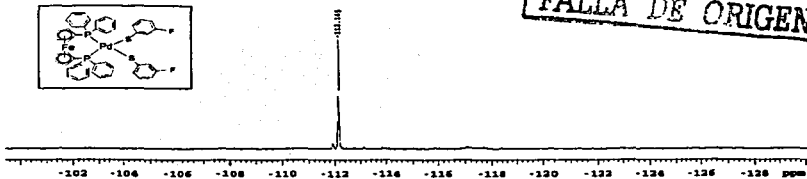
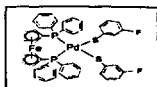


Figura 2.1.6.3. Espectro de RMN-¹⁹F en CDCl₃ para el compuesto [Pd(SC₆H₄F-3)₂(dppf)]

Espectrometría de masas – FAB⁺

Al igual que en el espectro 2.1.5.4, las fragmentaciones son semejantes, donde las más importantes son las siguientes.

914 m/z	Ión molecular del compuesto[M ⁺]
895 m/z	Fragmentación del Flúor [M ⁺ - F]
787 m/z	Fragmentación de una unidad de SC ₆ H ₄ F-4
660 m/z	Fragmentación de las dos unidades de SC ₆ H ₄ F-4
400 m/z	Sucesiva fragmentación del Paladio (II) y dos fenilos

Se tienen subsiguientes fragmentaciones de la misma forma que para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{dppf})]$.

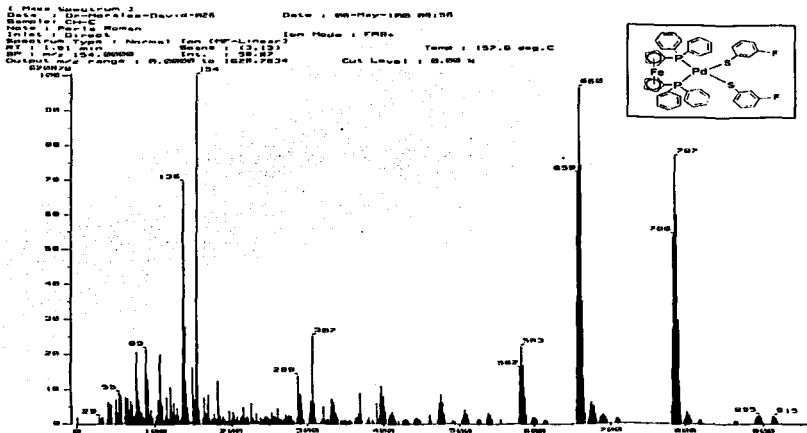
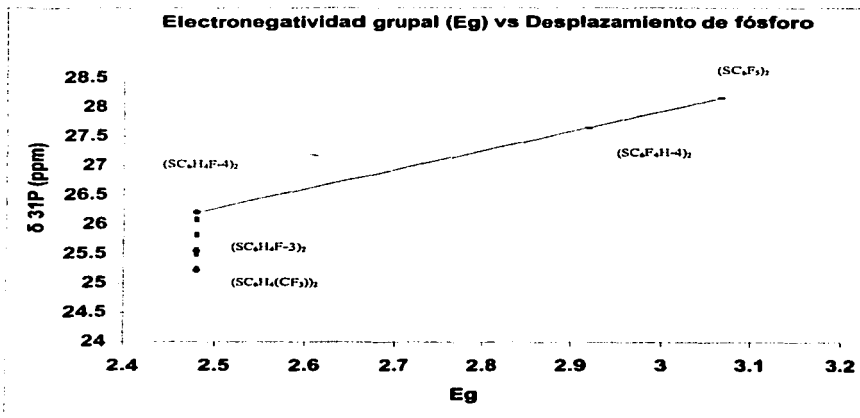


Figura 2.1.6.4. Espectro de masas - FAB⁺ del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{dppf})]$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Un análisis de los resultados hasta ahora obtenidos muestra que el desplazamiento del fósforo varía según el ligante SR_F , lo cual se atribuye directamente a la cantidad de Fluor presente en el anillo aromático.

La electronegatividad grupal (Eg)²⁵ nos brinda la posibilidad de poder analizar las tendencias que presenta el desplazamiento químico (δ) del fósforo con respecto al ligante SR_F , este análisis se hace a continuación:



Gráfica 1. Eg vs $\delta^{31}P$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

²⁵ Cruz-Garriz, J. A. Chamizo y H. Torrens. Rev. Soc. Quím. Mex. 33, 1, 18-23, 1989

En la cual se puede observar que el compuesto que contiene el ligante (SC_6F_3) , con mayor E_g muestra desplazamiento químico a más bajo campo, sucesivamente el compuesto con ligante (SC_6F_4H-4) . Los compuestos con ligantes $(SC_6H_4F-4)_2$, $(SC_6H_4F-3)_2$ y $(SC_6H_4CF_3-2)_2$ presentan desplazamientos de Fósforo diferentes y valores de E_g muy semejantes, el CF_3 produce un desplazamiento del Fósforo como aquellos con un solo Fluor. De los resultados podemos ver que el desplazamiento químico a alto campo disminuye dependiendo de la posición que guarda el Fluor en el anillo aromático; *para*, *meta* y finalmente *orto*. Lo que nos lleva a suponer que las distancias de enlace desde el Fósforo hasta el Fluor son un factor determinante en el desplazamiento de Fósforo en compuestos con E_g semejante y consecuentemente en el centro metálico; los compuestos con ligantes $(SC_6H_4(CF_3))_2$ y $(SC_6H_4F-3)_2$ presentan 6 enlaces de distancia, con desplazamientos en RMN- ^{31}P de 25.22 y 25.55 ppm y el compuesto con ligante $(SC_6H_4F-4)_2$ presenta una distancia de 7 enlaces y un desplazamiento en RMN- ^{31}P de 26.21 ppm, sin embargo, otra posibilidad es que el efecto observado sea estérico, debido a que el acomodo en celda de los compuestos difiere, pero este acomodo puede deberse a efectos electrónicos.

El efecto electrónico que se puede apreciar en el resto de la serie, nos indica que a mayor electronegatividad grupal el fósforo se desplaza a campo más bajo.

2.2 Análisis cristalográficos

Los compuestos fueron caracterizados también por medio de experimentos de difracción de rayos-X de cristal único. Estos análisis permiten obtener datos que nos brinden información sobre sus características y los efectos que producen los ligandos bencenotiofluorados sobre la estructura y acomodo de las moléculas en el estado sólido. Primero se reportan características de forma individual y finalmente se discute en forma general y de forma comparativa, los datos obtenidos para todos los compuestos.

2.2.1 [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

El diagrama ORTEP al 50% de probabilidad (Figura 2.2.1.1) de este compuesto nos permite observar la geometría cuadrada del compuesto alrededor del átomo de Pd.

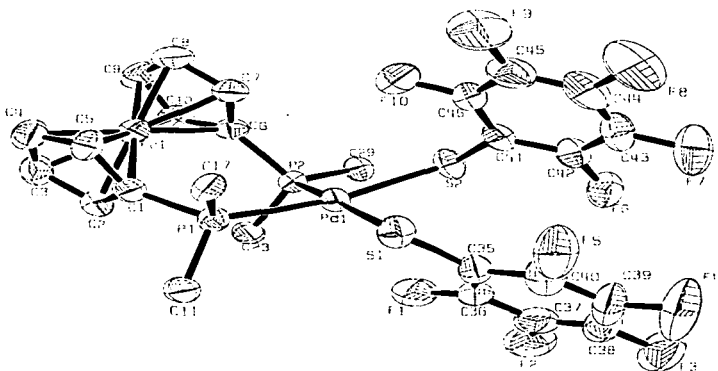


Figura 2.2.1.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]. Los grupos fenilos en el fósforo se han omitido para mayor claridad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De esta estructura podemos analizar los ángulos y las longitudes de enlace más relevantes, los cuales nos proporcionan información sobre la geometría de la molécula. Estos se presentan a continuación.

Tabla 3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-P (1)	2.316 (11)	S(1)-Pd-S(2)	91.70 (4)
Pd-P (2)	2.318 (11)	S(1)-Pd-P(1)	83.63 (4)
Pd-S (1)	2.361 (11)	S(2)-Pd-P(1)	169.15 (4)
Pd-S (2)	2.353 (11)	S(1)-Pd-P(5)	175.59 (4)
S(1)-C(35)	1.734 (4)	S(2)-Pd-P(5)	86.95 (4)
S(2)-C(41)	1.744 (4)	P(1)-Pd-P(5)	98.41 (4)
P(1)-C(6)	1.805 (4)	P(1)-C(6)-Fe(1)	125.8 (2)
P(5)-C(1)	1.784 (4)	P(5)-C(1)-Fe(1)	121.8 (2)

De estos datos se puede observar una ligera distorsión de la geometría cuadrada plana en los ángulos S(1)-Pd-P(1) con 169.15(4)°, S(2)-Pd-P(2) con 175.59(4)° y una muy ligera variación en la longitud de los enlaces Pd-P (2.316(11) Å y 2.318(11) Å) y Pd-S (2.361(11) Å y 2.353(11) Å).

