



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPUESTOS DE Pd (II) UTILIZANDO
LIGANTES FLUOROAZUFRADOS TIPO
PINZA (SCS)**

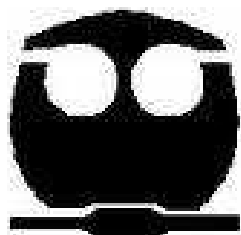
T E S I S

Que para obtener el título de

QUÍMICA

PRESENTA:

Sandra Leticia Castillejos Mosqueda



MÉXICO, D.F.

2006



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	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens
Vocal	Dr. Hugo Torrens Miquel
Secretario	M en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán
1er. Suplente	Dra. Laura María Gasque Silva
2º. Suplente	M en C. Edgar Enrique Mijangos Aranda

Sitio en donde se desarrolló el tema:

- **Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Laboratorio 209, Facultad de Química, UNAM.**

Sustentante: Sandra Leticia Castillejos Mosqueda

Asesor del tema: Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán

Agradecimientos

Deseo agradecer a la doctora Norah Barba Behrens por la dedicación prestada a éste trabajo con el fin de dar críticas constructivas que llevaron a una mejor realización de ésta tesis.

Al doctor Hugo Torrens Miquel por haberme dado la oportunidad de entrar a su grupo de investigación, por toda la ayuda que me brindó durante mi carrera y por sus interesantes comentarios que enriquecieron el trabajo presente.

A mi asesor Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán por todas las enseñanzas impartidas, por ayudarme en la realización de este proyecto, por todas sus buenas críticas y sobre todo por haberme brindado su amistad.

Agradezco también el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyecto 44494-Q) por el apoyo económico otorgado durante la realización de éste proyecto.

Dedicatorias

A mis padres

Leticia y Óscar

Gracias por haberme apoyado siempre,
por creer en mí, por todas sus
enseñanzas y por todo el amor
que me brindan.

A mis hermanos

Óscar y Luis
Gracias por haberme cuidado siempre,
por todo lo que he aprendido de ustedes,
por abrir mi mente hacia nuevos horizontes
y por todo su cariño incondicional.

A todos mis amigos

Por haber compartido una parte de su vida
conmigo, por apoyarme en todas mis
decisiones, por nunca dejarme sola y
estar conmigo en los momentos tanto
de alegría como de tristeza.

A los compañeros del lab. 209

Itzel, Juan Luis, Sergio y Víctor
Gracias por toda la ayuda que siempre me
dieron, por su paciencia y sobre todo por
esa bonita amistad que me ofrecieron.

A mis profesores

Gracias por todas las enseñanzas y por
guiarme en mi camino profesional.

A mi amor

Manuel
Gracias por toda la confianza que me das,
por creer en mí siempre, por todo lo que
he aprendido de ti, por ayudarme en todo
lo que has podido, por tu inmensa ternura
por compartir tu vida conmigo y por tu
grandísimo amor.

ÍNDICE

	Pág.
1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Compuestos tipo pinza	4
2.2 Aplicaciones de los compuestos tipo pinza	6
2.3 Ligantes fluoroazufrados	12
2.4 Metalociclos de Paladio	15
Objetivos	19
3. Procedimiento experimental	
3.1 Equipos y reactivos	20
3.2 Ligantes tipo pinza	
3.2.1 Síntesis general	21
3.3 Compuestos de paladio tipo pinza	
3.3.1 Síntesis general	24
4. Análisis de resultados	
4.1 Ligantes tipo pinza	
4.1.1 Espectroscopía IR	27
4.1.2 Espectrometría de masas	29
4.1.3 RMN	
a) ¹ H	31
b) ¹³ C	37
c) ¹⁹ F	46
4.1.4 Análisis elemental	46

4.2 Compuestos de paladio tipo pinza	
4.2.1 Espectroscopía IR	47
4.2.2 Espectrometría de masas	49
4.2.3 RMN	
a) ^1H	51
b) ^{13}C	57
c) ^{19}F	64
4.2.4 Análisis elemental	65
4.2.5 Difracción de rayos-X	66
5. Conclusiones y perspectivas	71
6. Apéndice	
A. Espectros de IR de los ligantes tipo pinza	73
B. Espectros de masas de los ligantes tipo pinza	76
C. Espectros de IR de los compuestos de paladio tipo pinza	77
D. Espectros de masas de los compuestos de paladio tipo pinza	80
7. Referencias	81

1. Introducción

Los compuestos tipo pinza han comenzado a jugar un papel muy importante dentro de la química organometálica debido a que en éstos sistemas, es posible controlar las propiedades del centro metálico por medio de los sustituyentes del átomo donador, así como con el átomo donador mismo.

Por lo anterior, se decidió estudiar a una familia de compuestos tipo pinza fluoroazufrados, con el fin de analizar las diferentes variaciones en las propiedades que muestran éstos compuestos una vez que se modifica la posición del sustituyente así como la influencia que tendrá el átomo donador, en este caso particular los sustituyentes son *orto*, *meta* y *para* trifluorometil benceno y el átomo donador es azufre.

Desde que se comenzaron a utilizar los compuestos tipo pinza los átomos donadores más utilizados han sido N, P y S¹, aunque últimamente se han hecho estudios utilizando O y Se².

Como se ha mencionado éste proyecto se centra en el estudio de compuestos que contienen azufre como átomo donador, debido a las características que el azufre le puede proporcionar a la molécula, por ejemplo en una gran variedad de complejos corona de tioéteres, la estabilidad y distintas propiedades redox de éstos complejos se han atribuido en parte a la esfera de coordinación del azufre³. También se ha demostrado que algunos paladacillos que contienen azufre poseen enlaces Pd-C más estables comparados con otros compuestos organopaladados⁴.

¹(a) H. P. Dijkstra *et al.*, *Organometallics*, 2001, 20, p.p. 3159-3168. (b) M. Q. Slagt *et al.*, *Macromolecules*, 2002, 35, p.p. 5734-5737. (c) P. A. Chase *et al.*, *Organometallics*, 2005, 24, p.p. 2016-2019. (d) D. E. Bergbreiter, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, p.p. 9531-9538.

² (a) D. R. Evans *et al.*, *Organometallics*, 2002, 21, p.p. 893-900. (b) R. B. Bedford *et al.*, *New J. Chem.*, 2000, 24, p.p. 745-747. (c) Q. Yao, *et al.*, *Organic Letters*, 2004, 17, p.p. 2997-2999.

³ G. S. Hanan *et al.*, *Organometallics*, 1992, 11, p.p. 3063-3068.

⁴ A. S. Gruber *et al.*, *Organic Letters*, 2000, 2, p. 1287

Los compuestos de paladio que contiene azufre, como átomo donador, son muy estudiados debido a sus diversas propiedades, que incluyen actividad catalítica⁵ hasta ternas estructurales y conformacionales⁶. Ahora bien, en este estudio no sólo se involucra a este heteroátomo, sino que además se agregan sustituyentes fluorados.

La inclusión de sustituyentes fluorados es con el fin de poder estudiar las modificaciones que ésta variable puede tener sobre el centro metálico, ya que el centro metálico estará influenciado tanto por el heteroátomo como por el grupo notablemente electronegativo de la molécula. Una parte del interés sobre compuestos que contengan dentro de su estructura átomos de azufre, se da debido a que se ha demostrado que algunos sustituyentes fluorados que ejercen un efecto electrónico y uno estérico pueden propiciar interacciones de tipo Ar-F→M⁷, en si mismas de gran interés.

Se puede analizar la influencia que tiene la posición del sustituyente fluorado en cuanto al comportamiento de los ligantes y de los complejos, y estudiar si hay alguna relación en cuanto a la posición que ocupan los sustituyentes fluorados.

El trabajo que se presenta a continuación habla de ligantes fluoroazufrados, los cuáles no han sido del todo estudiados. El único antecedente de compuestos pinza SCS fluorados es el estudio con SCS-C₆H₄-*p*-C₆F₁₃ estudiado como precursor catalítico bifásico.⁸

Por lo tanto, se tiene un sistema que es versátil por sí mismo, así como átomos S donadores de electrones y sustituyentes fluorados, que deberán conferirle a los complejos ciertas características debido a la influencia que tienen sobre el centro metálico.

Es posible decir que se tiene un sistema muy funcional, el cual puede tener vertientes muy interesantes de acuerdo al uso que se le quiera dar, ya que las aplicaciones de éste tipo de

⁵ K. Yu *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, 347, p.p. 161-171.

⁶ D. R. Evans *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, p.p. 2633-2641.

⁷ M. Arroyo *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.*, 1998, 1, p. 273.

⁸ D. P. Curran *et al.*, *Synlett*, 2004, 8, p.p. 1379-1382.

compuestos, las cuáles se comentarán en el capítulo 2, son muy diversas y variadas, y abren un gran panorama en diferentes ramas de la química.

En el presente trabajo se expone el desarrollo experimental llevado a cabo para obtener la síntesis y caracterización de los ligantes fluoroazufrados tipo pinza 1,3- $C_6H_4(CH_2SR_f)_2$ $R_f = o, m, p-C_6H_4CF_3$; así como de los complejos $[PdCl(C_6H_3-2,6(CH_2SR_f)_2)]$, $R_f = o, m, p-C_6H_4CF_3$.

2. Antecedentes

2.1 Compuestos tipo pinza

Para entrar de lleno al estudio de los compuestos tipo pinza, primero se debe conocer qué son los compuestos tipo pinza, sus diferentes propiedades y en qué áreas pueden aplicarse este tipo de compuestos.

Por definición, los ligantes tipo pinza son sistemas potencialmente tridentados que presentan como fórmula general $[1,3-C_6H_3(CH_2E)_2]$ (ECE), donde E, en la mayoría de los casos, es un átomo donador neutro de dos electrones como puede ser NR_2 , PR_2 , OR ó SR , mientras que C es el átomo de carbono del anillo aromático central 2,6-disustituido, el cuál formará un enlace σ con el metal.

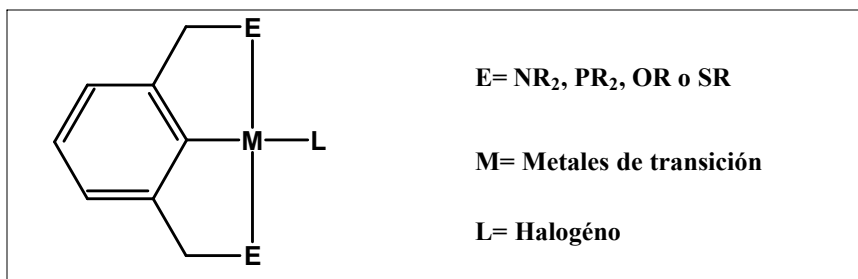


Fig., 2.1 Estructura de los compuestos tipo pinza.

Este tipo de compuestos ha tomado una gran importancia dentro de la química organometálica, debido a que cumple con uno de los objetivos principales de dicha química, el cuál es poder controlar las propiedades de un centro metálico a través de un sistema de ligantes bien definido⁹.

La forma más común de coordinación de éste tipo de ligantes es la meridional η^3-E,C,E , en donde el ligante se une al centro metálico de una manera tridentada como un donador de seis electrones con los átomos donadores neutros E en posición *trans*. Esta particular forma de

⁹ M. Albrecht and G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, p. 3751.

coordinación, obliga al anillo aromático del ligante pinza a adoptar una conformación aproximadamente coplanar con el plano de coordinación del centro metálico dando como resultado la formación de dos metalociclos de cinco miembros los cuáles proporcionan una mayor estabilidad al enlace M-C¹⁰.

Los compuestos tipo pinza por sí mismos presentan una gran versatilidad, como se muestra en la figura 2.2, en la que se pueden observar las distintas variables de éstos sistemas, como son: potenciales bloques de construcción para arreglos supramoleculares¹¹; inducción de quiralidad¹²; modificación de propiedades electrónicas y estéricas y funcionalización del anillo aromático central para anclaje en nanoestructuras¹³ entre otras.

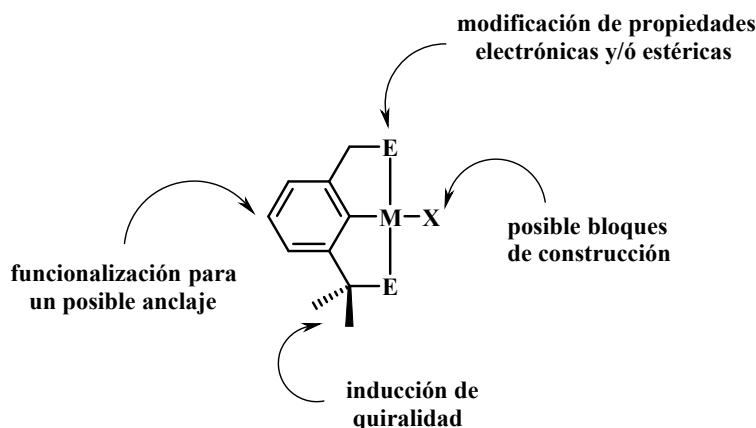


Fig. 2.2 Versatilidad de los complejos tipo pinza.

Debido a la versatilidad que estos compuestos presentan tienen múltiples aplicaciones dentro de varios campos de la química. Aunque en la mayoría de los casos se han utilizado como catalizadores para diferentes reacciones, esto no implica que estén limitados a ese campo. En el capítulo siguiente se ahondará en las diferentes aplicaciones de estos compuestos.

¹⁰ *Idem.*

¹¹ R. P. Hughes *et al.*, *Organometallics*, 2001, 20, p.p. 4741-4744.

¹² E. Díez-Barra *et al.*, *Organometallics*, 2003, 22, p. 541.

¹³ A. Friggeri *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p.p. 6388-6395.

2.2 Aplicaciones de los compuestos tipo pinza

Los complejos tipo pinza tienen una gran variedad de aplicaciones, ya que se utilizan como catalizadores en reacciones de Heck¹⁴ y Suzuki¹⁵ éstas dos reacciones de acoplamiento son una herramienta importante para la formación del enlace C-C en síntesis orgánica. Para la reacción de Heck (Fig 2.3) se utilizan como reactivos haluros de arilo y alquenos en presencia de catalizadores de paladio¹⁶.

A diferencia de las reacciones de Heck, las reacciones de Suzuki (Fig 2.3) son reacciones de acoplamiento biaril, éste tipo de reacciones se utiliza principalmente para llevar a cabo la síntesis de productos naturales, los sustratos usualmente utilizados son ácidos borónicos de aril junto con haluros de aril o triflatos¹⁷. En la figura 2.3 se da un ejemplo de cada una de éstas reacciones y se muestra el tipo de catalizador tipo pinza que se utiliza.

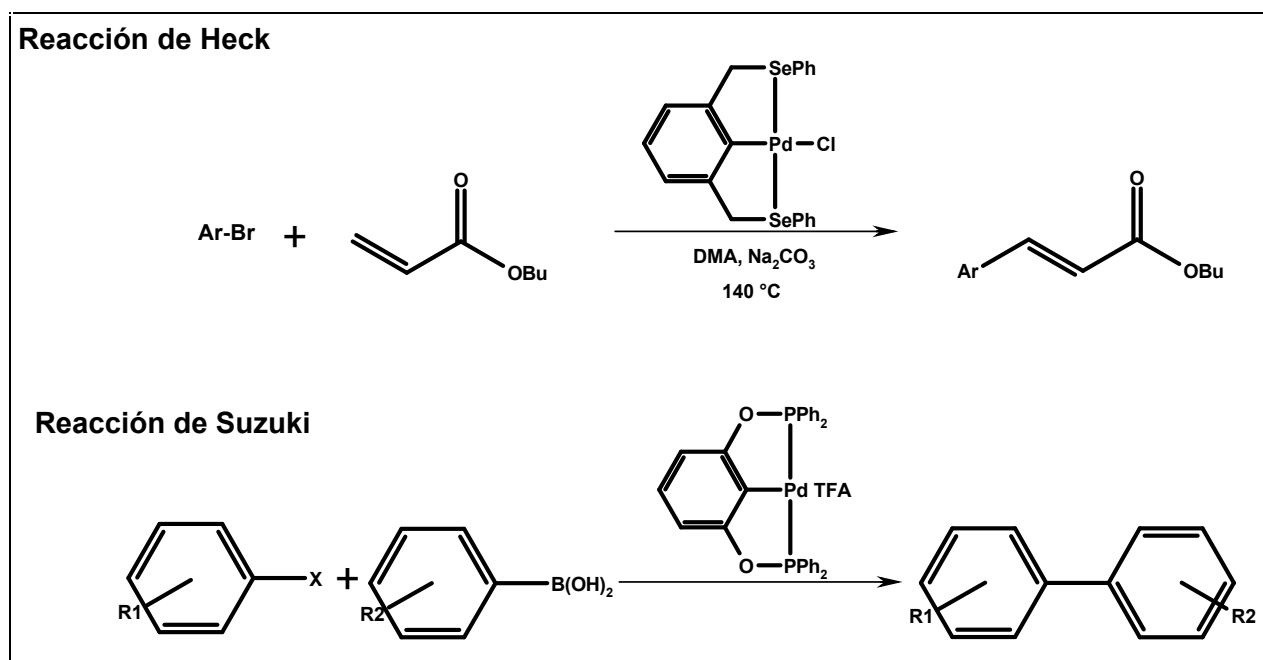


Figura 2.3. Ejemplo de las reacciones de Heck y Suzuki.

¹⁴ Q. Yao *et al.*, *Organic Letters*, 2004, 6, p.p. 2997-2999.

¹⁵ R. B. Bedford *et al.*, *New J. Chem.*, 2000, 24, p.p. 745-747.