En este compuesto se obtuvieron dos tipos de cristales (polimorfos) a partir del mismo proceso de cristalización por par de disolventes diclorometano-metanol, con las mismas características físicas, como punto de fusión. Haciendo un análisis de celda se observa que se tienen diferentes valores de Z, para el caso anterior se tiene un valor de 8 y en el caso siguiente se obtiene un valor de 4, con pequeñas variaciones en los valores de longitud y ángulos de enlace, como se muestra a continuación.

Tabla 4. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el segundo polimorfo del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-P (1)	2.2939(8)	S(1)-Pd-S(2)	92.09(3)
Pd-P (2)	2.3448(8)	S(2)-Pd-P(2)	85.55(3)
Pd-S (1)	2.3694(8)	S(1)-Pd-P(2)	171.31(3)
Pd-S (2)	2.3763(8)	S(1)-Pd-P(1)	174.57(3)
S(1)-C(35)	1.751(4)	S(2)-Pd-P(1)	84.50(3)
S(2)-C(41)	1.762(3)	P(1)-Pd-P(2)	96.58(3)
P(1)-C(1)	1.817(3)	P(1)-C(1)-Fe(1)	125.32(16)
P(2)-C(6)	1.825(3)	P(2)-C(6)-Fe(1)	119.93(15)

La celda unitaria del polimorfo # 1 del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$ esta compuesta por ocho unidades de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$ como se muestra en la Figura 2.2.1.2.

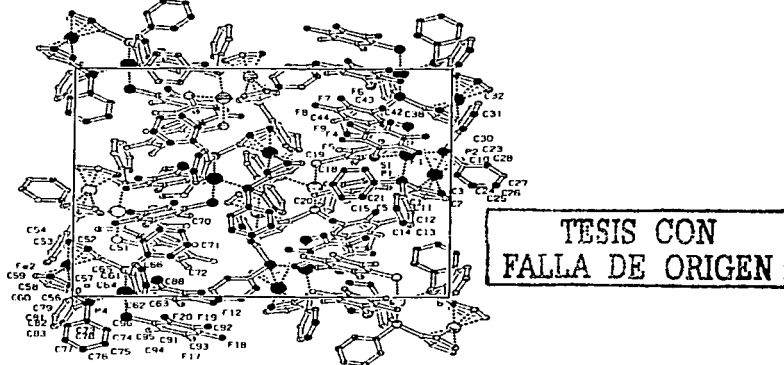


Figura 2.2.1.2 Celda unitaria del polimorfo # 1 del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$

El segundo polimorfo del compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$ presenta una celda unitaria constituida por cuatro moléculas como se muestra en la Figura 2.2.1.3.

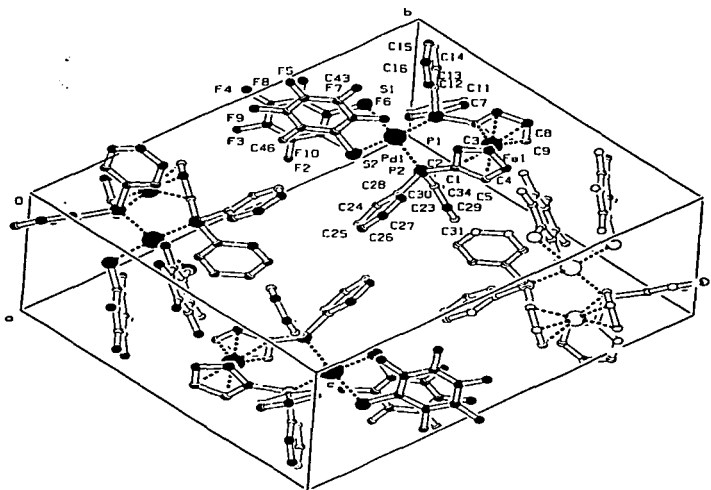


Figura 2.2.1.3. Celda unitaria del polimorfo # 2 del compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La diferencia en acomodo de la estructura cristalina y la ligera variación de los ángulos de enlace se puede percibir de mejor manera en el la Figura 2.2.1.4 donde la estructura esquematizada por una línea punteada es el polimorfo # 2 y la línea continua representa el polimorfo # 1.

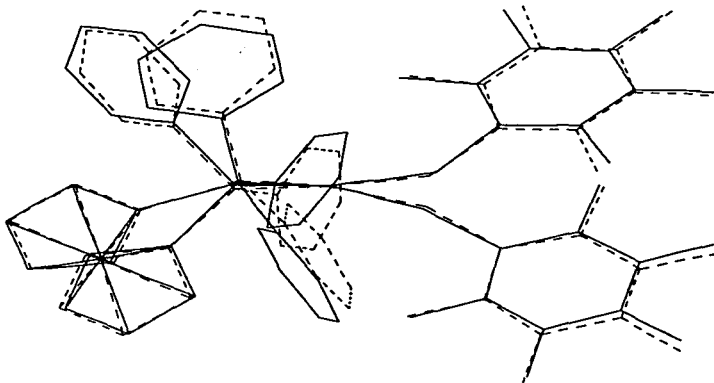


Figura 2.2.1.4 Diagrama sobrepuesto de los polimorfos 1 y 2 del compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.2 [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dppf)]

En el siguiente diagrama (Figura 2.2.2.1) se puede observar que para la molécula de [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dppf)] se tiene una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada como en el caso de [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)], encontrándose mayor distorsión en este compuesto de acuerdo a los ángulos S(1)-Pd-P(1), 167.28(4)°; P(2)-Pd-S(2), 174.4(4)°; P(1)-Pd-P(2), 98.46(4)° y S(1)-Pd-S(2), 91.85(4)°.

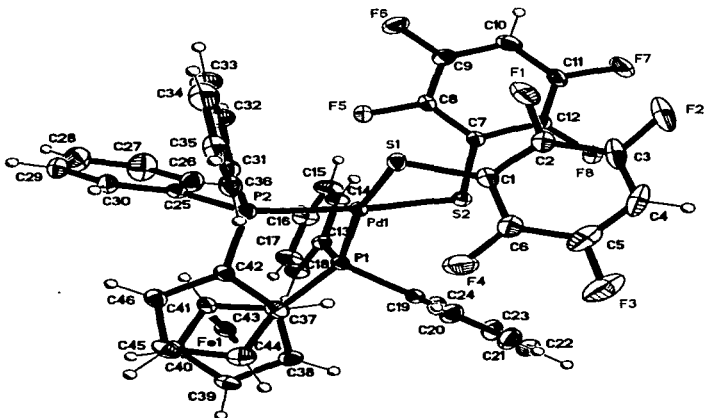


Figura 2.2.2.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dppf)]

De los datos obtenidos del análisis cristalográfico, a continuación se presentan los valores de las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Tabla 5. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[Pd(SC_6F_4H-4)_2(dppf)]$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-P (1)	2.3064(11)	S(1)-Pd-S(2)	91.85(4)
Pd-P (2)	2.3183(11)	S(1)-Pd-P(1)	167.28(4)
Pd-S (1)	2.3519(11)	S(2)-Pd-P(1)	83.65(4)
Pd-S (2)	2.3577(10)	S(1)-Pd-P(2)	87.14(4)
S(1)-C(1)	1.749(4)	S(2)-Pd-P(2)	174.40(4)
S(2)-C(7)	1.739(4)	P(1)-Pd-P(2)	98.46(4)
P(1)-C(37)	1.813(4)	P(1)-C(37)-Fe(1)	126.30(19)
P(2)-C(42)	1.794(4)	P(2)-C(42)-Fe(1)	121.10(19)

En este caso la celda unitaria presenta un valor de Z igual a cuatro, como se muestra en la Figura 2.2.2.2.

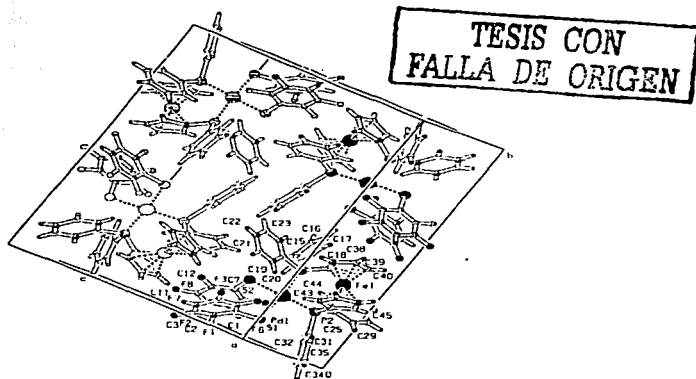


Figura 2.2.2.2 Celda unitaria del compuesto $[Pd(SC_6F_4H-4)_2(dppf)]$

2.2.3 $[Pd(SC_6H_4(CF_3)_2)_2(dppf)]$

En este diagrama (Figura 2.2.3.1) se puede observar la misma tendencia en geometría cuadrada plana distorsionada.

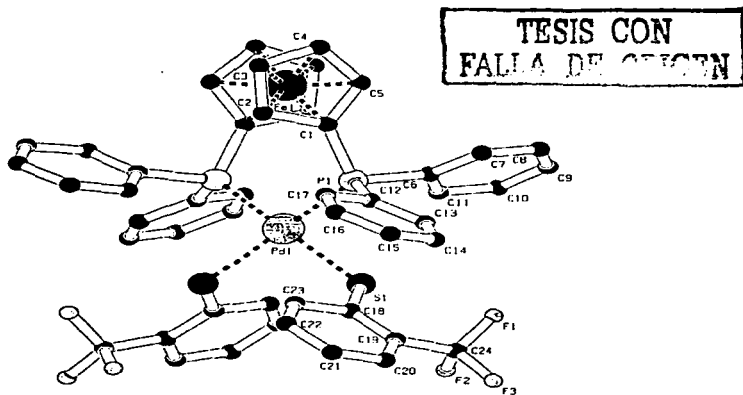


Figura 2.2.3.1 Diagrama PLUTO al 50% de probabilidad del compuesto $[Pd(SC_6H_4(CF_3)_2)_2(dppf)]$

Recopilando los datos de mayor relevancia para un posterior análisis, los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{dppf})]$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-P (1)	2.3143(9)	S(1)-Pd-S(1*)	93.18(5)
Pd-P (1*)	2.3142(9)	S(1)-Pd-P(1)	84.52(4)
Pd-S (1)	2.3706(10)	S(1*)-Pd-P(1)	163.46(3)
Pd-S (1*)	2.3710(10)	S(1)-Pd-P(1*)	163.86(4)
S(1)-C(18)	1.7470(4)	S(1*)-Pd-P(1*)	84.52(4)
S(1*)-C(18*)	1.7400(4)	P(1)-Pd-P(1*)	102.20(5)
P(1)-C(1)	1.8150(4)	P(1)-C(1*)-Fe	122.61(17)
P(1*)-C(1*)	1.8150(4)	P(1*)-C(1*)-Fe	122.31(18)

En el análisis de la celda unitaria se puede ver que el valor de Z es de cuatro, es decir existen cuatro moléculas del compuesto por unidad de celda, esto se representa en la Figura 2.2.3.2

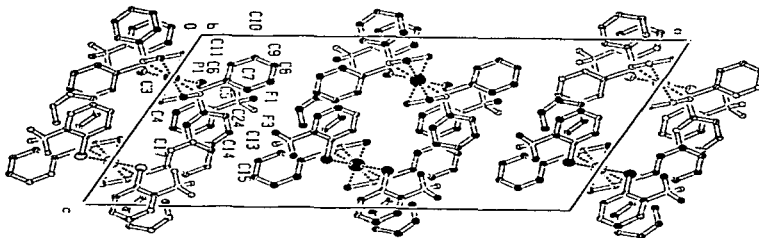


Figura 2.2.3.2 Esquema del acomodo de celda del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{dppf})]$

2.2.4 $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{dppf})]$

Siguiendo con la misma tendencia en la geometría de los compuestos, el diagrama ORTEP (Figura 2.2.4.1) se muestra a continuación.

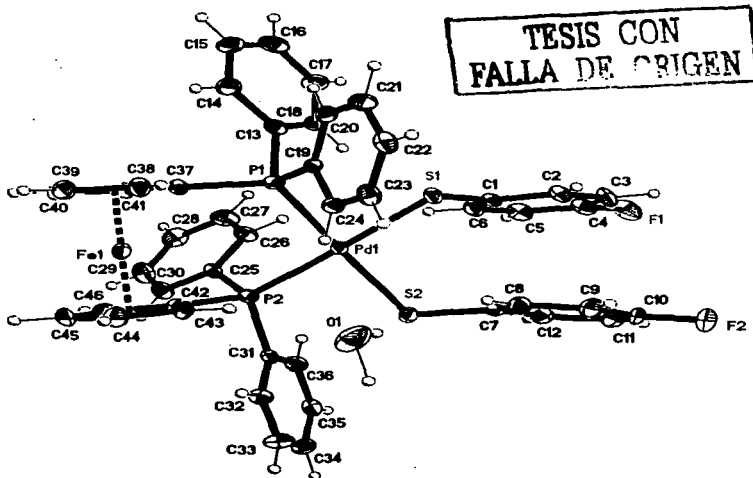


Figura 2.2.4.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{dppf})]$

Los datos más relevantes de longitud y ángulos de enlace se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{dppf})]$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-P (1)	2.3215(16)	S(1)-Pd-S(2)	95.40(6)
Pd-P (2)	2.3168(15)	S(1)-Pd-P(1)	81.96(5)
Pd-S (1)	2.3486(15)	S(2)-Pd-P(1)	171.48(6)
Pd-S (2)	2.3363(16)	S(1)-Pd-P(2)	175.67(6)
S(1)-C(1)	1.7330(6)	S(2)-Pd-P(2)	85.36(5)
S(2)-C(7)	1.7540(6)	P(1)-Pd-P(2)	97.88(5)
P(1)-C(37)	1.7920(6)	P(1)-C(37)-Fe	127.0(3)
P(2)-C(42)	1.8040(5)	P(2)-C(42)-Fe	125.0(3)

Y teniendo una celda unitaria con un valor de Z de cuatro como se muestra en la Figura 2.2.4.2

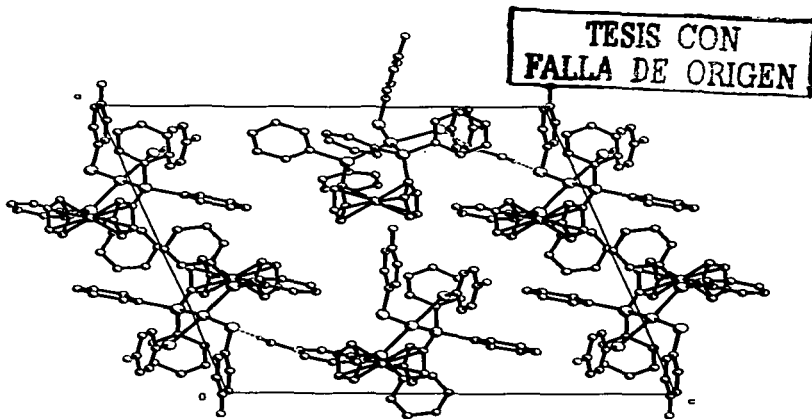


Figura 2.2.4.2 Celda unitaria del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{dppf})]$

2.2.5 [Pd(SC₆H₄F-3)₂ dppf]

El compuesto representado en el diagrama ORTEP (Figura 2.2.5.1) presenta una geometría cuadrada plana distorsionada. Los grupos fenilos se han omitido para tener una mejor visualización de la geometría.

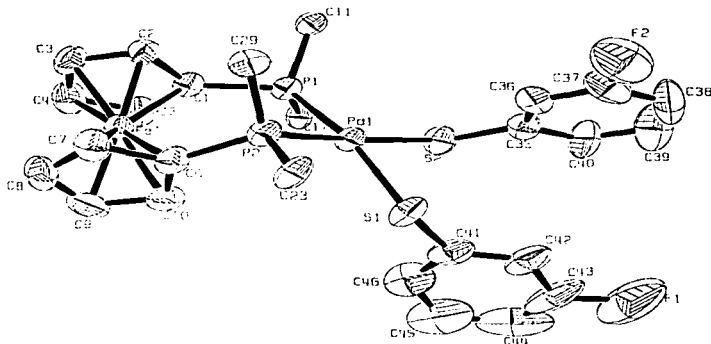


Figura 2.2.5.1 Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad del compuesto [Pd(SC₆H₄F-3)₂(dppf)]

Los valores más representativos de longitudes y ángulos de enlace se muestran a en la siguiente tabla.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 8. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{dppf})]$

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-P (1)	2.3128(17)	S(1)-Pd-S(2)	92.47(6)
Pd-P (2)	2.3158(17)	S(1)-Pd-P(1)	166.04(8)
Pd-S (1)	2.3338(18)	S(2)-Pd-P(1)	84.90(6)
Pd-S (2)	2.3583(17)	S(1)-Pd-P(2)	85.61(6)
S(1)-C(41)	1.7580(8)	S(2)-Pd-P(2)	172.70(7)
S(2)-C(35)	1.7620(8)	P(1)-Pd-P(2)	98.62(6)
P(1)-C(1)	1.8280(7)	P(1)-C(1)-Fe	125.5(3)
P(2)-C(6)	1.7970(8)	P(2)-C(6)-Fe	120.3(4)

De igual manera la celda unitaria presenta un valor de Z igual a 4, como en los casos anteriores.