¹⁶ I. Omae, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, p. 1016.

¹⁷ *Ibid.*, p. 1018.

Los compuestos también han sido estudiados como sensores de gas. El ejemplo más conocido es un compuesto organoplatinado, el cuál cambia su estructura, sin afectar su estado cristalino, en presencia de SO₂. La reacción ocurre tanto en estado sólido como en disolución y es totalmente reversible (Fig. 2.4). Una vez que hay en el ambiente SO₂, se observa un cambio instantáneo en el color ya sea de los cristales o de la disolución y el compuesto pasa de ser incoloro a un color naranja. Lo que se utiliza como diagnóstico de la ausencia o presencia del gas en el medio¹⁸.

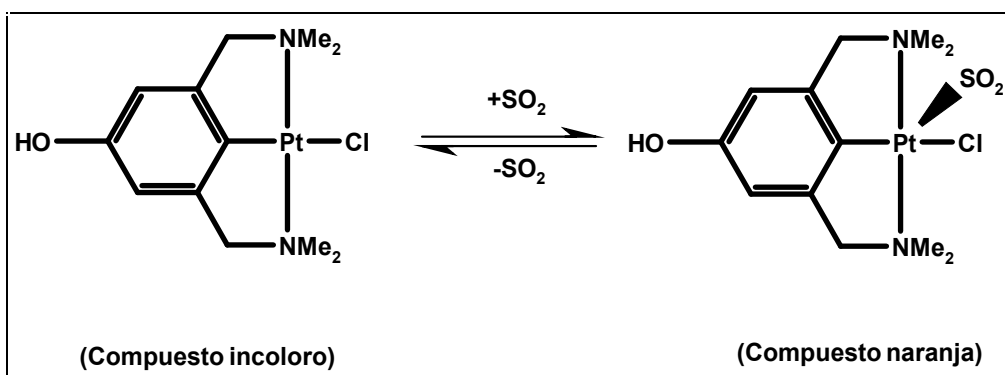


Fig. 2.4 Adsorción reversible de SO₂ por medio de un compuesto organoplatinado.

Se ha estudiado su uso como soportes dendriméricos homogéneos¹⁹ así como soportes poliméricos heterogéneos²⁰. Es de gran importancia el poder inmovilizar a éste tipo de compuestos en soportes tanto homogéneos como heterogéneos, debido a que pueden utilizarse como catalizadores. Los catalizadores homogéneos ofrecen la ventaja de tener una alta selectividad y poder emplearse bajo condiciones de reacción suaves, mientras que los catalizadores heterogéneos son generalmente más activos pero menos selectivos, son más durables y se separan más fácilmente de los productos de reacción²¹. Debido a éstas diferencias, el estudio de ambos tipos de soportes sigue teniendo un gran auge. A continuación se muestra un ejemplo para cada uno de éstos soportes.

¹⁸ M. Albrecht *et al.*, *Nature*, 2000, 406, p.p. 970-974.

¹⁹ H. P. Dijkstra *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, 345, p.p. 364-369.

²⁰ L. A. van de Kuil *et al.*, *Chem. Mater.*, 1994, 6, p.p. 1675-1683.

²¹ *Ibid.*, p. 1675.

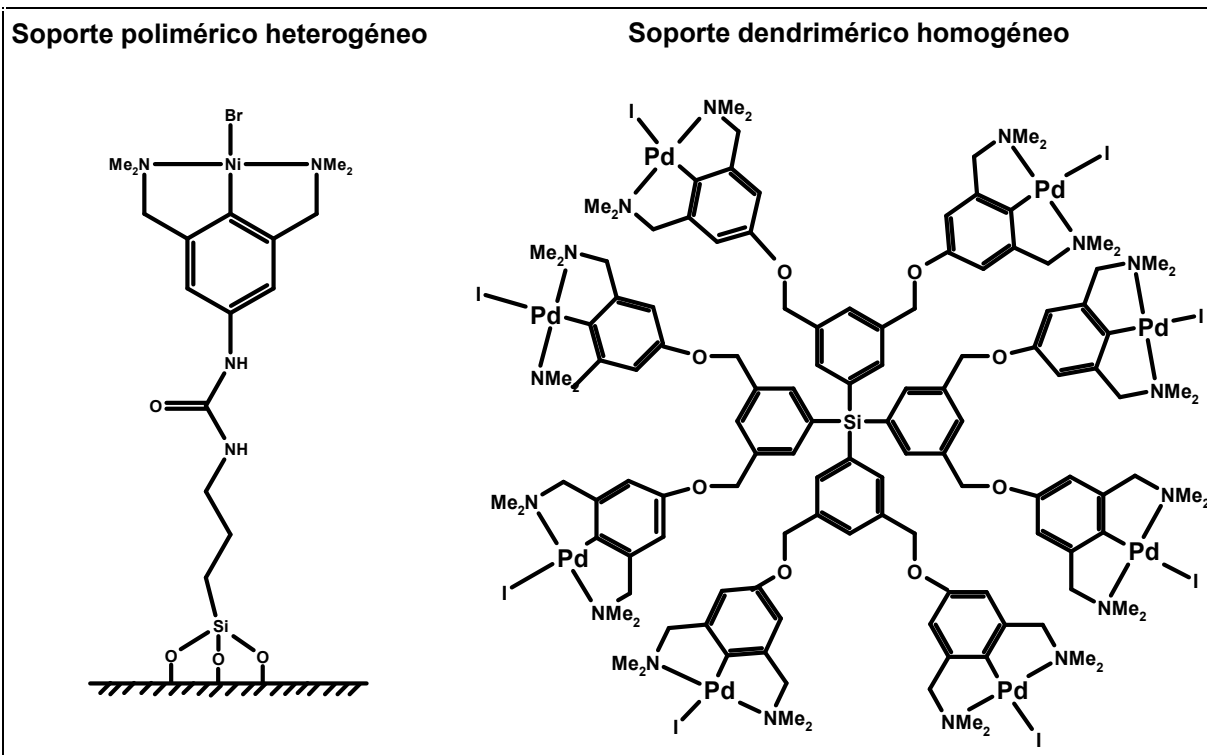


Figura 2.5 Ejemplos de los dos tipos de soportes homogéneo y heterogéneo.

Otro uso que se le da a éste tipo de compuestos es como interruptores moleculares. Un ejemplo de éste tipo de interruptores se basa en la actividad redox de los centros metálicos de Ru, los cuáles están unidos a un ligante pinza NCN. Éstos complejos bimetálicos de Ru cambian su color y su conformación molecular en respuesta al estado de oxidación del centro metálico²². En la figura que se presenta a continuación se muestra tanto la reacción que se lleva a cabo así como el agente oxidante y reductor que se utilizó.

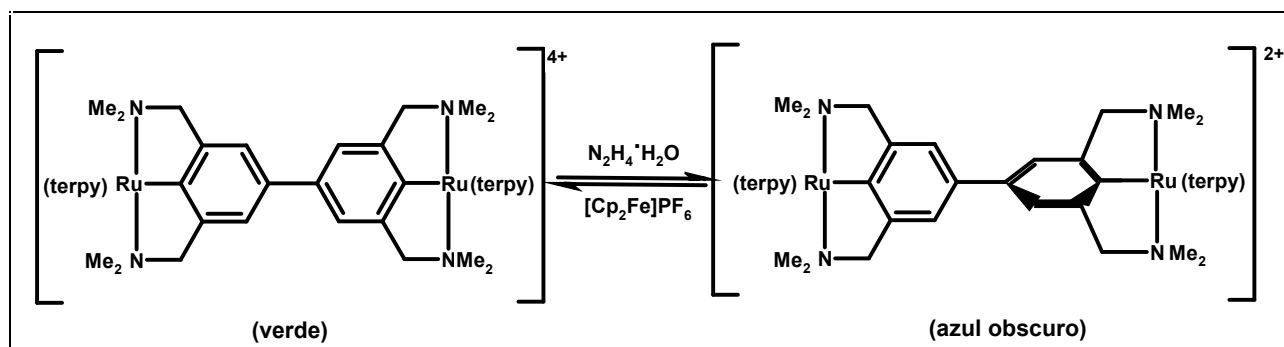


Fig. 2.6 Reacción redox reversible del complejo de Ru.

²² P. Steenwinkel *et al.*, *Organometallics* 1998, 17, p.p. 5647-5655.

Por último se mencionará el papel que juegan algunos compuestos pinza como sistemas de autoensamblaje. La estrategia de autoensamblaje permite la construcción de cavidades largas y rígidas y ésta cualidad es importante para el futuro desarrollo de receptores metálicos y nanomateriales²³. Los compuestos tipo pinza de platino y paladio pueden utilizarse como posibles bloques de construcción, los cuáles pueden ser utilizados en ciencias de materiales²⁴. Un ejemplo de un sistema de autoensamblaje (Fig. 2.7), es aquél en donde se ensamblan una estructura cíclica, rígida, la cual contiene 4,7-fenantrolina y el fragmento lineal de un compuesto organopaladado (éste funciona como bloque de construcción molecular)²⁵.

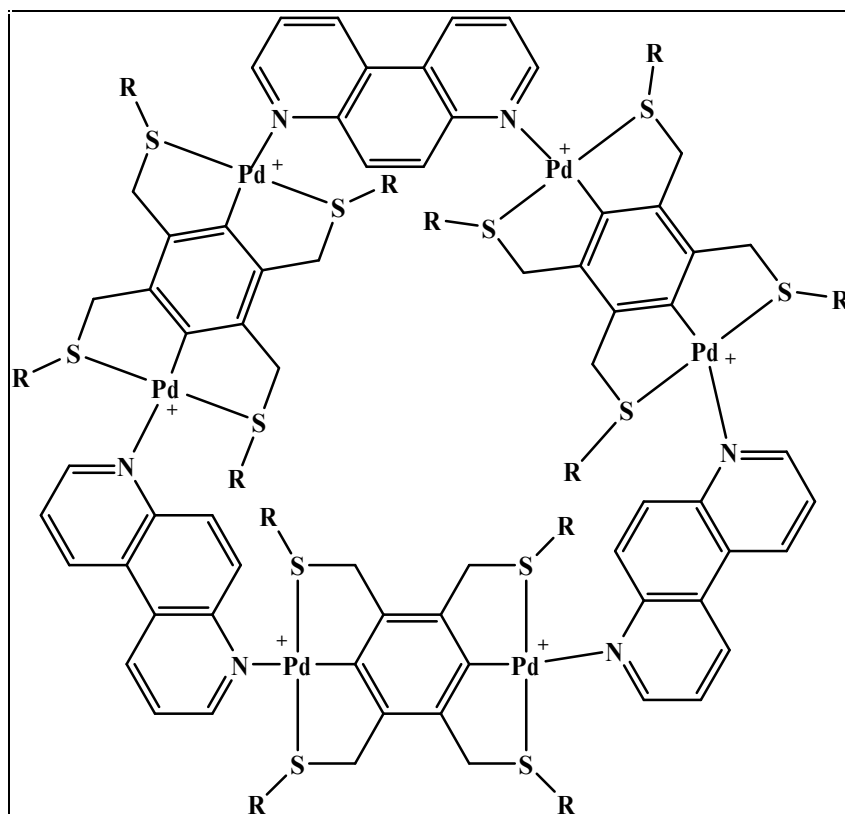


Fig. 2.7 Ejemplo de una molécula autoensamblada

²³ J. R. Hall *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, p. 122.

²⁴ M. Albrecht and G. van Koten, *op. cit.*, p. 3759.

²⁵ J. R. Hall *et al.*, *op. cit.*, p. 121.

Como se menciona con anterioridad, los compuestos más estudiados han sido aquellos que tienen como átomo donador al N y al P, aunque últimamente se han comenzado a utilizar aquellos que contienen S, como átomo donador.

Los compuestos tipo pinza que contienen como átomo donador al azufre son utilizados específicamente como precursores catalíticos así como catalizadores para las reacciones de Heck²⁶(a), de Suzuki²⁷(b), y para otras reacciones de acoplamiento C-C²⁸(c), algunos ejemplos se muestran la figura 2.8.

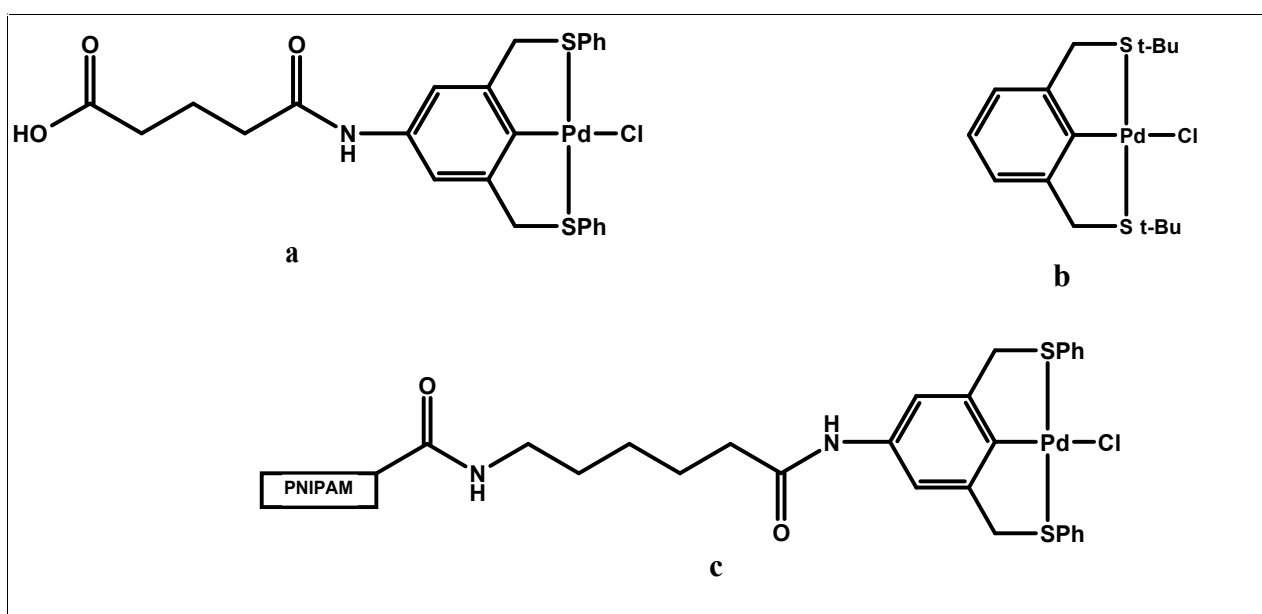


Fig. 2.8 Ejemplos de precursores catalíticos para diferentes tipos de reacciones.

Se utilizan como sistemas de autoensamblaje, en particular para la formación de metalodendrimeros²⁹(d); en la formación de polímeros funcionalizados³⁰(e), para la funcionalización de fulerenos que contengan complejos tipo pinza, los cuales le confieren cierta actividad catalítica³¹(f), y se utilizan para sintetizar calixirenos con

²⁶ D. E. Bergbreiter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, p.p. 9531-3538

²⁷ D. Zim, *Org. Lett.*, 2000, 18, p.p. 2881-2884.

²⁸ D. E. Bergbreiter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p.p. 9058-9064.

²⁹ H. van Manen *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, p.p. 4643-4650.

³⁰ J. M. Pollino and M. Weck, *Organic Letters*, 2002, 4, p.p. 753-756.

³¹ D. Meijer *et al.*, *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 352, p.p. 247-252.

metalorreceptores³²(g), por mencionar algunos ejemplos. En la figura 2.9 se muestran algunos ejemplos de los compuestos utilizados para los usos mencionados con anterioridad.

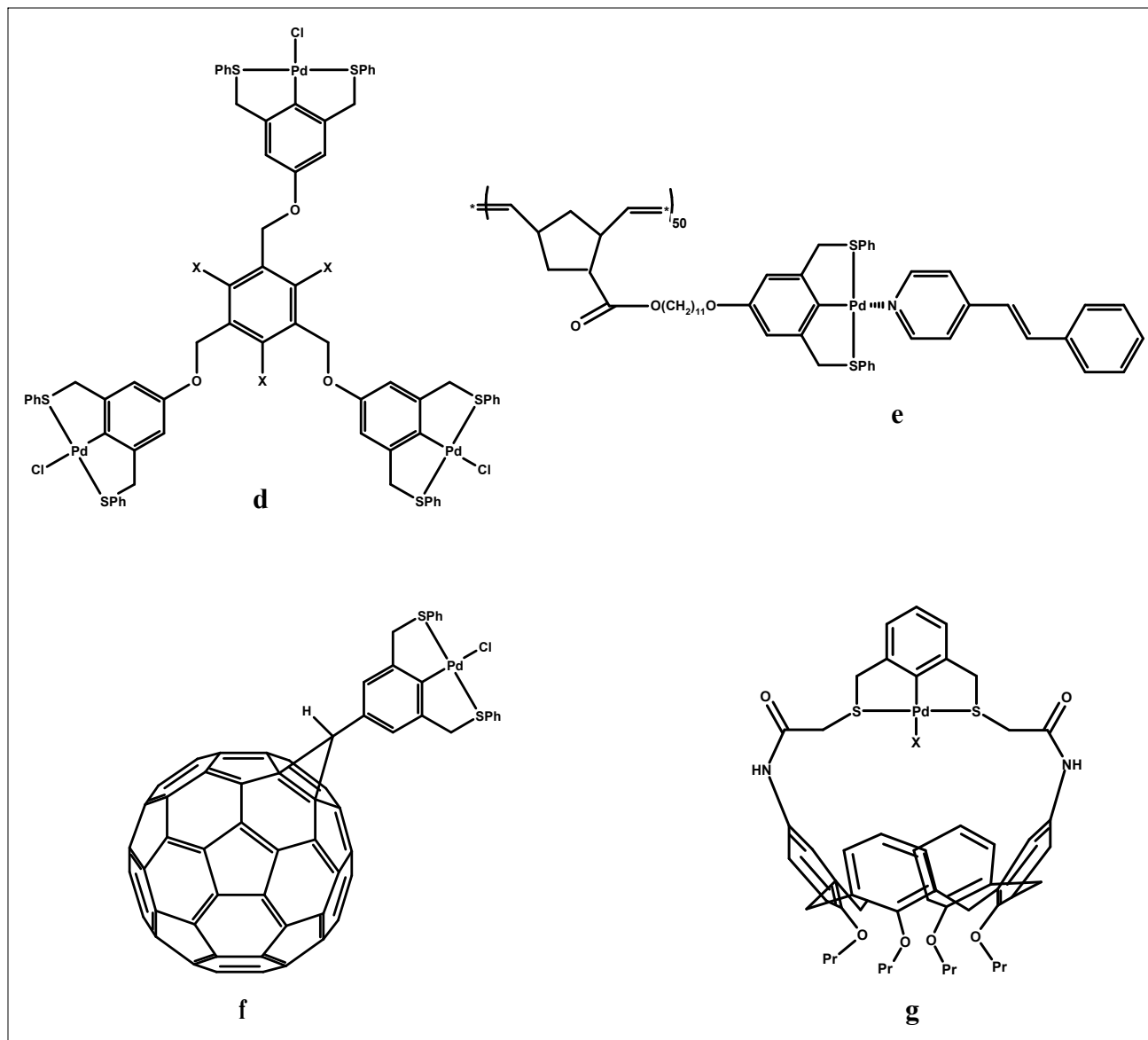


Fig. 2.9 Ejemplos de diferentes compuestos tipo pinza

³² B. R. Cameron *et al.*, *Inorg. Chem.* 1997, 36, p.p. 5498-5504.

2.3 Ligantes fluoroazufrados

Una vez mencionadas las múltiples aplicaciones de los complejos tipo pinza que contienen N, P y S, como átomo donador, se ahondará en la importancia de tener al azufre como átomo donador y de los sustituyentes fluorados.

Factores importantes en la promoción de la ciclometalación son la configuración electrónica de los átomos y el tamaño de la cavidad de la unidad SCS, impuesta por el sustituyente del átomo donador³³.

La estabilidad de los diferentes complejos vía la fuerza de coordinación de los ligantes decrece en el orden siguiente: CNC > PCP > NCN > SCS, como se puede observar el ligante SCS es el de menor fuerza de coordinación, pero aún así muestra una gran estabilidad comparado con otros complejos de Pd(II) que contienen ligantes no quelatantes³⁴.

Una de las ventajas de utilizar tiolatos es la de poder trabajar bajo condiciones normales, ya que para otros compuestos que contienen, por ejemplo fósforo, es necesario trabajar bajo atmósfera inerte debido a su sensibilidad al aire³⁵.

Los ligantes azufrados han ganado reconocimiento debido a la adición de estabilidad que la triada SCS imparte a los catalizadores³⁶. Se ha demostrado que los compuestos con ligantes tioamidas muestran una gran potencia como catalizadores para reacciones de acoplamiento C-C así como versatilidad de carga, es decir que éste tipo de ligantes es capaz de poseer una o dos cargas negativas, dependiendo del grupo que se tenga unido al grupo donador³⁷. En la figura 2.10, se ejemplifica la versatilidad de carga de la que se habla.

³³ N. Lucena *et al.*, *Polyhedron*, 1996, 15, p.p. 3009.

³⁴ K. Yu *et al.*, *Journal of Catalysis*, 2004, 226, p. 102.

³⁵ D. E. Bergbreiter, *op. cit. supra*, nota 16, p. 9531.

³⁶ R. A. Begum *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, p. 964.

³⁷ *Ibid.*, p. 966.

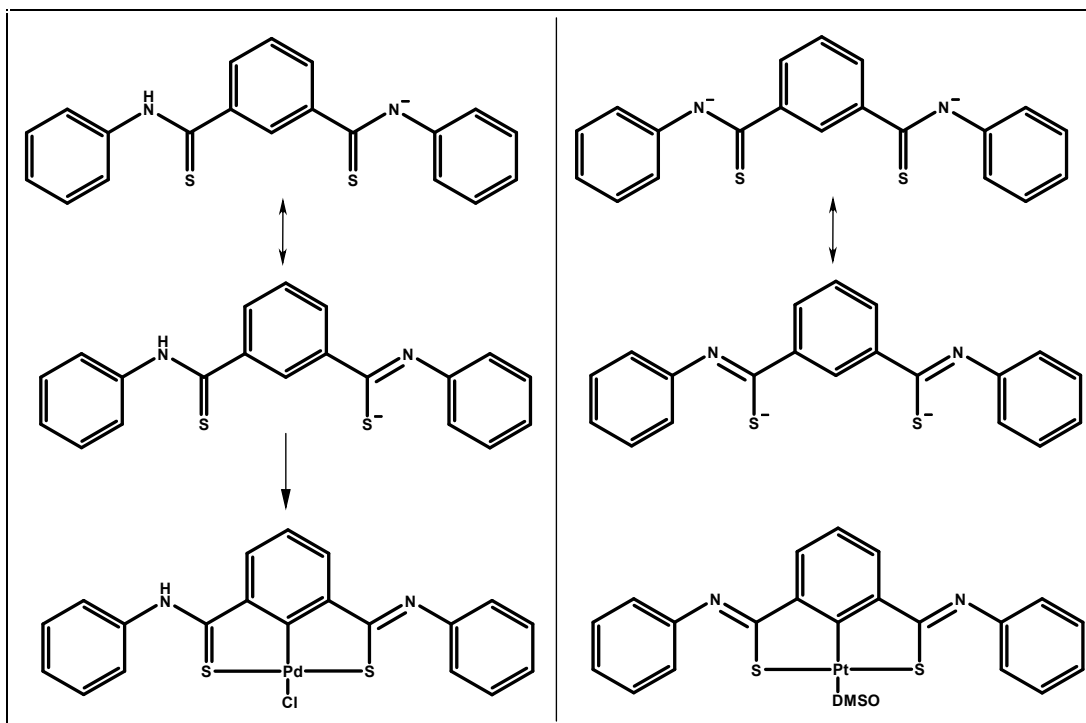


Figura 2.10 Ejemplo de la versatilidad de carga en dos diferentes compuestos.

Hay un gran auge en el desarrollado de nuevos materiales que contengan sustituyentes fluorados, debido a que se espera que éstos muestren propiedades relevantes en varios campos de la química. Por ejemplo la presencia de flúor en compuestos biológicamente activos es capaz de impartir una influencia muy fuerte en cuanto a la actividad biológica del compuesto³⁸.

Se ha demostrado que dependiendo de la basicidad del grupo sustituyente, los tiolatos estabilizan monómeros, dímeros así como compuestos poliméricos. La basicidad del sustituyente dependerá de la cantidad de átomos de flúor en él.³⁹

Los tiolatos fluorados también permiten la formación de centros metálicos insaturados a través de interacciones intramoleculares ligante-metal, las cuáles dan origen a los enlaces carbono-flúor metal, y a un gran campo de comportamientos dinámicos.⁴⁰

³⁸ M. Aroyo *et al.*, *Synthesis*, 2003, 10, p. 1565.

³⁹ H. Torrens, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 196, 331-352.

⁴⁰ Y. Sun, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 5132-5136.

La importancia de tener tioéteres con sustituyentes fluorados radica en la facilidad con la que las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser moduladas con sólo cambiar el sustituyente fluorado o por incrementar el número de átomos fluorados en el anillo aromático⁴¹.

Para demostrar lo anteriormente dicho es posible basarse en un estudio previo, en el cuál se sintetizaron varios ligantes y la variable entre éstos fue el número de átomos de flúor en la molécula. Se demostró que para los ligantes $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ y $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6HF_4-o)_2$, los cuáles poseen 5 y 4 átomos de flúor respectivamente, la reacción de ciclometalación no se llevó a cabo. Esto es debido a que SC_6F_5 y SC_6HF_4-o son donadores pobres, este efecto contribuyó a que el enlace S-Pd fuera débil y que la interacción del enlace competitivo Pd-NCCH₃ evitara la formación del compuesto tipo pinza de paladio.

En contraste con los compuestos antes mencionados encontramos a los ligantes que contienen un solo flúor en diferentes posiciones [$C_6H_4-1,3-(CH_2SR_f)_2$ $R_f=o, m, p-C_6H_4F$] en los cuáles la ciclometalación sí se llevó a cabo⁴².

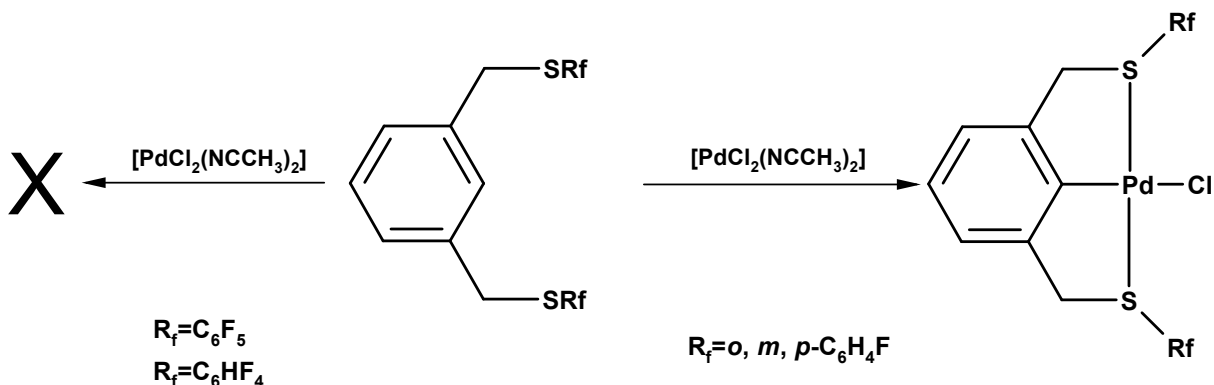


Figura 2.11 Síntesis de compuestos de paladio

Se demostró la influencia que tienen los sustituyentes en cuanto a la modulación de las propiedades del compuesto metálico. Se observó que cuando hay una gran cantidad de átomos de flúor la ciclometalación no es posible, en cambio cuando se trabaja con un solo átomo de flúor la ciclometalación ocurre de una manera sencilla y con buenos rendimientos.

⁴¹ D. Cruz-Garritz *et al.*, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1989, 33, p.p. 18-23.

⁴² R. Cervantes *et al.*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 5, p. 1078.

2.4 Metalociclos de Paladio

El metal utilizado para formar los metalociclos que se reportan en el presente trabajo fue el paladio, la elección de este metal fue debido a que se ha demostrado que los compuestos organopaladados tienen una química muy rica y son los más disponibles debido a que su abundancia es grande, son fáciles de preparar y fáciles de manipular en comparación con la mayoría de complejos con metales de transición conocidos⁴³.

Otra razón de peso es que los compuestos que contienen Pd(II) tienen una gran afinidad por diferentes átomos donadores, en particular son bastante afines con el azufre. El átomo donador es muy importante debido a que es el que estabiliza el enlace Pd-C por la coordinación intramolecular de uno o dos átomos donadores (N, P, As, O, Se o S)⁴⁴.

En estudios sobre catálisis de los complejos tipo pinza se ha encontrado que el tener restringido al paladio en un estado 2⁺ y la limitación de tener sólo un sitio de coordinación provoca una alteración en la actividad catalítica del paladio⁴⁵.

Los paladaciclos no sólo han atraído una considerable atención en años recientes debido a la actividad catalítica que presentan, sino también debido a sus propiedades fotoluminiscentes y la utilización que a ésta propiedad se le puede dar. Un ejemplo de éste tipo de compuestos es el que se presenta en la figura 2.12, éste presenta emisión cuando se congela e inclusive en estado sólido a temperatura ambiente⁴⁶.

Los compuestos de paladio poseen por lo menos un enlace intramolecular M-C estabilizado por lo menos con un átomo donador⁴⁷. Aunque se ha visto que algunos compuestos organometálicos son generalmente inestables debido a que poseen un enlace M-C lábil⁴⁸.

⁴³ J. Dupont *et al.*, *Chem. Rev.*, 2005, 105, p. 2527.

⁴⁴ *Idem.*

⁴⁵ O. A. Wallner and J. Szabó, *Organic Letters*, 2004, 6, p. 1829.

⁴⁶ T. Kanbara and T. Yamamoto, *J. of Organometallic Chemistry*, 2003, 688, p. 15.

⁴⁷ J. Dupont *et al.*, *op. cit.*, p. 2527.

⁴⁸ I. Omae, *op. cit.*, p. 996.

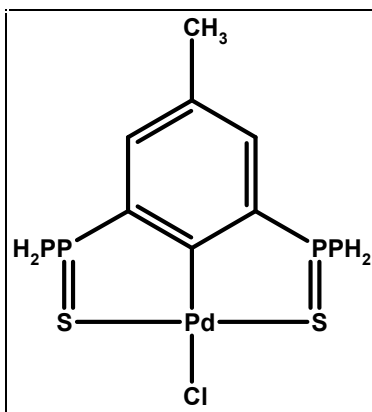


Fig. 2.12 Compuesto con propiedades luminiscentes

Existen dos tipos de coordinación intramolecular de compuestos organometálicos: σ y π . La coordinación σ es la que nos interesa debido a que se da con átomos como S. En los compuestos con coordinación σ , los que poseen anillos de 5 miembros son más estables que aquellos con anillos de 4 y 6 miembros⁴⁹.

Los anillos intramoleculares de 5 miembros poseen dos importantes aplicaciones, alta reactividad causada por el enlace M-C y alta regioselectividad causada por la reacción de formación del anillo de 5 miembros⁵⁰ como se describe a continuación.

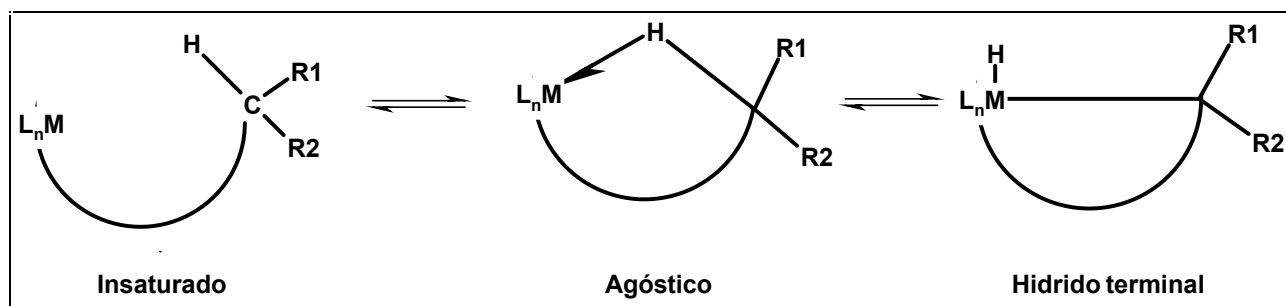


Figura. 2.13 Reacción de formación del anillo de 5 miembros

Para el caso de los compuestos de paladio tipo pinza no existe la inestabilidad del enlace M-C debido a que existe la formación de dos metalociclos de 5 miembros y se ha comprobado que 2 o más anillos de 5 miembros son más estables que un solo anillo de 5 miembros, debido a

⁴⁹ *Idem.*

⁵⁰ *Ibid.*, p. 1002.

que si todos los elementos del anillo son carbonos, el pentágono equilátero forma fácilmente una estructura plana sin dificultad debido a que los ángulos de enlace de la estructura tetraedral son casi los mismos que los ángulos interiores del pentágono equilátero⁵¹.

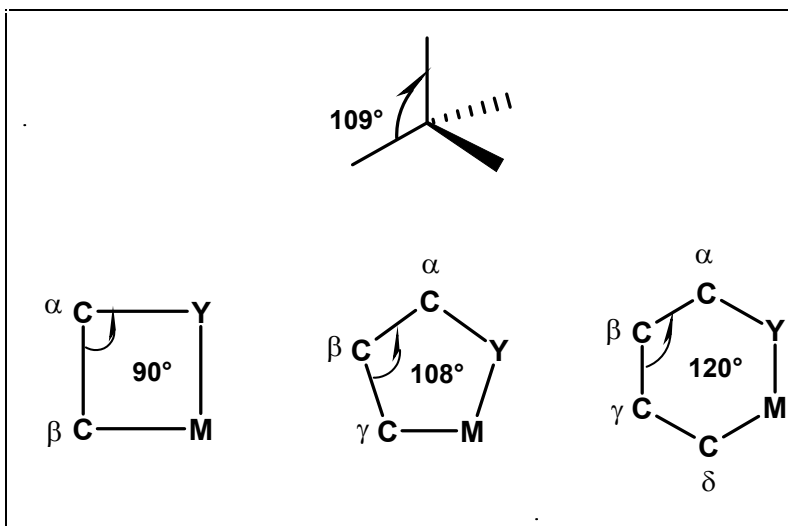


Figura 2.14 Comparación de los ángulos de distintos ciclos con los ángulos del tetraedro.

Los compuestos con anillos intramoleculares de 5 miembros son fáciles de sintetizar y son selectivos, cuando se comparan con otros compuestos que contienen anillos de más o de menos de cinco miembros⁵².