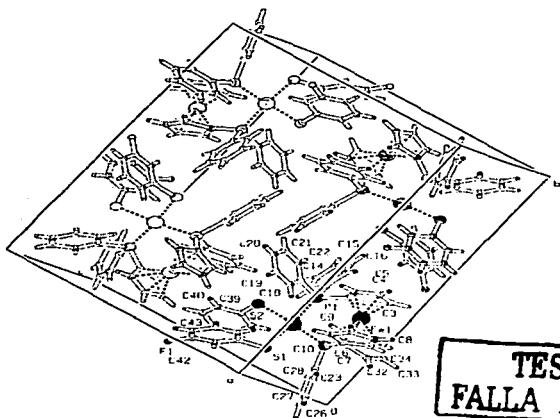


Figura 2.2.5.2 Celda unitaria del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{dppf})]$

2.2.6 Información cristalográfica

En todos los casos se tienen datos cristalográficos de interés para un posible análisis comparativo, los cuales se muestran en el Anexo A.

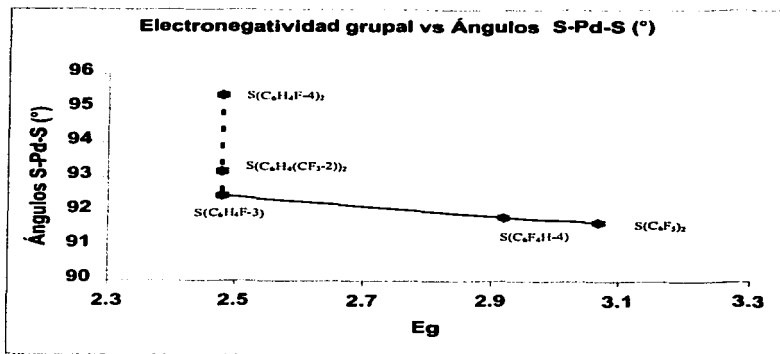
Donde se puede ver información relevante de los valores cristalográficos de cada compuesto sintetizado y las diferencias existentes entre ellos.

2.2.7 Relaciones comparativas entre los compuestos bencentiolatofluorados

De los datos obtenidos para la serie de compuestos de Paladio, se puede observar lo siguiente; exhiben una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos S-Pd-S de $91.70(3)^\circ$ (SC_6F_5), $91.85(4)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$), $93.18(5)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2)$), $95.40(6)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$) y $92.47(6)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$) y P-Pd-P de $98.41(3)^\circ$ (SC_6F_5), $98.46(4)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$), $102.20(5)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2)$), $97.88(5)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$), $98.62(6)^\circ$ ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$) respectivamente, esto se puede apreciar mejor en las gráficas 2 y 3. Se observan diferencias en los ángulos S-Pd-S y P-Pd-P, las cuales relacionamos directamente con la influencia de los ligantes bencentiolato fluorados, específicamente en la influencia de su Eg con respecto al centro metálico de Paladio, la cual es dependiente de la cantidad y posición del Flúor presente en los ligantes SR_f .

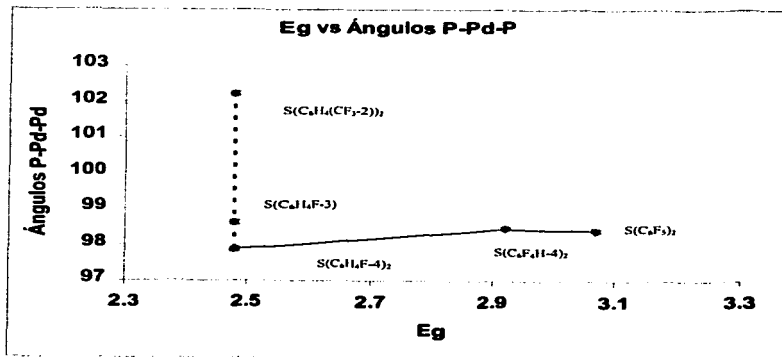
Una de las posibilidades de analizar el efecto que producen en la distorsión de la geometría los ligantes bencentiolatofluorados, es a por medio de la influencia de la E_g ²⁵ donde los datos más relevantes se exhiben a continuación.

²⁵ Cruz-Garriz, J.A. Chamizo y H. Torrens. Rev. Soc. Quím. Mex. 33, 1, 18-23, 1989.



Grafica 2. Electronegatividad grupal(Eg) vs Ángulos S-Pd-S (°)

Observándose de esta manera la distorsión que presentan en la geometría cuadrada plana los compuestos.

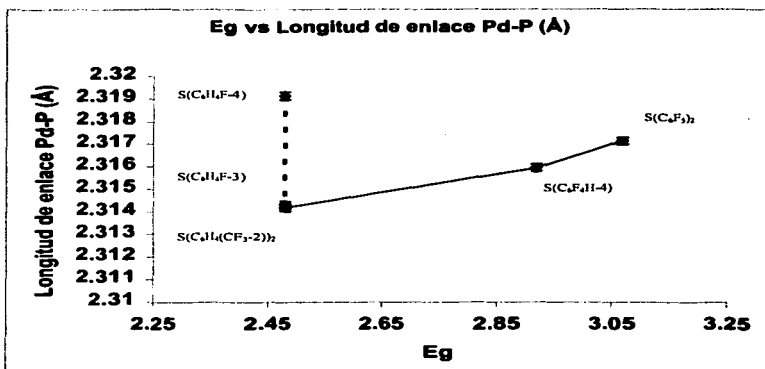


Grafica 3. Eg vs Ángulos cis P-Pd-P (°)

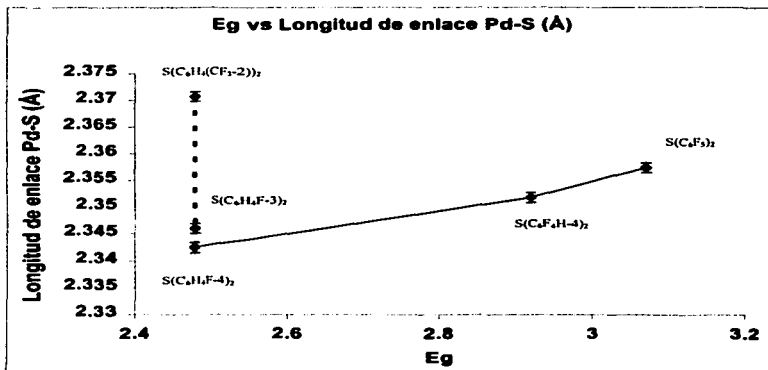
**TESIS CON
FALTA DE ORIGEN**

El compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2$ presenta un ángulo S-Pd-S donde el valor observado es semejante al que presenta el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2$, estos ángulos tienen los mismos 5 enlaces de distancia (desde el enlace C-F, hasta el enlace Pd-S), y como consecuencia posiblemente inferan de manera similar en la distorsión de estos ángulos; el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2$ presenta 6 enlaces de distancia, y por lo tanto se puede asumir que el efecto debe ser diferente, esta conducta se observa en la gráfica. En esta comparación, hecha con los ángulos P-Pd-P, se observa que se encuentra a un enlace más de distancia, en todos los casos, respecto a la posición del Fluor, y por ende el efecto producido varía y se esperaría que el comportamiento fuera semejante al presentado en el caso de los ángulos S-Pd-S. Sin embargo, otro factor que puede afectar en la distorsión de la geometría es el impedimento estérico debido a la presencia del grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *orto* del ligante tiolato. En los casos donde no se observan posibles efectos estéricos, conforme aumenta la E_g el ángulo S-Pd-S disminuye y en consecuencia para el caso del análisis de los ángulos P-Pd-P los valores presentan la tendencia contraria es decir, conforme aumenta la E_g el ángulo P-Pd-P aumenta como reflejo de la sinergia de estos dos parámetros.

Las distancias de Pd-P para los diferentes compuestos, muestran valores en Å de 2.3162, 2.3181 (SC_6F_5); 2.3136, 2.3183 ($\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}-4$); 2.3143, 2.3142 ($\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2)$); 2.3215, 2.3168 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$) y 2.3128, 2.3158 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3$) y para Pd-S de 2.3612, 2.3536 (SC_6F_5); 2.3519, 2.3577 ($\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}-4$); 2.3706, 2.3710 ($\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2)$); 2.3489, 2.3363 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$) y 2.3338, 2.3583 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3$) respectivamente, datos que se pueden analizar en las gráficas 4 y 5.