En gran parte el interés en los paladacillos es debido a la facilidad de síntesis y debido a su manipulación sencilla. Además de la posibilidad de modular sus propiedades electrónicas y estéricas con sólo cambiar el tamaño de los anillos del metalociclo (3-10 miembros), la naturaleza del carbono involucrado en el enlace M-C (alifático, aromático, vinílico, etc.), el tipo del grupo donador (N-, P-, S-, O-) y sus sustituyentes (alquil, aril, etc.) o la naturaleza del ligante X (halógeno, triflato, disolvente)⁵³.

Como se ha mencionado, la modificación de varios sustituyentes en el ligante permite un cierto ajustamiento en las propiedades electrónicas y estéricas del centro metálico del

⁵¹ *Ibid.*, p.p. 996-997.

⁵² *Ibid.*, p. 1021.

⁵³ J. Dupont, *op. cit.*, p. 2566.

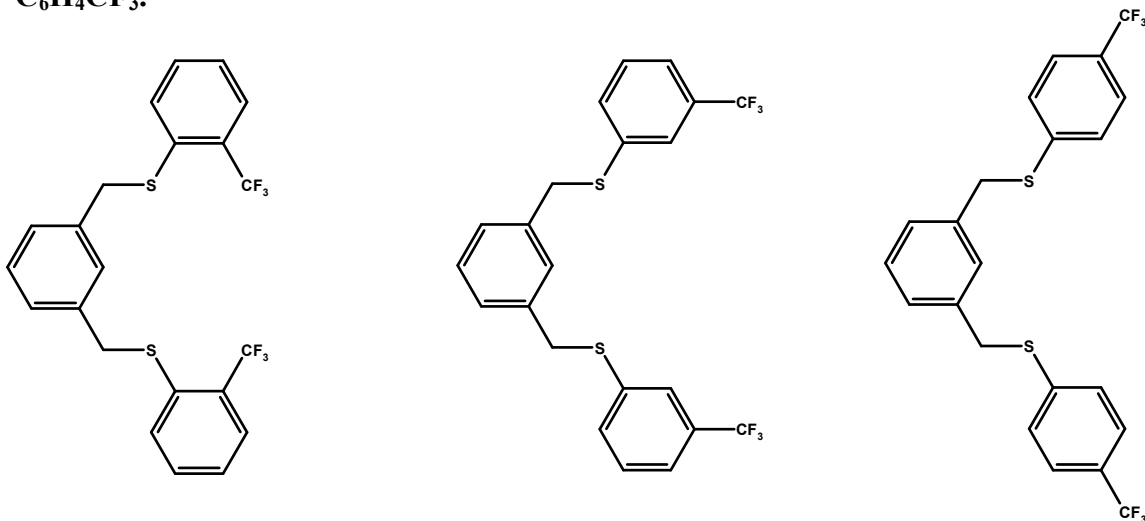
complejo sin cambiar significativamente la forma de los enlaces. En éstos compuestos tipo pinza la correlación de las modificaciones en el ligante con las propiedades del centro metálico es excepcionalmente alta⁵⁴.

En base a todas las ventajas se decidió hacer el estudio de una familia de compuestos fluoroazufrados tipo pinza. La finalidad del estudio es analizar las propiedades químicas de ésta nueva familia, y compararlas con los compuestos que poseen en su estructura 1, 4 y 5 átomos de flúor, mencionados anteriormente.

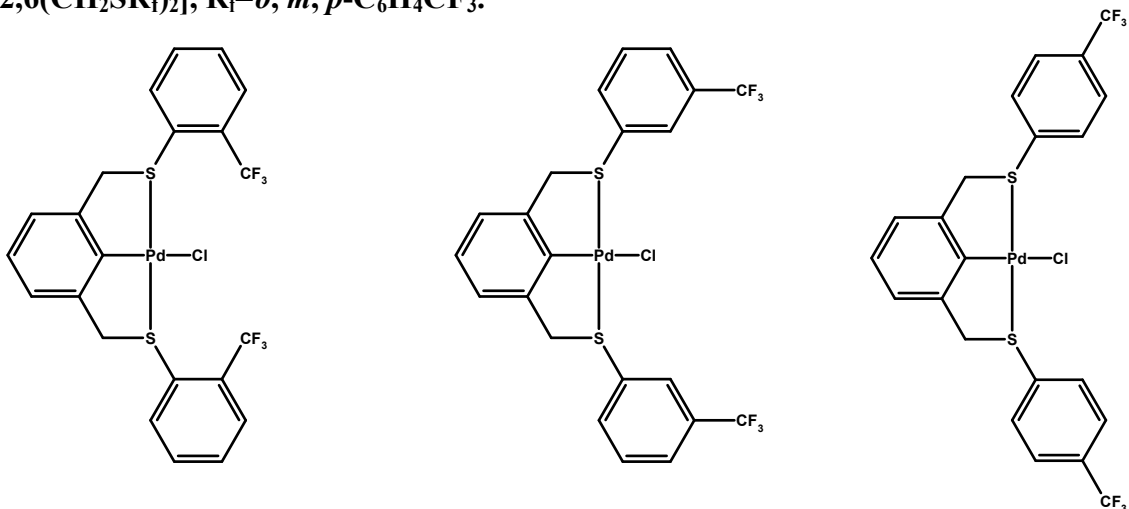
⁵⁴ M. Albretch and G. van Koten, *op. cit.*, p. 3752.

Objetivos

- ❖ Sintetizar y caracterizar los ligantes tipo pinza $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SR}_f)_2$ $R_f = o, m, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.



- ❖ Sintetizar y caracterizar los compuestos ciclopaladados tipo pinza $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6(\text{CH}_2\text{SR}_f)_2)]$, $R_f = o, m, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.



- ❖ Analizar la influencia que tienen los grupos SR_f en las características de los ligantes y sus respectivos complejos. Esta influencia se podrá estudiar de acuerdo a la posición que ocupa el grupo trifluorometil en el anillo aromático.

3. Procedimiento Experimental

3.1 Equipos y reactivos

Los reactivos (Aldrich) y disolventes (J.T. Baker) utilizados, tanto para la síntesis de los ligantes como para la síntesis de los complejos se usaron sin previa purificación.

α, α' -dibromo-m-xileno

2-Trifluorometil bencentiol

3-Trifluorometil bencentiol

4-Trifluorometil bencentiol

Sílica gel polvo

PdCl_2

Acetato de etilo

Acetona

Acetonitrilo

Hexano

Los equipos utilizados durante el desarrollo experimental del proyecto, para cada una de las técnicas utilizadas se especifican a continuación:

Técnica	Equipo
Espectroscopia de Infrarrojo	Espectrofotómetro NICOLET, Avatar FT-IR.
Espectrometría de masas	Jeol JMSSX102A de geometría inversa.
Resonancia Magnética Nuclear	Varian UNITY-INOVA 300
(RMN) (300 MHz)	Bruker APEX/CCD
Difracción de rayos-X	Fisons EA1108
Análisis Elemental	

3.2 Ligantes tipo pinza

3.2.1 Síntesis General

En todas las reacciones se utilizaron cantidades estequiométricas y debido a que el procedimiento es el mismo para la síntesis de los tres compuestos es por esto que se describe sólo un procedimiento general.

Para llevar a cabo la síntesis de los ligantes tipo pinza, fue necesario sintetizar previamente los fluorobencentiolatos de Pb. Éstos se sintetizaron mediante una reacción entre un equivalente de acetato de plomo 4.57g (14.04 mmol) en agua y se agregaron dos equivalentes de n-trifluorometil bencenotiol 5g (28.08 mmol). La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 hrs. y una vez transcurrido éste tiempo se filtró el precipitado obtenido, el cual es un polvo de color amarillo, se secó al vacío y se almacenó para utilizarlo posteriormente. La síntesis de la sal de plomo se detalla en la siguiente reacción:

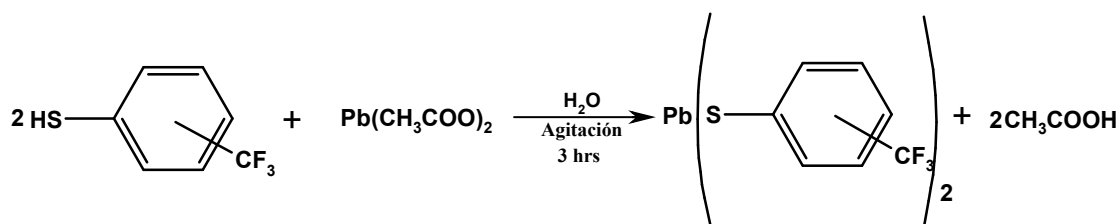


Fig. 3.1 Síntesis de los fluorobencentiolatos de plomo

Una vez sintetizados los fluorobencentiolatos de plomo, se procede a efectuar la síntesis de los ligantes, para lo cual, a una disolución de α,α' -dibromo-m-xileno 288mg (1.092 mmol) en acetonitrilo (30 mL), se agregó la sal de plomo correspondiente 678mg (1.2 mmol). Debido a que la sal de plomo no es muy soluble en acetonitrilo, al inicio de la reacción permaneció como una suspensión, ésta se mantuvo en agitación, bajo reflujo, durante 24 hrs. Al final de la reacción se obtuvo una disolución transparente de color amarilla y un precipitado de color blanco, el cual es PbBr_2 . La síntesis de los ligantes se resume en el siguientes diagrama:

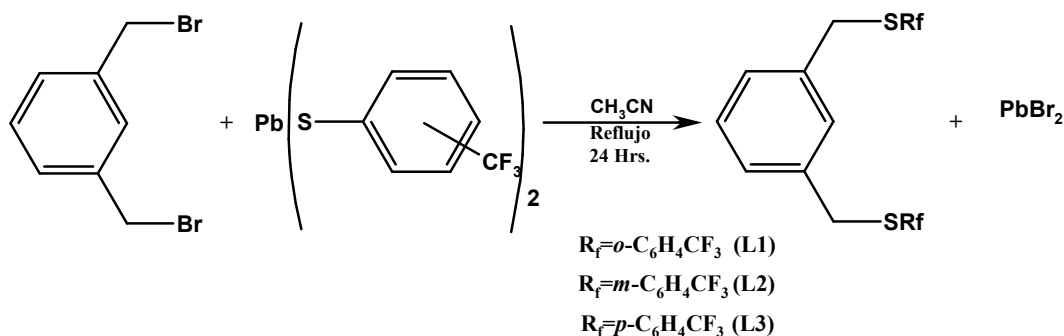


Fig. 3.2 Síntesis de los ligantes tipo pinza

Una vez transcurrido el tiempo se separó el PbBr_2 por medio de filtración al vacío, ayudándose con celita. El disolvente se evaporó en el rotavapor y el compuesto obtenido se purificó por medio de una columna cromatográfica de sílica gel tipo flash.

En cuanto a la purificación de los compuestos, primero se hicieron pruebas de pureza en cromatografía de capa fina, esto con la finalidad de encontrar el eluyente adecuado, para dar una separación eficiente.

Para los isómeros con el trifluorometil en orto y meta, se encontró que el eluyente adecuado era una mezcla de hexano:acetato de etilo (3:1). En tanto que para el isómero con el trifluorometil en posición para, se utilizó primero hexano y una vez que se recolectaron las impurezas, se cambió el eluyente, por acetona.

Ya que se llevó a cabo la purificación de los productos, L1 y L2 resultaron ser aceites de color amarillo, mientras que L3 resultó ser un sólido cristalino de color blanco con un punto de fusión de 61-63 °C. Se intentó obtener un cristal de éste producto, pero no fue posible obtener ningún cristal adecuado para llevar a cabo el experimento de difracción de rayos-X, ya que los cristales crecían como agujas y maclados.

El grupo SRf influye en algunas características del ligante, ya que aunque L1 y L2 son aceites, L1 es un aceite menos viscoso que L2 y L3 resultó ser un sólido.

Conforme cambia la posición del grupo trifluorometil podemos observar que el ligante tiene una tendencia a ser sólido, es decir, cuando el grupo trifluorometil se encuentra en la posición *orto* el ligante es un aceite, cuando está en *meta* sigue siendo un aceite pero más viscoso y finalmente en *para* es cuando se obtiene el sólido.

Las cantidades que se obtuvieron así como los rendimientos totales de cada uno de los isómeros al terminar la síntesis, se resumen en la tabla que a continuación se presenta:

Tabla 3.1. Cantidades y rendimientos obtenidos para cada compuesto.

Compuesto	Masa (mg)	Rendimiento total (%)
L1	402	80
L2	396	79
L3	425	85

3.3 Complejos tipo pinza de Pd (II)

3.3.1. Síntesis General

Al igual que en las reacciones anteriormente descritas, para la reacción de ciclometalación de los ligantes se utilizaron cantidades estequiométricas y debido a que el procedimiento es el mismo para la elaboración de los tres compuestos, se describe un procedimiento general.

Se hizo reaccionar 160mg de PdCl_2 (0.902 mmol) con acetonitrilo 50 mL, quien en este caso también desempeñó el papel de disolvente, para formar el compuesto *bis*-acetonitrilo dicloro paladio (II), el cual reaccionó con el ligante correspondiente para llevar a cabo la reacción de ciclometalación.

Una vez obtenido el $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ se agrega el ligante correspondiente (L1-L3) 410mg (0.902mmol), la disolución se tornó inmediatamente de un color anaranjado, se mantuvo en agitación y bajo reflujo durante 48 hrs. La síntesis puede resumirse en el siguiente diagrama:

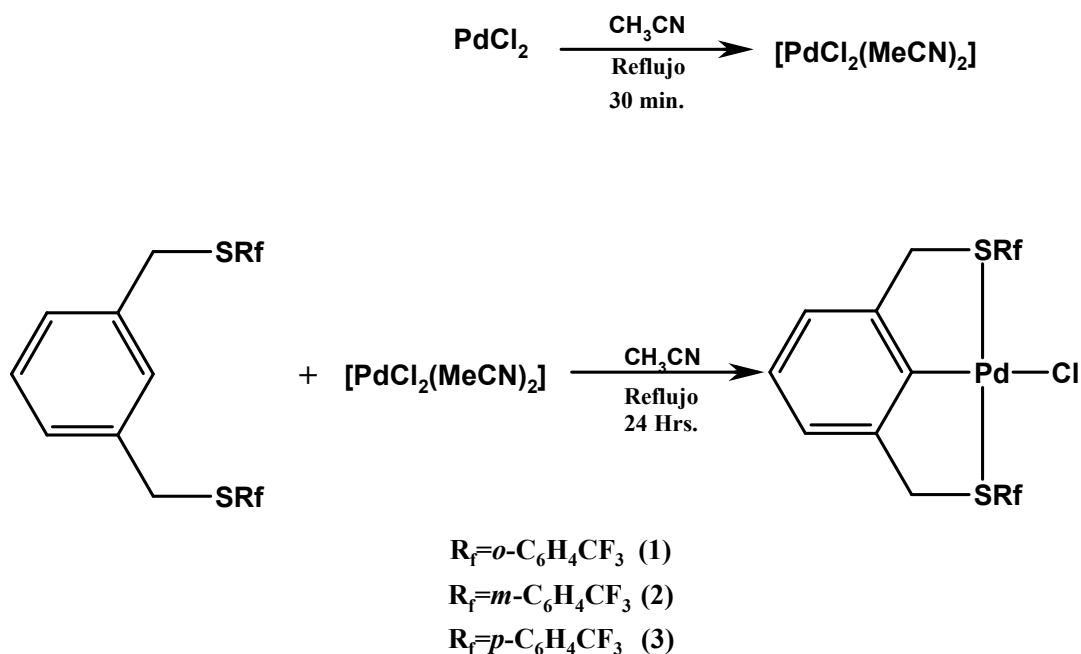


Fig. 3.3 Síntesis de los complejos tipo pinza

Una vez terminada la reacción, se observó un precipitado amarillo para el compuesto 1, mientras que para el compuesto 2, el precipitado se observó hasta que la disolución se enfrió. Una vez filtrado el precipitado obtenido y después de haberlo lavado con hexano y secado al vacío, se obtuvo, para ambos, un sólido cristalino de color amarillo. Se tomó el punto de fusión de éstos sólidos y se obtuvo que para el compuesto 1 el punto de fusión fue de 130°C, mientras que para el compuesto 2 fue de 194°C.

En cuanto al compuesto 3, se observó una disolución de color anaranjado, la cuál se evaporó en el rotavapor y se purificó posteriormente por medio de una columna cromatográfica tipo *flash*.

Para la purificación del compuesto 3, se hicieron pruebas en cromatografía de capa fina con la finalidad de obtener el mejor eluyente, el eluyente es acetona, debido a que las impurezas se adsorben a la columna, una vez obtenido el producto, se evaporó por medio del rotavapor y se obtuvo un sólido cristalino de color amarillo. De igual manera se obtuvo el punto de fusión para éste complejo, dando como resultado un punto de fusión de 230°C.

Los tres sólidos obtenidos mostraron ser estables al medio ambiente, ya que una vez que se obtuvieron se colocaron en viales y se almacenaron, después de varios días no mostraron ningún cambio en cuanto a su color ni estado de agregación.

En la siguiente tabla se resumen tanto las cantidades obtenidas como el rendimiento total de cada uno de los compuestos.

Tabla 3.2 Cantidades y rendimientos obtenidos para cada complejo.

Compuesto	Masa (mg)	Rendimiento total (%)	Punto de fusión (°C)
1	513.5	78.6	130-131
2	196.1	36.3	194-196
3	83.7	43.6	230-231

La influencia que tiene el grupo trifluorometil sobre la molécula, la podemos observar en las diferencias que se obtuvieron tanto en el punto de fusión como en la solubilidad de los compuestos.

En cuanto al punto de fusión, se observa una variación importante entre los tres isómeros. Podemos decir que el punto de fusión aumenta de la siguiente manera: $o\text{-CF}_3 < m\text{-CF}_3 < p\text{CF}_3$. En ningún caso se observó que los sólidos se descompusieran al exponerlos al calor del aparato de punto de fusión, lo que comprueba una vez más la alta estabilidad de los mismos. En cuanto a su solubilidad se observa que va aumentando de la siguiente manera: $p\text{-CF}_3 > m\text{-CF}_3 > o\text{-CF}_3$.

4. Análisis de Resultados

4.1 Ligantes tipo pinza

4.1.1 Espectroscopía IR

Una constante que podemos encontrar en los espectros de IR, para los tres isómeros, son las vibraciones que caracterizan a los anillos aromáticos, estas vibraciones se encuentran en la región de $1450-1600\text{ cm}^{-1}$. Otras similitudes que podemos encontrar en los espectros de los tres ligantes, son las vibraciones C-H provenientes de los anillos aromáticos, las cuales se encuentran en la región de $3000-3100\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones C-H provenientes de los carbonos alifáticos de la molécula (CH_2) que se encuentran en la región de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ y la vibración de estiramiento C-F, la cuál se encuentra en la región de $1400-1000\text{ cm}^{-1}$. Estas señales nos dan indicio de haber obtenido el ligante deseado.

Las señales que hacen la diferencia entre los isómeros son las que se encuentran en la región llamada de las huellas digitales, ya que en esta región podemos elucidar con cierta certeza la sustitución de los anillos aromáticos.

Aunque en esta parte debemos tomar en cuenta que en los tres casos existe un anillo 1,3-disustituido, el cual corresponde al anillo aromático central. Pero las señales de los anillos unidos al azufre deben ser más intensas debido a que tenemos dos anillos iguales, es por esto que es posible diferenciar a los isómeros, aún teniendo una constante de un anillo 1, 3-disustituido en los tres casos.

En la región de huellas digitales, podemos encontrar que para L1, sólo tenemos una señal en 760 cm^{-1} , misma que corresponde, de acuerdo a tablas, a una disustitución 1,2.

Para el isómero con el trifluorometil en meta, se observan dos señales, una en 793 cm^{-1} y otra en 695 cm^{-1} , éstas se encuentran dentro del intervalo reportado para las señales de un anillo meta sustituido, el cuál es de $810\text{ a }760\text{ cm}^{-1}$ y $710\text{ a }690\text{ cm}^{-1}$. En este caso las señales son más

intensas que en el caso de L1 y L3 debido a que tenemos tres anillos con la misma disustitución.

En el isómero con el trifluorometil en para, se esperaba observar una sola señal en el intervalo de 842 a 790 cm^{-1} , y se obtuvo una señal en 823 cm^{-1} , que concuerda con una disustitución 1,4.

En los espectros de L1 y L3 se encuentran también dos señales correspondientes a la disustitución 1,3, una en la región de 810 - 760 cm^{-1} y la otra en la región de 710 - 690 cm^{-1} . La cuál corresponde a la señal del anillo aromático central.

A continuación se muestra el espectro de L3 como ejemplo, y se señalan las zonas que nos dan información sobre el compuesto. Los espectros de los tres isómeros se encuentran en el apéndice (Figs. 6.1-6.2)

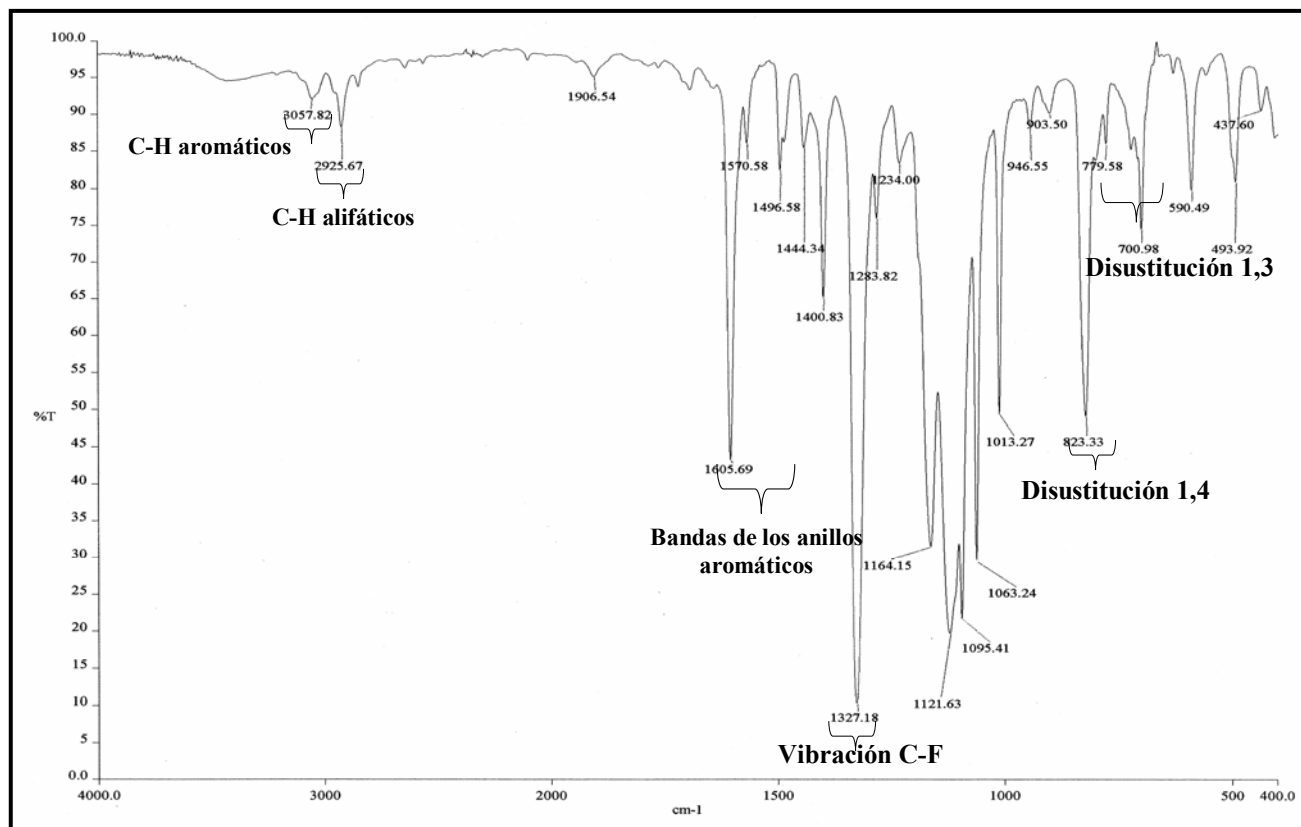


Figura 4.1 Espectro de Ir de L3

4.1.2 Espectrometría de masas

Se reportó el patrón de fragmentación de forma general para los tres compuestos debido a que en todos ellos los fragmentos que presentaron una mayor abundancia relativa comparada con el resto de las señales, y que fueron de los que se obtiene mayor información para la elucidación de la molécula, son los mismos.

En el espectro de masas por impacto electrónico (Fig. 4.2), se detectó la presencia del ión molecular $[M^+]$ $C_{22}H_{16}S_2F_6$ ($m/z = 458$) con una abundancia relativa del 20% y una distribución isotópica igual a la esperada, el pico base corresponde al ión $C_{15}H_{12}SF_3^+$ ($m/z = 281$), formado por la ruptura de un brazo de la molécula, es decir, de un $C_7H_4SF_3$.

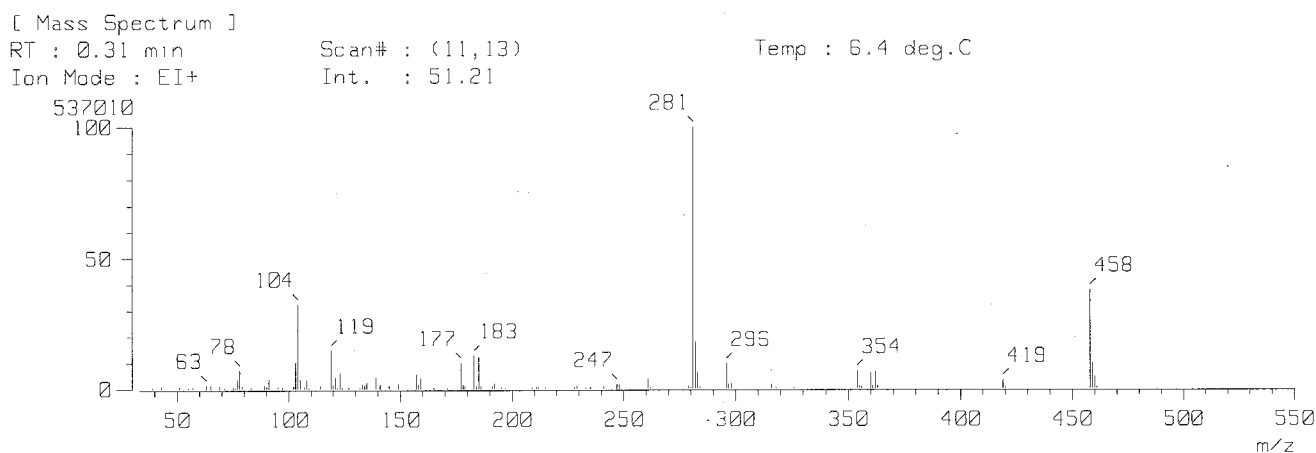


Figura. 4.2 Espectro de masas (IE)

Si se requiere analizar el espectro de algún isómero en particular, en el apéndice B se presentan los espectros de los tres isómeros.

La fragmentación del compuesto se esquematiza en la figura 4.3, que se presenta a continuación:

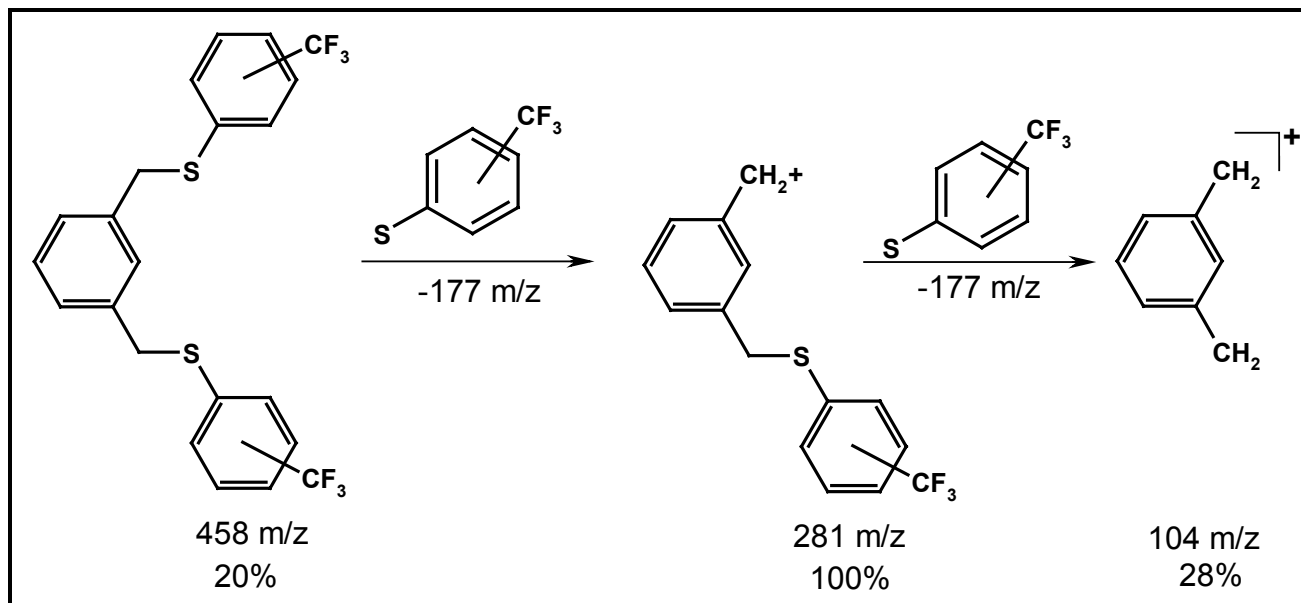


Fig. 4.3 Fragmentación de los ligantes tipo pinza

4.1.3 RMN

a) RMN ^1H

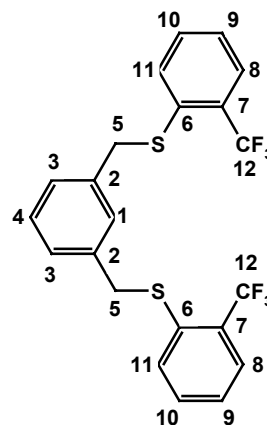
La molécula se numeró de manera arbitraria, como se muestra en la tabla 4.1, con la finalidad de poder identificar más fácilmente las señales de los protones que contiene el ligante. Finalizando esta parte se reportan los tres espectros de los ligantes, propiamente asignados. El disolvente utilizado para llevar a cabo el experimento de RMN para los tres isómeros fue acetonitrilo deuterado (CD_3CN).

En el espectro de RMN de protón de todos los isómeros se pudo observar un singlete en la región de 4.20 ppm, el cual integra para 4 protones. Éste corresponde a los hidrógenos bencílicos de la molécula.

En el espectro de RMN de ^1H de L1 (Fig.4.4) se observó en la región aromática 4 multipletes correspondientes a los protones aromáticos de la molécula, los cuáles aparecen en el intervalo de 7.2 a 7.6 ppm. Cada señal asignada cumplió con la multiplicidad y la integración para el tipo de protón del que se habla. En la tabla 4.1 se resumen los desplazamientos químicos de cada uno de los protones del ligante.

Tabla. 4.1 Datos de RMN de ^1H de L1

Núcleo	Integración	Desplazamiento químico (ppm)
H5	4	4.198, s
H3, H4	3	7.219, m
H1, H9	3	7.316, m
H10, H11	4	7.4282, m
H8	2	7.659, m



En el espectro de RMN de ^1H de L2 (Fig. 4.5), en el área de aromáticos, se observaron tres multipletes, en este caso, las señales están sobrepuestas, esto es debido a la posición del CF_3 , ya que cuando se tiene un sustituyente en la posición meta, las señales tienden a empalmarse.

Debido a lo anterior y dado la dificultad para llevar a cabo la asignación, fue necesario realizar un experimento de dos dimensiones, el cuál permitió obtener la correlación a un enlace de distancia entre los núcleos de protón y los de carbono. La técnica que proporcionó la información requerida fue HETCOR.

Una vez que se lograron asignar algunas señales en el espectro de carbono, es cuando se utilizó el espectro HETCOR para poder identificar las señales restantes, así como los núcleos de protón restantes no identificados. En la parte en la que se detalló la asignación de los carbonos de éste isómero en particular (pág. 39) se habló ampliamente del espectro HETCOR y la asignación de las señales de protón y carbono para L2.