Grafica 4. E_g vs Promedio de longitud de enlace Pd-P (Å)



Grafica 5. E_g vs Promedio de longitud de Enlace Pd-S (Å)

TESIS CON
 FALLA DE CUGEN

La relación del tipo de ligante con respecto a las distancias de enlace que se observan en las gráficas 4 y 5, muestra una tendencia semejante a la observada en el caso del análisis para las distancias Pd-P. Dicha tendencia se relaciona directamente con el efecto que el Fluor ejerce sobre la interacción Pd-S, siendo que los sustituyentes Fluorados tienden a atraer densidad electrónica de los átomos de S, provocando que disminuya la distancia de enlace, donde se presenta de nueva cuenta una similitud entre los valores de los compuestos $\gamma(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$ y $\gamma(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-2}))_2$ debido posiblemente al mismo argumento presentado para la discusión de la diferencia de los ángulos, con respecto a la E_g de los compuestos. En las estructuras con igual valor de E_g , la distancia de enlace Pd-P aumenta de la siguiente manera $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-2}))_2(\text{dppf})] < [\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{dppf})] < [\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{dppf})]$ y en el caso de la distancia Pd-S de la manera inversa, observándose así los efectos que ejercen estos ligantes en la distorsión de la geometría cuadrada de los compuestos. En el caso donde los ligantes presentan E_g diferente se puede apreciar que a mayor E_g , aumenta la distancia de enlace.

2.2.8. Experimentos Catalíticos (Reacción de Heck)

Se realizó la reacción catalítica de Heck de acuerdo al esquema de reacción ilustrado en la Figura 2.2.8.1, usando como precursores catalíticos los compuestos sintetizados $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-2})_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{dppf})]$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{dppf})]$.

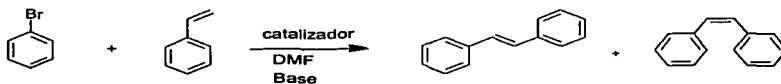


Figura 2.2.8.1 Esquema de reacción catalítica de Heck de formación de estilbenos.

En base a los experimentos catalíticos se obtuvieron resultados que nos permitieron analizar el efecto de los ligandos bencilotolato fluorados, en puntos como rendimiento de la reacción en la formación de estilbenos, selectividad en la formación de los isómeros *cis* ó *trans*-estilbeno. Para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos, el análisis de ellos, y relaciones comparativas entre los catalizadores utilizados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.8.1 Reacción catalítica de formación de estilbenos utilizando el compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$ como precursor catalítico

Finalizado el tiempo de reacción propuesto de 2 horas (etapa inicial de la reacción), se desarrolló el análisis del avance de la reacción en el cromatógrafo de gases-masas, el cromatógrama obtenido (Figura 2.2.8.1.1) nos muestra la presencia de los reactivos, estireno (t.r. 7.46), bromobenceno (t.r. 7.73) y de los productos *cis*-estilbeno (t.r. 13.74) y *trans*-estilbeno (t.r. 14.76). Los tiempos de retención se dan en minutos.

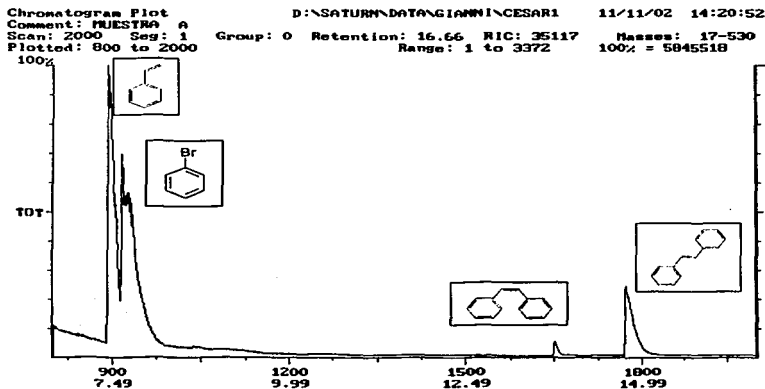


Figura 2.2.8.1.1 Cromatógrama de la mezcla de reacción para la formación de *cis* y *trans*-estilbeno, utilizando el compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$ como precursor catalítico.

Para identificar los compuestos presentes en la mezcla se realizó el análisis de espectrometría de masas sobre cada pico, en el caso del estireno (t.r. 7.46) (Figura 2.2.8.1.2) se observa su relación m/z de 104 g/mol.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

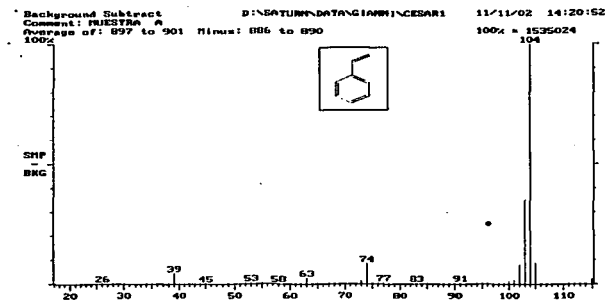


Figura 2.2.8.1.2 Espectro de masas del pico correspondiente al estireno a tiempo de retención: 897, utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$.

El espectro de masas (Figura 2.2.8.1.3) correspondiente al bromo benceno, segundo pico eluido con tiempo de retención de 7.73, que tiene un peso molecular de 156.8 g / mol.

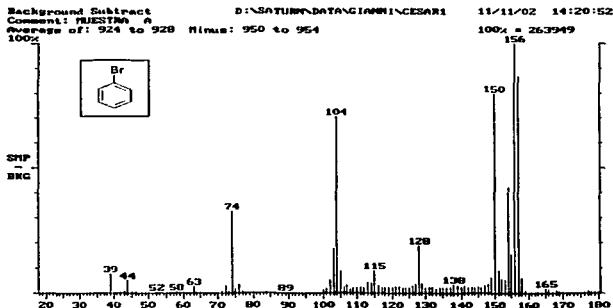


Figura 2.2.8.1.3 Espectro de masas del pico correspondiente al bromobenceno a tiempo de retención 897 utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$.

Los productos formados, correspondientes a *cis*-estireno y *trans*-estireno, deben de presentar un peso molecular de 180 g/mol, en ambos casos, hecho que se confirmó en el espectro (Figura 2.8.2.1.4). Una de las formas de reconocer a los isómeros *cis* y *trans* está dado en estos espectros, la abundancia del fragmento en 165 m/z nos indica el isómero.

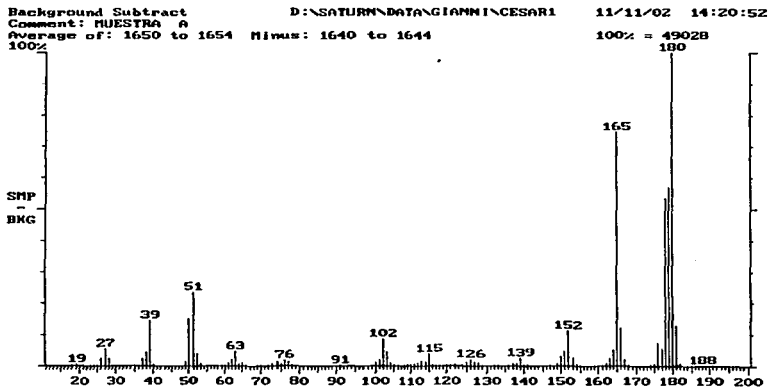


Figura 2.2.8.1.4 Espectro de masas correspondiente al *cis*-estilbeno, con *t.r.*=1651 utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6F_5)_2(dppf)]$.

Mayor abundancia del fragmento en 165 m/z, nos indica al isómero *cis*-estilbeno. En el caso del *trans*-estilbeno se presenta una menor abundancia de este fragmento (perdida de CH_3), como se presenta en la figura 2.2.8.1.5.

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

Background Subtract
Comment: MUESTRA A
Average of: 1773 to 1777

D:\SATURN\DATA\GIANNI\CESARI

11/11/02 14:20:52

Minus: 1749 to 1753

100% = 425472

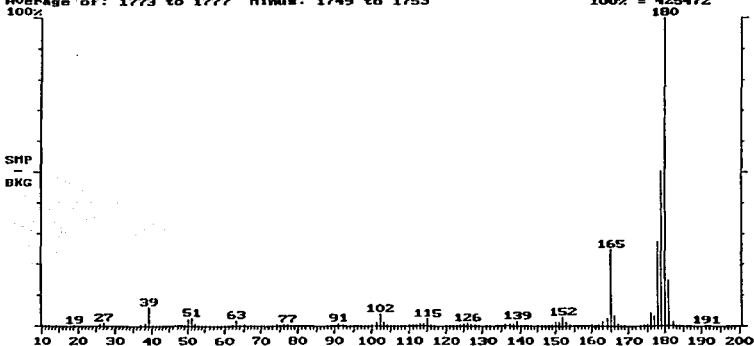


Figura 2.2.8.1.5 Espectro de masas correspondiente al trans-estilbeno, con $t.r.=1651$ utilizando como percusor catalitico el compuesto $[Pd(SC_6F_3)_2(dppf)]$.

Confirmada la presencia de los productos esperados, se realizó el mismo proceso de análisis con los diferentes percusores catalíticos, lo cual se presenta a continuación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.8.2 Reacciones catalíticas de formación de estilbenos utilizando como precursores catalíticos los compuestos [Pd(SC₆F₄H-4)₂(dppf)], [Pd(SC₆H₄(CF₃-2)₂(dppf)], [Pd(SC₆H₄F-4)₂(dppf)], [Pd(SC₆H₄F-3)₂(dppf)].

Se realizó el mismo proceso de análisis en todos los casos, obteniendo cromatogramas semejantes al obtenido con el precursor catalítico [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)]. Observándose en ellos la formación de los isómeros *cis* y *trans*-etilbeno en diferentes proporciones (tabla 9). Los cromatogramas obtenidos son presentados en el Anexo "B". En los cuales las diferencias se encuentran en las áreas de los picos.

Los espectros de masas que se obtienen de cada pico corresponden con el peso molecular esperado, y son idénticos a los obtenidos con el precursor catalítico [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)].

2.2.9 Relaciones comparativas de los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas de formación de *cis* y *trans*-etilbeno.

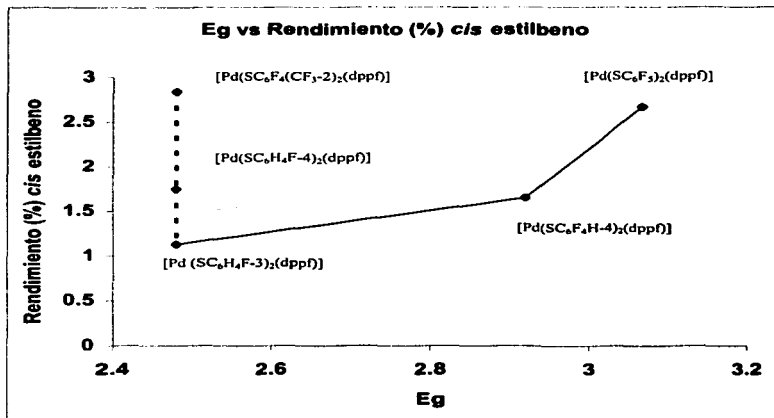
De los espectros de cromatografía de gases se obtuvieron las áreas de cada pico, las cuales se presentan a continuación.

Tabla 9. Relación de áreas y rendimientos de acuerdo al precursor catalítico utilizado

CATALIZADOR	RENDIMIENTO (%)		
	Bromobenceno	<i>cis</i> -etilbeno	<i>trans</i> -etilbeno
[Pd(SC ₆ F ₅) ₂ (dppf)]	88.54	2.67	8.78
[Pd(SC ₆ F ₄ H-4) ₂ (dppf)]	80.38	1.65	17.96
[Pd(SC ₆ F ₄ (CF ₃ -2) ₂ (dppf)]	88.58	2.84	8.58
[Pd(SC ₆ H ₄ F-4) ₂ (dppf)]	86.28	1.75	11.96
[Pd(SC ₆ H ₄ F-3) ₂ (dppf)]	81.4	1.13	17.47

Los rendimientos fueron calculados en base al área del pico correspondiente al bromobenceno, el estireno no se tomó en cuenta debido a su volatilidad, lo cual podría afectar en los resultados de manera negativa.

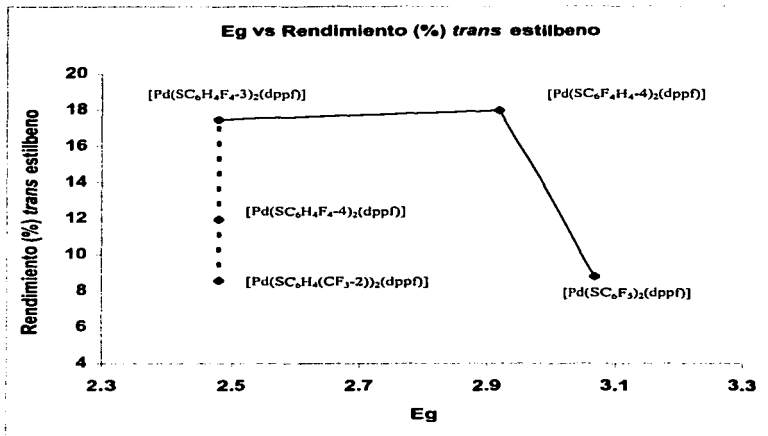
La tendencia en la formación del *cis*-estilbeno se puede percibir de mejor manera en la gráfica 6.



Gráfica 6. Eg vs Rendimiento de *cis*-estilbeno

Donde se puede observar que con el compuesto $[Pd(SC_6H_4(CF_3-2))_2(dppf)]$ se obtiene el mayor rendimiento de *cis*-estilbeno, rendimientos similares se obtuvieron con el compuesto $[Pd(SC_6F_3)_2(dppf)]$ mientras que con el compuesto $[Pd(SC_6H_4F-3)_2(dppf)]$ se obtiene el menor rendimiento de *cis*-estilbeno. Haciendo el análisis por posición del Fluor en los compuestos con Eg semejante, se puede observar que cuando el sustituyente se encuentra en la posición orto se tiene mayor rendimiento que cuando esta en la posición meta y esta a su vez que en la posición para. El caso del *trans*-estilbeno se presenta en la gráfica 7.

Los efectos electrónicos observados en los compuestos con diferente Eg, nos indican que conforme aumenta este valor, también aumenta el rendimiento del *cis*-estilbeno.

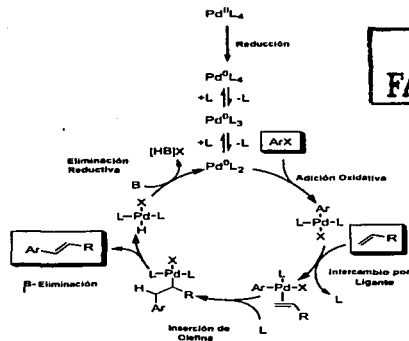


Gráfica 7. Rendimiento del *trans* – estilbena en función del precursor catalítico.

El mejor rendimiento para la formación de *trans*-estilbena lo obtenemos con el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_4-4)_2(\text{dppf})]$, muy semejante al rendimiento obtenido con el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_3-3)_2(\text{dppf})]$ y el menor rendimiento lo obtenemos con el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{dppf})]$, tendencia semejante a la inversa observada en la gráfica de formación del *cis*-estilbena.

Por lo tanto se puede suponer que dependiendo de que isómero de estilbena se desea sintetizar se puede escoger el tipo de precursor catalítico más indicado. En este caso, si se desea mayor cantidad de *cis* – estilbena y poca cantidad de *trans* – estilbena el precursor catalítico que mejor resultados ofreció en rendimientos de reacción, fue el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{dppf})]$, caso contrario si se necesita mayor cantidad de *trans* – estilbena y poca cantidad de *cis* – estilbena se utilizaría el precursor catalítico $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4-4)_2(\text{dppf})]$ ó $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_3-3)_2(\text{dppf})]$.

A pesar de que no se puede discutir más allá de lo ya dicho sin un análisis cinético detallado, es probable que los ligantes jueguen un papel importante en el paso mecanístico en el cual la olefina es formada o bien durante el paso de isomerización antes de la eliminación, lo cual puede derivar parte de la isomerización de los estilbenos pueda estar dada en función mecanística.



Ciclo catalítico general para la reacción de Heck con catalizadores de Pd.

Los resultados obtenidos indican que los ligantes con Eg semejante, muestran diferencias según la posición en donde se encuentra el Fluor, suponiendo que el CF_3 ejerce la influencia de un solo Fluor, basándonos en el valor de Eg de los compuestos. El compuesto con Fluor en la posición orto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{dppf})]$ favorece la formación del isómero *cis*-estilbeno, al igual que el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2(\text{dppf})]$ y el compuesto que muestra el Fluor en meta $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-3})_2(\text{dppf})]$ favorecen la formación del *trans*-estilbeno, al igual que el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{dppf})]$. Conforme aumenta la Eg de los compuestos se favorece la formación del *cis*-estilbeno y disminuye la formación del *trans*-estilbeno.

CAPITULO TRES

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- a. Se sintetizaron y caracterizaron cinco nuevos compuestos bimetálicos de Pd(II) con ligantes bencenotolato fluorados.
- b. Se evitó la polimerización de los compuestos debido a la presencia de grupos R_F electroattractores en el azufre.
- c. Se obtuvieron estructuras cristalinas de los cinco compuestos sintetizados.
- d. Se desarrollaron relaciones comparativas sobre el efecto que producen los diferentes ligantes bencenotolato fluorados en la geometría del compuesto, en específico sobre la distorsión que producen en la geometría cuadrada plana.
- e. Se llevaron a cabo reacciones de Heck, en la síntesis de *cis* y *trans* – estilbenos, usando como precursores catalíticos los compuestos sintetizados.
- f. Se obtuvo información sobre los mejores precursores catalíticos para desarrollar la reacción específica de síntesis de estilbenos.
- g. Se especuló por medio de electronegatividad grupal el efecto que producen los diferentes ligantes bencenotolato fluorados utilizados en la reacción de Heck.