En esta parte se presenta la asignación completa del espectro de protón para L2. Aunque se debe tomar en cuenta que para hacer la asignación fue necesario utilizar el espectro de HETCOR. La asignación de las señales para todos los protones de la molécula se resume en la tabla 4.2

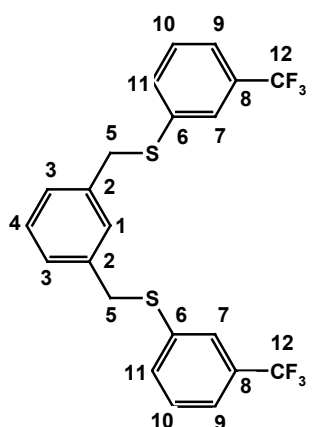


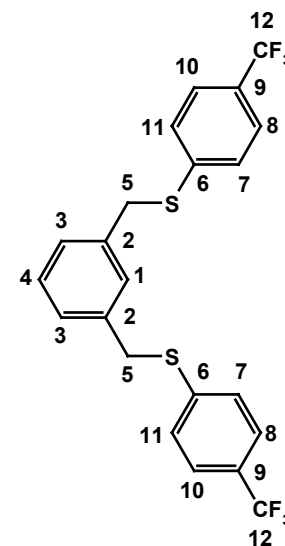
Tabla. 4.2 Datos de RMN de ^1H de L2

Núcleo	Integración	Desplazamiento químico (ppm)
H5	4	4.177, s
H1	1	7.281, m
H3, H4	3	7.333, m
H7,H9,H10,H11	8	7.478, m

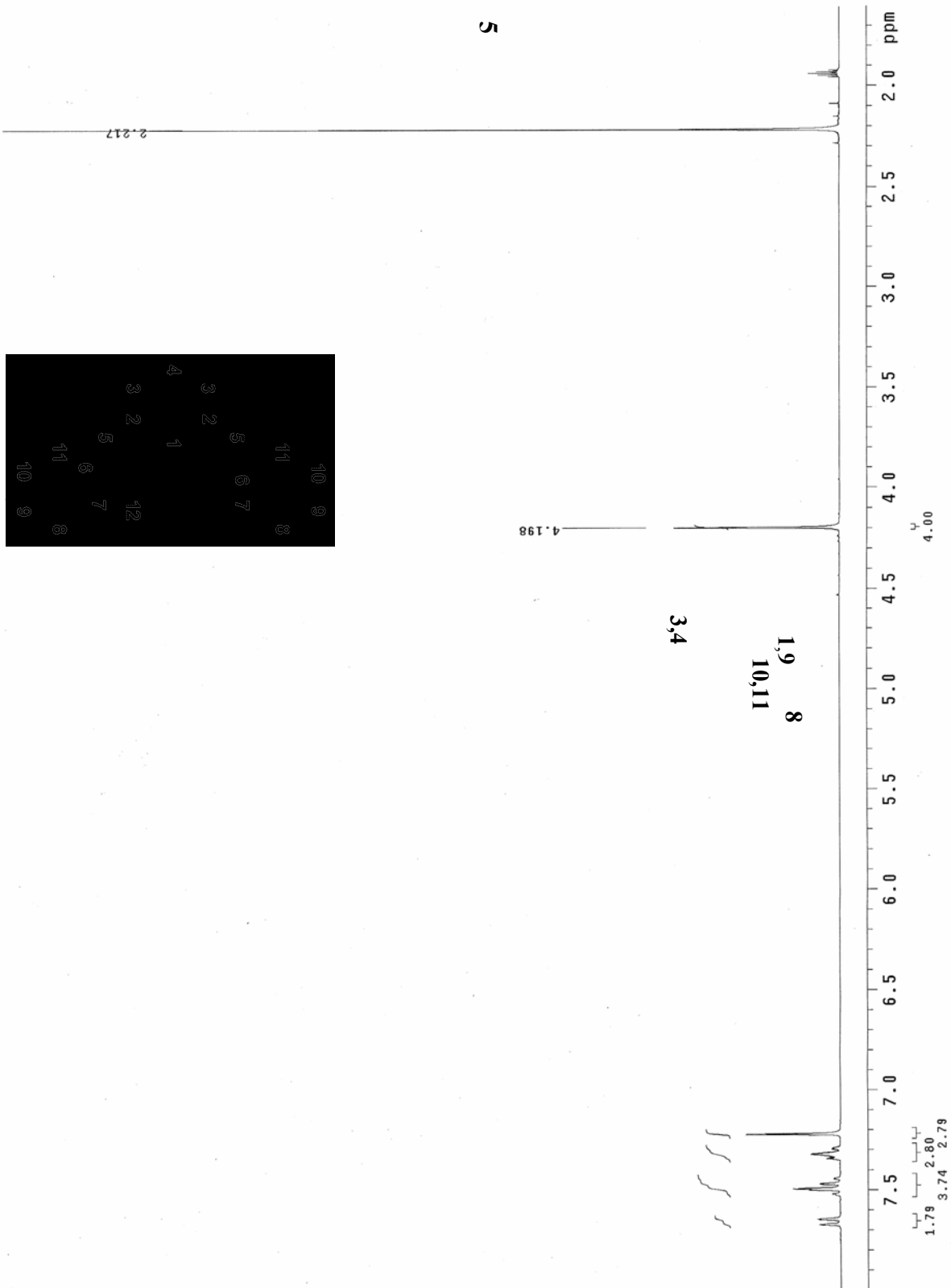
Para el espectro de L3 se observó (Fig. 4.6) que en la parte aromática se obtuvieron tres señales más definidas. Esto se debió al ambiente magnético de los núcleos de protón, en el anillo aromático central se tienen 3 protones con un ambiente magnético diferente, mientras que en los otros dos anillos aromáticos sólo se tienen dos diferentes tipos de protones debido a que los protones 11 y 7 son equivalentes al igual que 10 y 8. Debido a lo anterior las señales se separan más unas de otras. La asignación de todas las señales se resume en la tabla 4.3.

Tabla. 4.3 Datos de RMN de ^1H de L3

Núcleo	Integración	Desplazamiento químico (ppm)
H5	4	4.210, s
H3, H4	3	7.256, m
H1, H8, H10	5	7.398, m
H7, H11	4	7.520, m

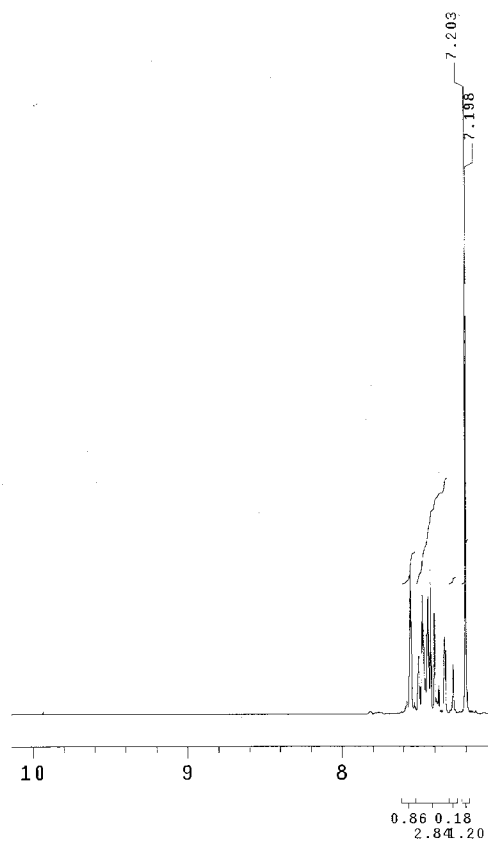


1H
SL-3A
CD3CN ref. 1.39ppm
300.2 MHz
17-Junio-2003



vsm1
 11/ABRIL/2005
 Dr. Hugo Torrens / Sandra Castillejos
 SL-7B / CD3CN
 1H 299.7 MHz
 Ref. Cd3CN 1.94 ppm
 300-2
 rdm

Pulse Sequence: s2pu1



5

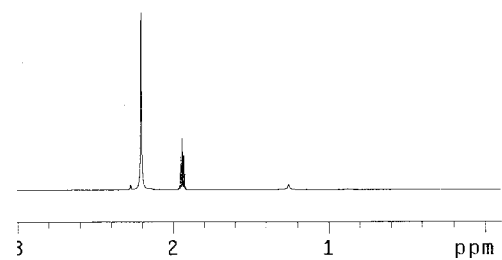
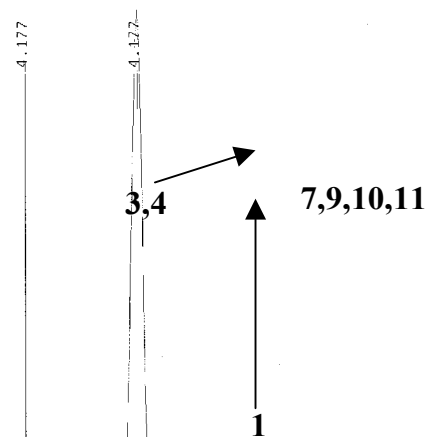
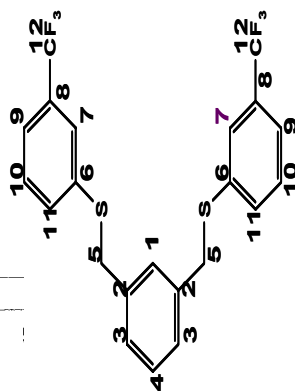


Figura 4.5 Espectro de RMN de ^1H de L2

¹H
SL-C1
acetonitrilo-d3
ref. 1.94
08-mayo-2003
300 MHz

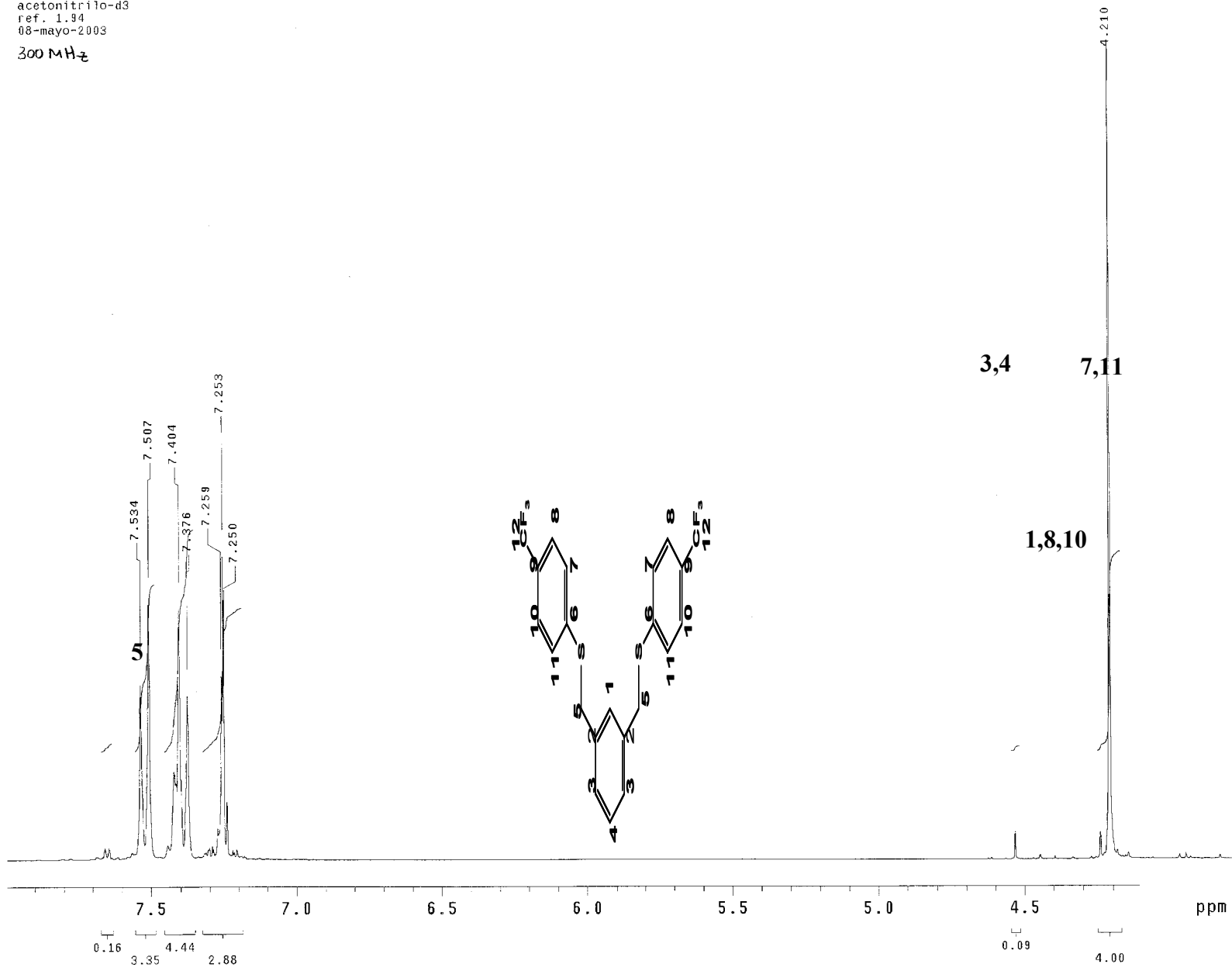


Figura 4.6 Espectro de RMN de ¹H de L3

b) RMN ^{13}C

Al igual que para la asignación de las señales para los protones, se numeró la molécula de manera arbitraria, con la finalidad de identificar más rápido las señales y el carbono del que se habla. El disolvente utilizado en el experimento fue acetonitrilo deuterado (CD_3CN).

Para los espectros de carbono de los tres ligantes, las similitudes que se pudieron encontrar están en la señal de los carbonos bencílicos, que aparecen cerca de las 38 ppm, y fue posible observar un conjunto de señales que se encuentran en la zona de carbonos aromáticos.

En el espectro de L1 (Fig. 4.7) se observaron tres cuartetos, los cuales corresponden a los acoplamientos C-F, en este caso, esos acoplamientos se dan a uno, dos y tres enlaces de distancia, las constantes de acoplamiento correspondientes son: C12 $J_{\text{C,F}}=273.4$ Hz, C7 $^2J_{\text{C,F}}=30.2$ Hz y C8 $^3J_{\text{C,F}}=5.8$ Hz. En este caso, los cuartetos están contenidos en otras señales, aunque esto no impide que se alcancen a distinguir. La asignación de señales se resume en la tabla 4.4.

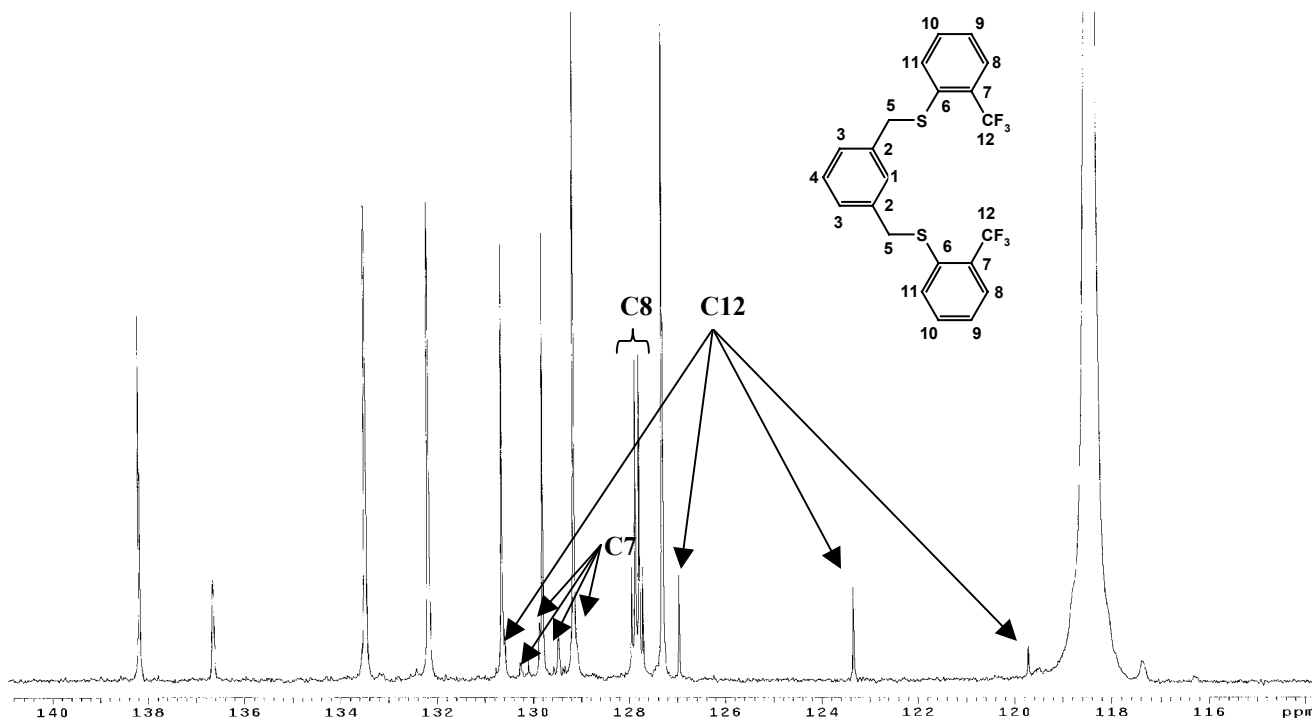
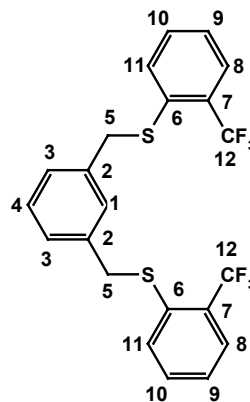


Fig. 4.7 Asignación de los cuartetos encontrados en la RMN de ^{13}C de L1.

Tabla. 4.4 Datos de RMN de ^{13}C de L1

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)
5	38.798, s	4	129.795, s
12	125.146, q	1	130.638, s
9	127.299, s	11	132.182, s
8	127.820, q	10	133.475, s
3	129.144, s	6	136.637, s
7	129.633, q	2	138.177, s



Analizado el espectro de ^{13}C del ligante L2 (Fig. 4.8), se observaron cuatro cuartetos, éstos se dieron debido a la posición del trifluorometil. Estando en posición meta hay acoplamiento en cuatro carbonos, dos acoplamiento se dan a tres enlaces de distancia, otro se da a dos enlaces de distancia y finalmente a un enlace de distancia, las constantes de acoplamiento para cada uno de los carbonos son la siguientes: C9 $^3J_{\text{C,F}}=4.0$ Hz, C7 $^3J_{\text{C,F}}=3.7$ Hz, C8 $^2J_{\text{C,F}}=32.3$ Hz y C12 $J_{\text{C,F}}=272.4$ Hz.