3.1 Trabajo a futuro

Realizar el mismo experimento utilizando otros metales como el Pt(II) y el Ni(II), para poder observar el efecto que producen los ligantes bencenotolato fluorados sobre diferentes metales, de la misma manera observar las diferencias que producen en los rendimientos de la reacción de Heck, en específico en la síntesis de *cis* y *trans* – estilbeno.

Realizar experimentos catalíticos variando el tiempo de reacción, la temperatura, la base y el halobenceno, de esta manera obtener resultados sobre los precursores catalíticos y las condiciones que nos lleven a optimizar la reacción de obtención del estilbenos con este tipo de precursores catalíticos en particular.

Llevar a cabo experimentos encaminados a determinar los posibles efectos electrónicos de los tiolatos fluorados en otras reacciones catalíticas que involucren compuestos a base de paladio, como es la alquilación alílica.

CAPITULO CUATRO

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos e instrumentación.

Este capítulo describe los procedimientos experimentales empleados en la síntesis de los compuestos, así como el equipo usado en su caracterización, de igual manera se describe el procedimiento que se usó para llevar a cabo los experimentos de catálisis.

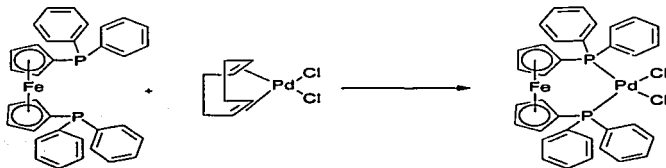
Los disolventes usados diclorometano, acetona y tolueno son de grado analítico. El reactivo difenilfosfinoferroceno (dppf) se usó tal como se recibió de Aldrich, los materiales de partida $[\text{Pd Cl}_2(\text{cod})]^{(1)}$ y $[\text{Pb}(\text{SR})_2]^{(2)}$ fueron preparados por procedimientos reportados en literatura.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de Nitrógeno.

Todo el equipo usado en la caracterización de los compuestos se localiza en el Instituto de Química, UNAM. Los espectros de RMN- ^1H , ^{31}P , ^{19}F se obtuvieron en un espectrómetro JOEL GX300 a 300, 121, 282 MHz respectivamente usando como disolvente CDCl_3 . Los espectros vibracionales de IR se corrieron en un espectrómetro Nicolet Magna 750 FT-IR, usando pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} . El análisis de masas se llevó a cabo en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A con bombardeo atómico en la modalidad FAB $^+$. El análisis de cristalografía de rayos X fue realizado por el método de monocristal en un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

4.2 SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS

4.2.1 BISCLORO, 1,1'-BIS(DIFENILFOSFINO)FERROCENO)PALADIO (II).



Se disuelve por separado dppf (50 mg, 0.090 mmol) y [PdCl₂(cod)] (25.38 mg, 0.090 mmol) en 10 ml de Tolueno respectivamente. La solución de dppf se coloca en un matraz bola de 50 ml, posteriormente se añade gota a gota y con agitación la solución de [PdCl₂(cod)] tomándose una coloración roja.

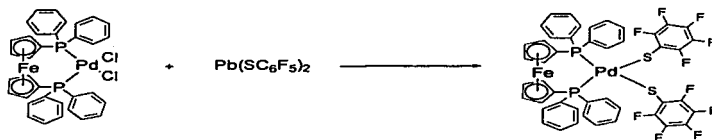
Al termino de 24 horas de agitación a t.a., se induce la precipitación a baja temperatura con pentano, formándose un precipitado color naranja correspondiente a [PdCl₂(dppf)], el cual se recupera por filtración al vacío, se purifica por medio de par de disolventes tolueno-pentano, y es secado a vacío-calor (50°C).

Se obtiene un rendimiento del 85.51% con respecto al reactivo dppf.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 REACCIONES DE LOS COMPUESTOS BIMETALICOS CON LOS LIGANTES BENCENTIOLATOFUORADOS

4.3.1 BIS(2,3,4,5,6-PENTAFLUOROTIOFENOLATO) (DIFENILFOSFINOFERROCENO) PALADIO (II)



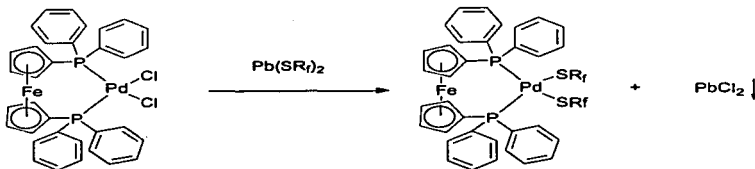
Se disuelve por separado [PdCl₂(dppf)] (50 mg, 0.068 mmol) y Pb(SC₆F₅)₂ (41.3 mg, 0.068 mmol) en 10 ml de diclorometano y acetona respectivamente. Se coloca en un matraz bola de 50 ml la disolución de [PdCl₂(dppf)] con agitación y se agrega gota a gota a disolución de Pb(SC₆F₅)₂ formándose un precipitado blanco correspondiente a PbCl₂, pasadas 24 horas bajo agitación la disolución se filtra a través de celita al vacío y se induce la cristalización del colectado en hexano con baño de hielo. Los cristales naranjas formados correspondientes a [Pd(SC₆F₅)₂(dppf)] son purificados por medio de par de disolventes CH₂Cl₂ – hexano, posteriormente secados al vacío a 50°C. El compuesto es estable al aire y luz.

Se obtiene un rendimiento del 90% (0.06150 mmol) con respecto a al reactivo [PdCl₂(dppf)]

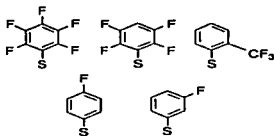
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

4.3.2 REACCIONES DEL COMPUESTO DE PALADIO(II) CON EL RESTO DE LA SERIE DE LOS LIGANTES BENCENTIOIATOFUORADOS



Donde los SR_F son:



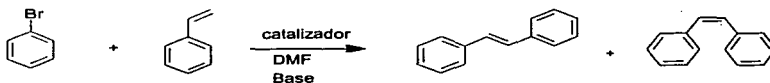
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En todos los casos el procedimiento experimental usado es el mismo para la síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$.

Las cantidades de reactivos, características generales y rendimientos son presentadas a continuación:

Ligante	Cantidad de Ligante	Cantidad de $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$	Compuesto obtenido	Color de cristales	Rendimiento
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$	38.91mg, 0.068mmol	50 mg, 0.068 mmol	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{dppf})]$ (b)	Naranja-rojizo	83.4% (0.037 mmol)
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2$	38.36mg, 0.068 mmol	50 mg, 0.068 mmol	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-2))_2(\text{dppf})]$ (c)	Naranja-rojizo	76.4% (0.052 mmol)
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-4}))_2$	31.53mg, 0.068 mmol	50 mg, 0.068 mmol	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-4}))_2(\text{dppf})]$ (d)	Naranja	93.4% (0.064 mmol)
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-3}))_2$	31.53mg, 0.068 mmol	50 mg, 0.068 mmol	$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{F-3}))_2(\text{dppf})]$ (e)	Naranja	92.8% (0.063 mmol)

4.4 REACCIONES CATALITICAS DE OBTENCIÓN DE CIS Y TRANS - ESTILBENO.

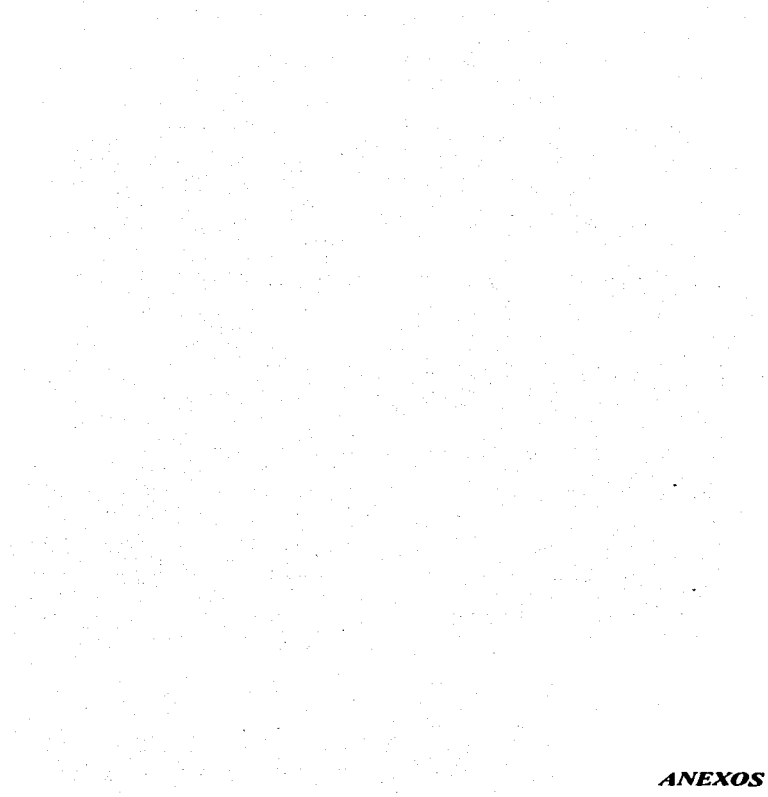


Se utilizan como precursores catalíticos los compuestos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2(\text{dppf})]$, $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\text{dppf})]$.