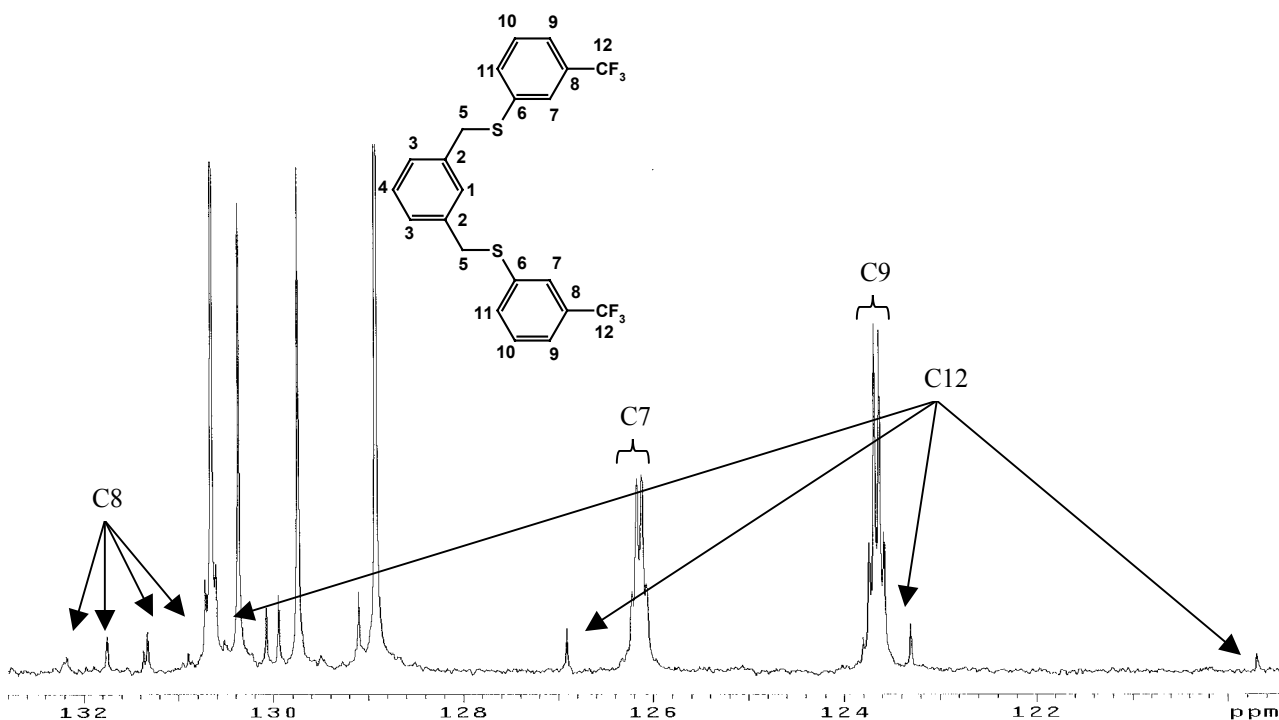


Fig. 4.8 Asignación de los cuartetos encontrados en la RMN de ^{13}C de L2.

En la parte de RMN de ^1H se mencionó que la asignación de señales fue un poco compleja para L2, y que debido a esto fue necesario hacer uso de la técnica de HETCOR para poder llegar a la asignación completa de las señales. A continuación explicaremos un poco como se llegó a la completa elucidación de los espectros.

Analizado el espectro de RMN de ^{13}C de L2, fue posible hacer la asignación de todas las señales. Por ejemplo los carbonos que están cerca del grupo trifluorometil (C= 7, 8, 9 y 12) presentan una determinada multiplicidad, la cuál llevó a identificarlos con cierta facilidad. Los carbonos 2 y 6 debido a la cercanía de un grupo electroattractor cómo es el azufre tienden a desplazarse hacia campos bajos. El carbono 5, que es el único alifático dentro de la molécula, fue posible identificarlo debido a que aparece en la zona de 38 ppm.

Los carbonos 1 y 4 aparecen muy cercanos, para llevar a cabo la asignación fue necesario analizar el ambiente magnético de los mismos, ya que es diferente, en este caso el carbono 1 es el más desprotegido y por lo tanto debe aparecer a campos más bajos que el carbono 4.

Los carbonos más problemáticos fueron el carbono 10 y el 11 debido a que en éste caso a pesar de que el carbono 11 es el que está más cercano al azufre y por lo tanto más desprotegido, es el carbono 10 el que se desplaza hacia más campos bajos que el carbono 11. Para corroborarlo utilizamos el espectro de HETCOR y calculamos los desplazamientos que en teoría tendrían éstos dos carbonos y esto nos arrojó como resultado que el carbono 10 se encuentra hacia campos más bajos en comparación con el carbono 11.

Una vez que se asignó el espectro de carbono, se comenzó a estudiar el espectro HETCOR con el fin de asignar las señales de protón de la parte aromática, así como para corroborar las asignaciones del espectro de carbono.

Lo primero que se encontró, fue que efectivamente la señal marcada como carbono 6 no tiene ninguna correlación con hidrógeno, al igual que la señal marcada como carbono 2.

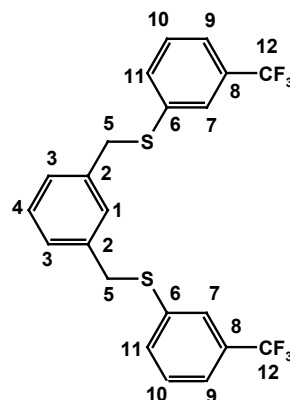
En la ampliación del espectro HETCOR que se presenta en la figura 4.10 (pág. 42) se observó que el carbono 3 y 4 tuvieron, cada uno, una correlación con una misma señal de protón, la cuál se encuentra en 7.281 ppm, ésta señal integra para 3 protones, que concuerda con el número de protones de 3 y 4. El carbono 1 mostró una correlación con una señal de protón, por lo tanto el protón 1 se encuentra en el multiplete que está en 7.333 ppm. Esta señal integra para 1 protón.

Los carbonos 7, 9, 10 y 11, estuvieron correlacionados con un multiplete en protón que se encuentra en 7.478 ppm, éste multiplete indica que integra para 8 protones, lo cuál concuerda con el total de protones que poseen éstos carbonos.

En la tabla que se presenta a continuación, se resume la asignación de cada una de las señales para L2.

Tabla. 4.5 Datos de RMN de ^{13}C de L2

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)
5	38.046, s	1	130.367, s
9	123.653, q	8	131.535, q
12	125.106, q	11	133.357, s
7	126.137, q	10	133.657, s
3	128.920, s	2	138.574, s
4	129.744, s	6	139.090, s



En cuanto a L3, sólo hay tres cuartetos, aunque hay seis carbonos que sufren la influencia de los átomos de flúor, pero en este caso el carbono 8 y el 10 son magnéticamente equivalentes, por lo tanto sólo se detectó una señal para estos dos carbonos (Fig. 4.9). Las constantes de acoplamiento se resumen a continuación: C8, C10 $^3J_{\text{C,F}}=7.9$ Hz, C9 $^2J_{\text{C,F}}=32.3$ Hz, C12 $J_{\text{C,F}}=271.3$ Hz. La asignación de cada una de las señales se resume en la tabla 4.6.

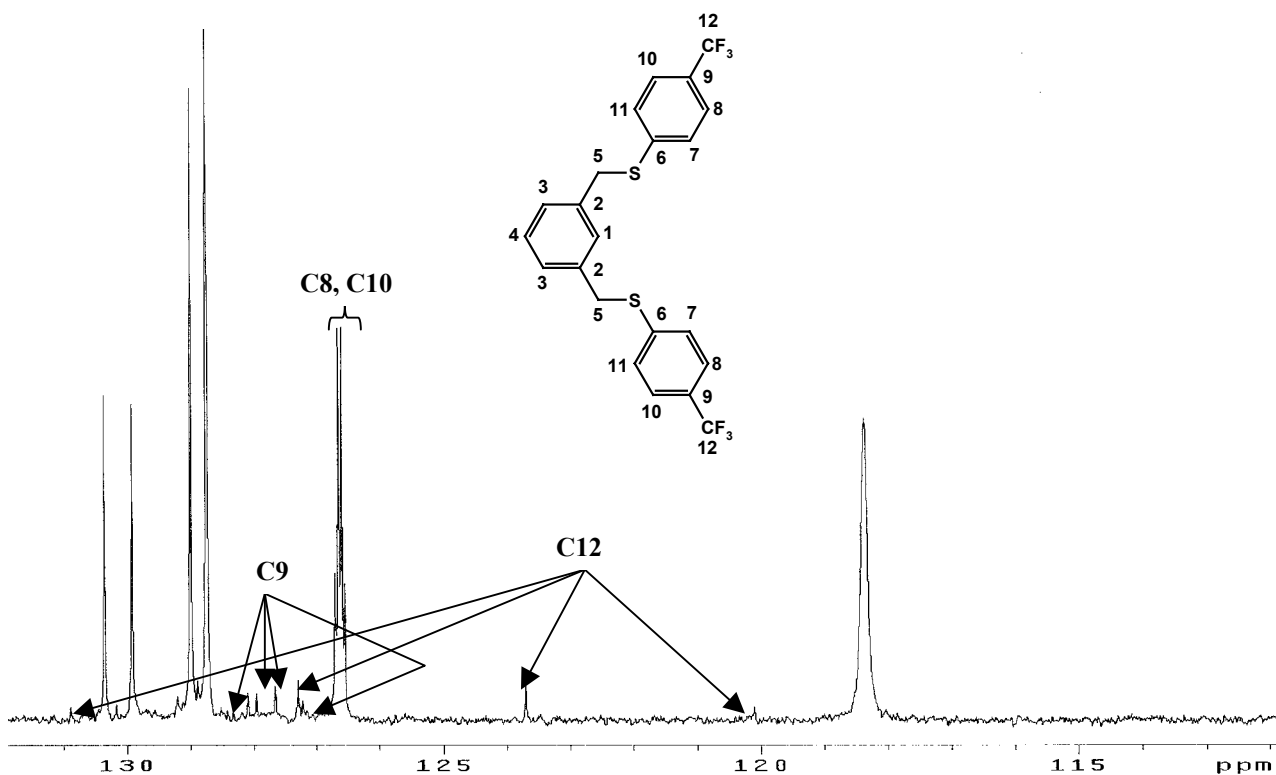
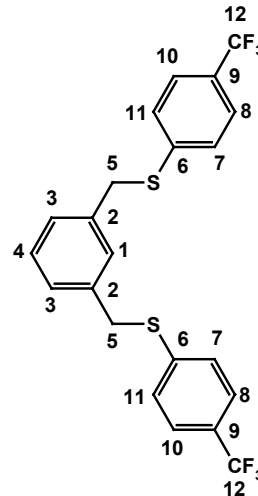


Fig. 4.9 Asignación de los cuartetos encontrados en la RMN de ^{13}C de L3

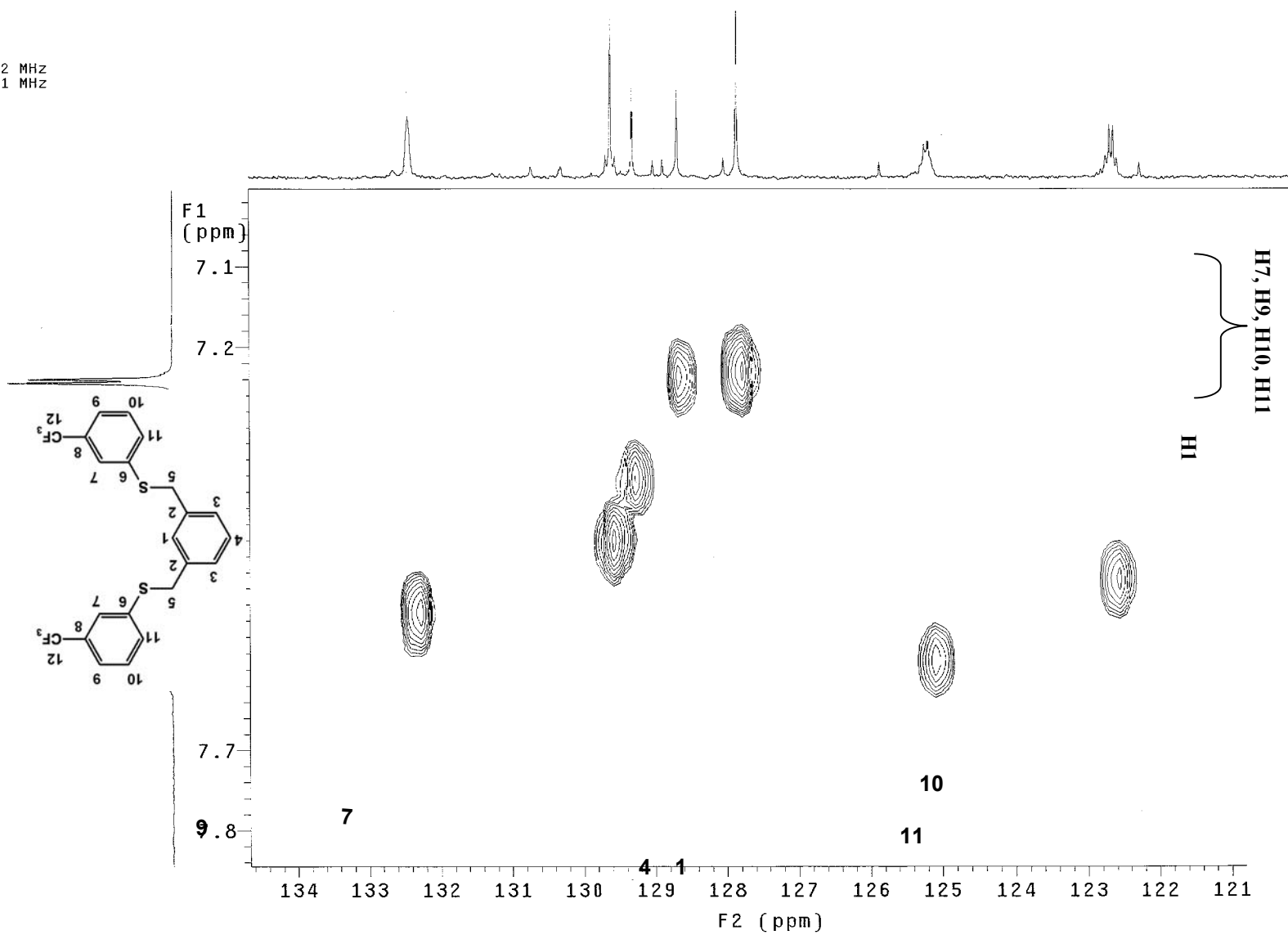
Tabla. 4.6 Datos de RMN de ^{13}C de L3

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)
5	37.277, s	3	128.989, s
12	125.493, q	4	129.914, s
10, 8	126.624, q	1	130.351, s
9	127.868, q	2	138.418, s
7, 11	128.743, s	6	143.507, s



Al final de esta parte se presenta el espectro HETCOR de L2 (fig. 4.10) y se presentan los espectros de RMN de ^{13}C de los tres isómeros (Figuras 4.11, 4.12 y 4.13) con las asignaciones correspondientes, exceptuando los cuartetos, debido a que la asignación de estos se mostró con anterioridad.

32 MHz
01 MHz



H3, H4

Figura 4.10 Espectro HETCOR de L2

13C
SL_3A
acetonitrilo-d3
ref. 1.39 ppm
05-septiembre-2003
60%

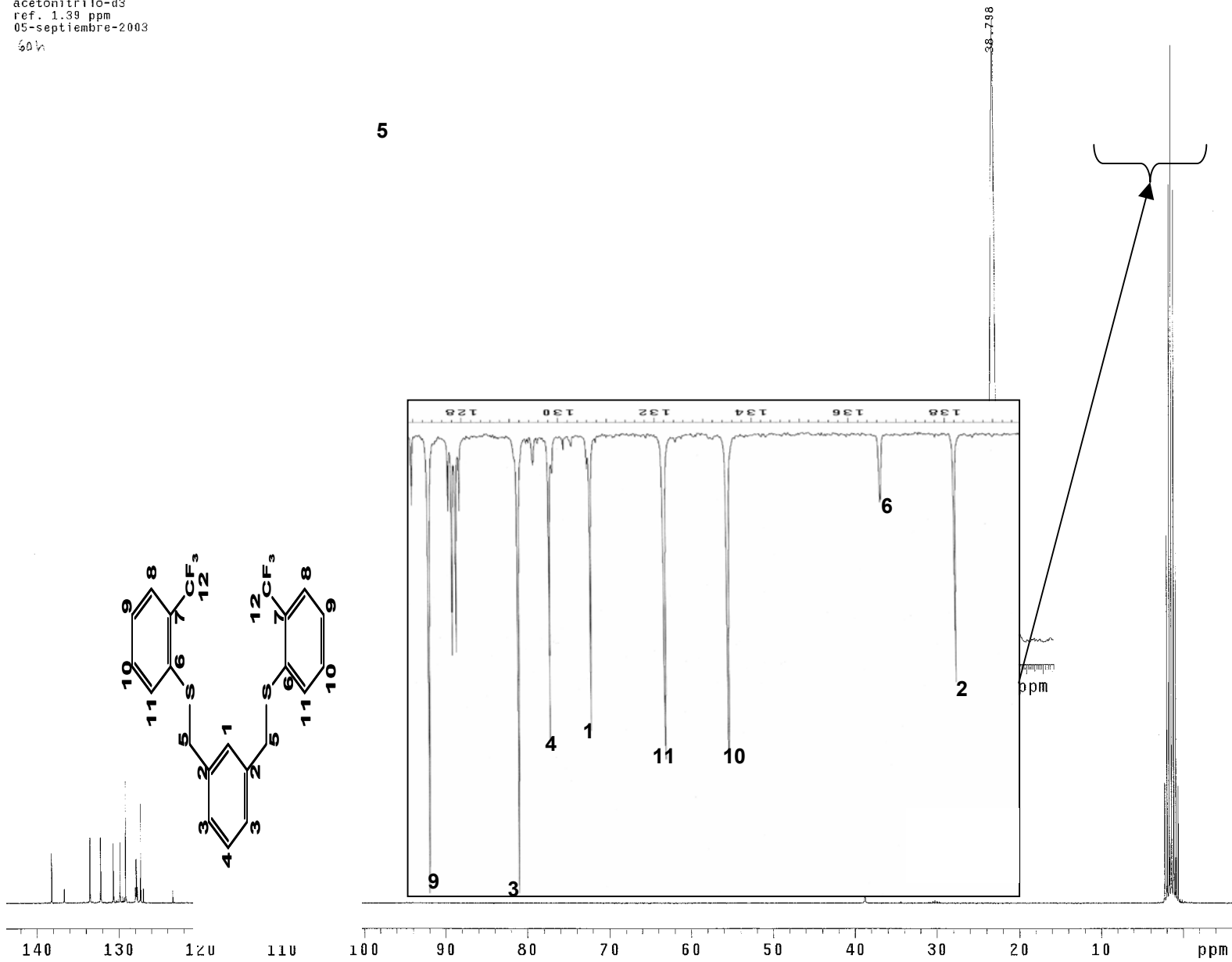


Figura 4.11 Espectro de RMN de ¹³C de L1

USAI
11/ABRIL/2005
Dr. Hugo Torrens / Sandra Castillejos
SL-7B / CD3CN
13C 75.3 MHz
Ref. CD3CN 1.39 ppm
300-2
rdm