A cinco tubos de reacción se les coloca de forma individual bromo benceno (38.15 mmol, 6 g, 4.02 ml), estireno (38.15 mmol, 4 g, 0.73 ml), en 18 mililitros de dimetil formamida, en 5 g de base Na_2CO_3 , utilizando 2 mg del precursor catalítico correspondiente al matraz. En un baño de aceite para calentamiento a una temperatura constante de 170°C , se colocan de manera simultánea los cinco tubos de reacción durante dos horas. Transcurrido el tiempo de calentamiento se retiran los cinco tubos del baño de aceite de forma simultánea hasta alcanzar t.a.

Se toma una muestra de cada tubo y se analiza por cromatografía de gases acoplado a un detector de masas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



ANEXOS

Parámetros de estructuras cristalinas de los compuestos de paladio sintetizados

Compuesto	2.2.1 isomorfo 2	2.2.1 isomorfo 1	2.2.2	2.2.3	2.2.4	2.2.5
Formula empírica	$C_{40}H_{23}F_{10}FeP_2PdS_2$	$C_{40}H_{23}F_{10}FeP_2PdS_2$	$C_{40}H_{23}F_{10}FeP_2PdS_2$	$C_{40}H_{23}F_{10}FeP_2PdS_2$	$C_{40}H_{23}F_{10}FeP_2PdS_2$	$C_{40}H_{23}F_{10}FeP_2PdS_2$
Peso Formula	1058.99	1058.99	1023.01	934.06	915.06	915.06
Temperatura	291(2)K	291(2)K	291(2)K	291(2)K	291(2)K	291(2)K
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Tamaño de cristal (mm)	0.32 x 0.18 x 0.04	0.40 x 0.20 x 0.20	0.41 x 0.12 x 0.048	0.30 x 0.14 x 0.025	0.43 x 0.26 x 0.018	0.35 x 0.22 x 0.047
Dimensiones celda unitaria						
a (Å)	11.1930(5)	19.7212(10)	10.881(1)	26.683(3)	19.219(1)	10.8854(14)
b (Å)	20.7028(9)	22.0787(11)	20.632(1)	11.5371(12)	21.834(1)	20.531(2)
c (Å)	18.5164(8)	19.8008(10)	18.532(1)	15.0307(16)	19.939(1)	18.341(2)
α (°)	90°	90°	90°	90°	90°	90°
β (°)	94.75°	106.68°	94.52°	115.59°	108.08°	95.79°
γ (°)	90°	90°	90°	90°	90°	90°
V (Å ³)	4280.1(3)	8258.8(7)	4147.5(5)	4173.2(8)	7953.7(6)	4036.8(8)
Z	4	8	4	4	4	4
Densidad (g/cm ³)	1.643	1.703	1.638	1.487	1.543	1.506
Rango θ	2.05 a 25°	1.58 a 25°	1.97 a 25°	1.69 a 25°	1.42 a 25°	1.98 a 25°
Número total de reflexiones	34845	67475	33676	16600	64554	7518
Reflexiones independientes	7528 [R(int)=0.087]	14545 [R(int)=0.058]	7311 [R(int)=0.07]	3677 [R(int)=0.11]	14025 [R(int)=0.1]	7115 [R(int)=0.04]
F(000)	2112	4224	2048	1892	1856	3752
Absorción correcciones	no	no	Análítico	no	Integración	Análítico
Ajustes en F ²	0.770	0.819	0.984	1.000	1.020	0.984
Índice R	R1=0.079, wR2=0.062	R1=0.05, wR2=0.063	R1=0.074, wR2=0.055	R1=0.053, wR2=0.105	R1=0.115, wR2=0.28	R1=0.111, wR2=0.1
Índice R final	R1=0.042, wR2=0.056	R1=0.03, wR2=0.061	R1=0.041, wR2=0.050	R1=0.046, wR2=0.102	R1=0.058, wR2=0.11	R1=0.052, wR2=0.0
Restricción de parámetros	7528/0/55	14545/0/1117	7311/0/541	3677/0/272	7115/0/488	14025/2/988
Rangos index	-13 k 13, -24 h 24, -22 l 22	-23 k 23, -26 h 26, -23 l 23	-12 k 12, -24 h 24, -22 l 22	-31 k 31, -13 h 13, -17 l 17	0 k12, 0 h24, -21 l 21	-22 k22, -25 h 2: -23 l 23

El método de refinamiento en todos los casos fue matriz completa – mínimos cuadrados en F²

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO "B". Espectros de cromatografía de gases de la reacción de formación de cis y trans - estilbeno.

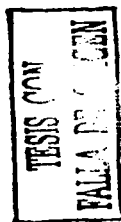
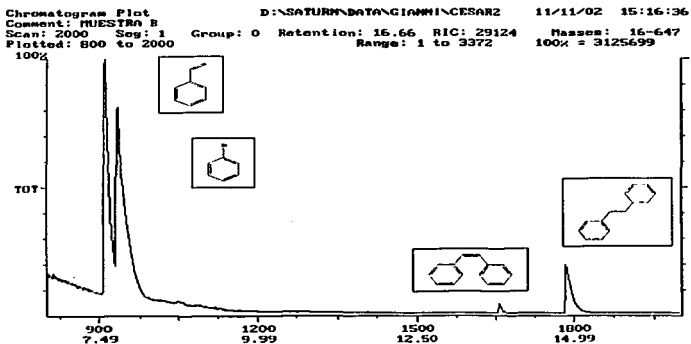


Figura 2.2.8.2.1 Cromatógrama de gases de la reacción de formación de cis y trans-estilbeno, utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6H_4(H-4))_2(dppf)]$.

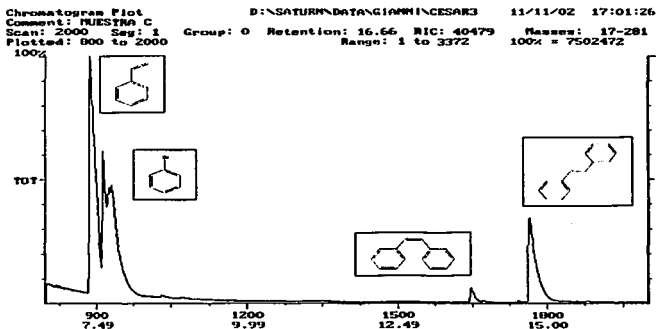
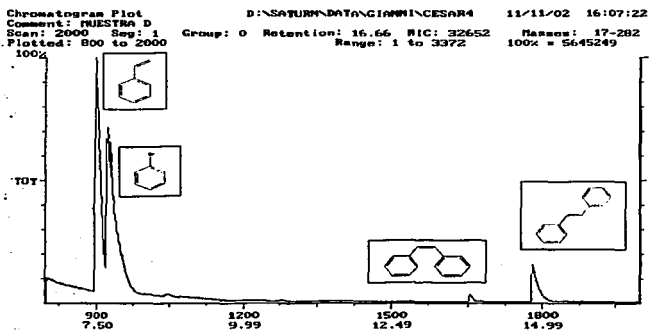


Figura 2.2.8.2.2 Cromatógrama de gases de la reacción de formación de cis y trans-estilbeno, utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6H_4(CF_3))_2(dppf)]$.



TESIS CON
 FALTA DE CITACION

Figura 2.2.8.2.4 Cromatograma de gases de la reacción de formación de cis y trans-estilbeno, utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6H_4F-4)_2(dppf)]$.

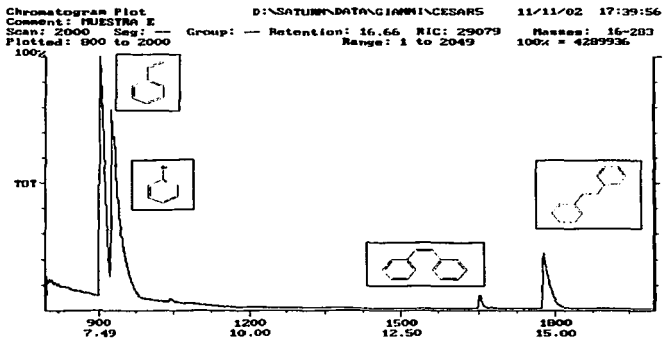


Figura 2.2.8.2.5 Cromatograma de gases de la reacción de formación de cis y trans-estilbeno, utilizando como precursor catalítico el compuesto $[Pd(SC_6H_4F-3)_2(dppf)]$.