Pulse Sequence: s2pu1

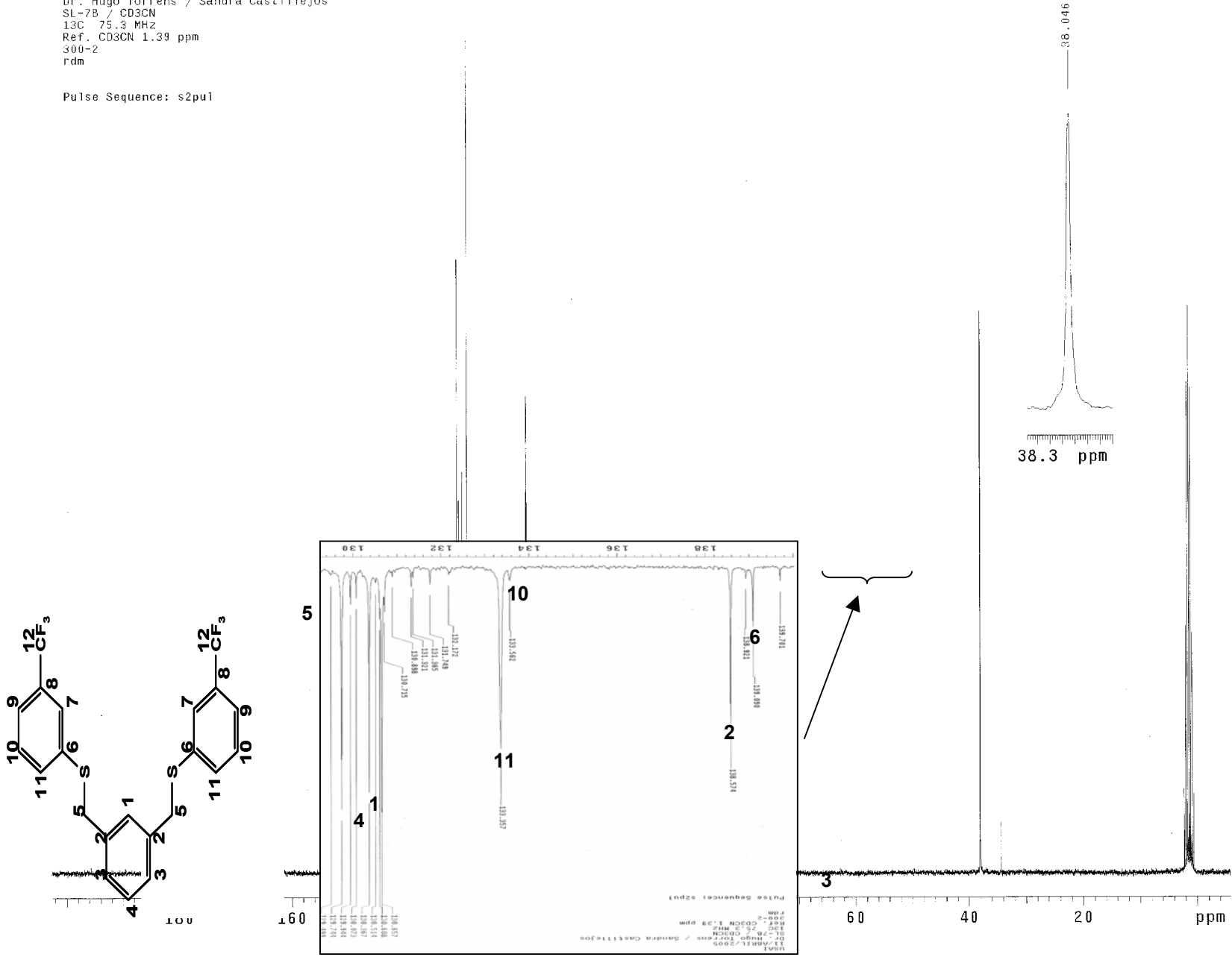
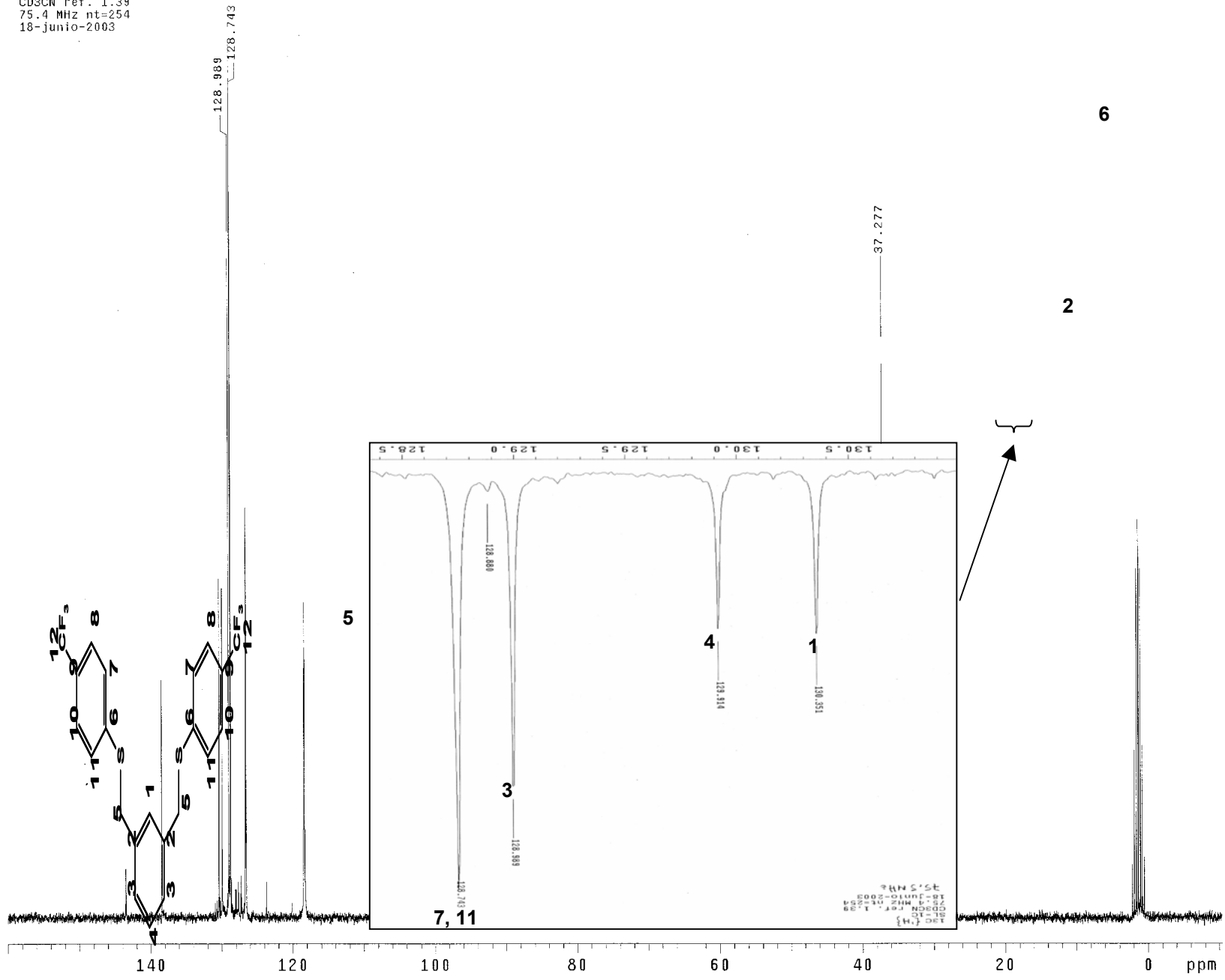


Figura 4.12 Espectro de RMN de ^{13}C de L2

CD3CN ref. 1.39
75.4 MHz nt=254
18-junio-2003



c) RMN ^{19}F Figura 4.13 Espectro de RMN de ^{13}C de L3

En el espectro de ^{19}F de los tres isómeros, se obtuvo sólo un singulete, esto se debe a que todos los átomos de flúor en la molécula son magnéticamente equivalentes. La señal se encontró cerca de -60 ppm. En la figura 4.14, se presentan los singuletes de cada uno de los isómeros, para L1, la señal se encuentra en -56.56 ppm, para L2 se encuentra en -62.99 ppm y en L3 está en -62.60 ppm. El disolvente utilizado fue acetonitrilo deuterado (CD_3CN).

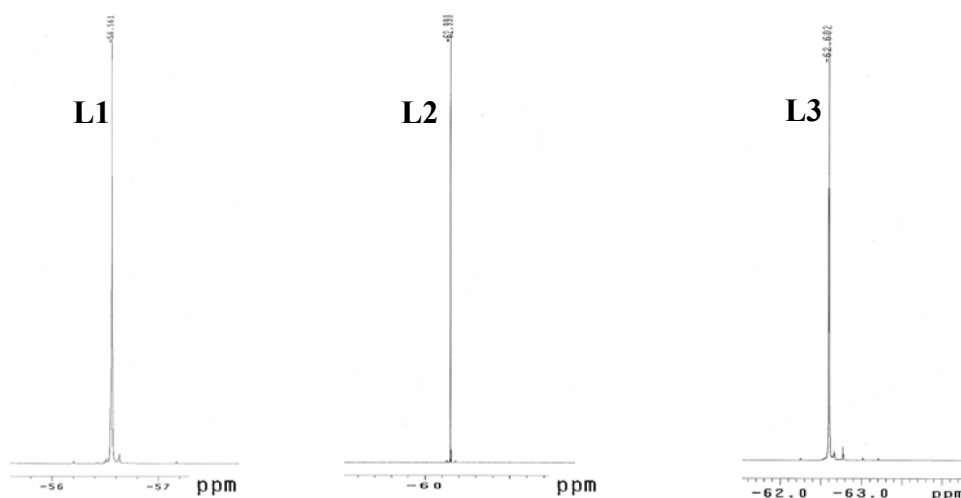


Fig. 4.14 Singuletes de los ligantes L1, L2, L3, de la RMN de ^{19}F .

4.1.4 Análisis Elemental

Debido a que L3 es el único compuesto sólido de los tres estudiarse por medio de análisis elemental. Los resultados de comparación de éstos con los valores calculados se resumen en la siguiente tabla. La composición elemental es la esperada para el

compuesto que puede ser estudiado así como la estructura se presenta a continuación estas.

Tabla 4.7 Datos de análisis elemental

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{F}_6$	Calculado	Experimental
Carbono (%)	57.64	57.31
Hidrógeno (%)	3.49	3.64

Azufre (%)	13.97	13.49
------------	-------	-------

4.2 Complejos tipo pinza de Paladio(II)

4.2.1 Espectroscopía IR

Los espectros de IR no dan más información de la que se obtuvo para los ligantes, ya que en el experimento realizado no fue posible observar el enlace C-Pd ni el enlace Pd-Cl, debido a que éstas señales aparecen en la región de 540-430 cm^{-1} y 340-360 cm^{-1} respectivamente. Lo que se observó en los espectros de los tres isómeros son las vibraciones C-H que provienen de los anillos aromáticos y se encuentran en la región de 3000-3100 cm^{-1} y los carbonos alifáticos los cuáles se encontraron en la región de 2800-3000 cm^{-1} , así como la vibración de estiramiento C-F, la cuál se observó en la región de 1400-1000 cm^{-1} .

Una pauta importante que llevó a la confirmación de la obtención del compuesto deseado fue la sustitución del anillo aromático central, esta sustitución es importante, dado que para el caso de los complejos la sustitución que se tiene en el anillo aromático central es una trisustitución 1, 2, 3 a diferencia de los ligantes, en los cuales el anillo aromático central presenta una disustitución 1, 3.

En los tres compuestos se obtuvieron las dos bandas características de una trisustitución 1, 2, 3 estas bandas, de acuerdo con el intervalo reportado en la literatura, deben aparecer en 780-850 cm^{-1} y 745-705 cm^{-1} , para el compuesto 1 las bandas aparecieron en 769 cm^{-1} y 721 cm^{-1} , para el compuesto 2 las bandas estuvieron en 769 cm^{-1} y 727 cm^{-1} finalmente para el compuesto 3 las bandas se encontraron en 766 cm^{-1} y 724 cm^{-1} , como se observó todas las bandas están dentro del intervalo reportado para una trisustitución 1, 2, 3. Los espectros de IR de los tres isómeros se presentan en el apéndice C.

Al igual que en los ligantes, las señales que hicieron la diferencia entre los isómeros fueron aquellas en las que se observa la sustitución de los anillos fluorados, éstas se encuentran en la

zona llamada de las huellas digitales. Esta zona es de gran importancia debido a que en ella fue posible verificar el tipo de disustitución y diferenciar a los tres compuestos.

En todos los compuestos fue posible hacer la diferencia entre las disustituciones del anillo fluorado debido a que las señales son intensas y no se empalman con otras señales. Debido a lo anterior fue posible diferenciar a los compuestos de una manera clara y precisa.

En la tabla 4.8 se resumen las señales obtenidas en la región de las huellas digitales concernientes sólo a la sustitución de los anillos fluorados, ya que las correspondientes al anillo aromático central se especificaron con anterioridad. Se muestra además el intervalo reportado en la literatura así como el tipo de sustitución al que se refiere el intervalo.

Tabla 4.8 Señales obtenidas en el espectro de los tres isómero comparadas con el intervalo reportado en la literatura.

Sustitución	Intervalo reportado en tablas ¹ (cm ⁻¹)	Señales obtenidas en el espectro de IR (cm ⁻¹)
Disustitución 1, 2	770-735	769.94
Disustitución 1, 3	810-760 y 710-690	797.46 y 692.22
Disustitución 1, 4	842-790	838.53

Las señales encontradas están dentro del intervalo reportado, por lo tanto se observó claramente el tipo de sustitución que se obtuvo en cada caso y esto dio una pista importante para saber si se obtuvo o no el complejo deseado, aunque no es determinante debido a que no hay evidencia del enlace C-Pd ni el enlace Pd-Cl.

¹ NAKANISHI, Koji, *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo company Limited, Japón, Enero, 1964.

4.2.2 Espectrometría de masas FAB

En este caso se utilizó la técnica de FAB debido al alto peso molecular del complejo (598 g/mol). No fue posible obtener el espectro de masas del complejo 1, dado que fue muy poco soluble y al hacer el experimento lo único que se observó fue la matriz que se utilizó en el mismo.

Para los complejos 2 y 3 sí se pudo obtener el espectro de masas, al igual que en los ligantes los picos que presentan una mayor abundancia relativa coinciden en ambos compuestos y por lo tanto el patrón de fragmentación se detalló de manera general para ambos. En el espectro de masas (figura 4.15), se observó la presencia del ión molecular $C_{22}H_{15}S_2F_6$ ($m/z = 598$), que presentó una abundancia relativa del 2%. El pico base correspondió a la molécula una vez que ha perdido el cloro ($m/z = 563$), en este caso se obtuvo una distribución isotópica igual a la esperada.

Posteriormente se observaron las pérdidas de los dos anillos aromáticos unidos al azufre y la pérdida del azufre mismo, estas pérdidas son comparables con las pérdidas obtenidas para los ligantes.

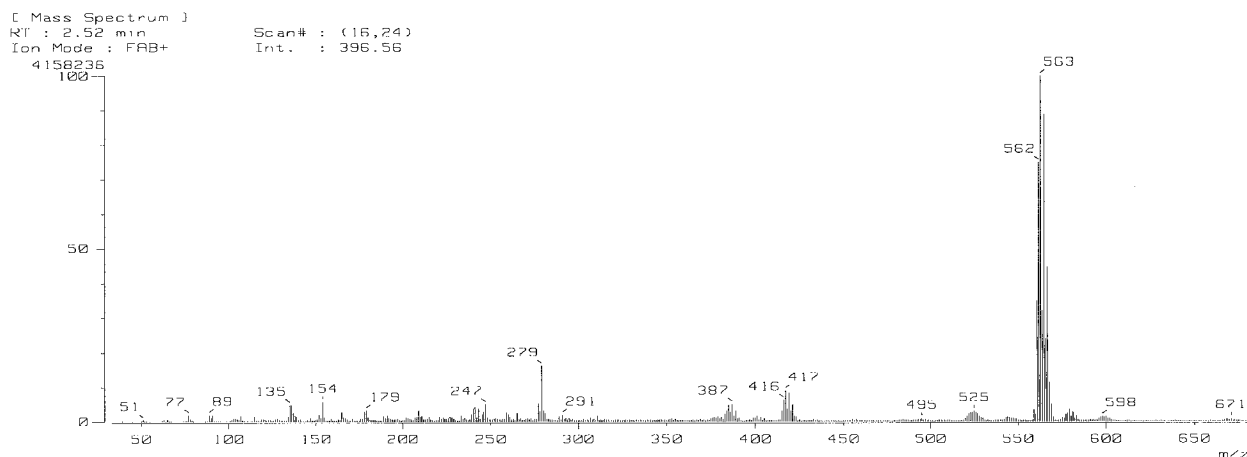


Fig. 4.15 Espectro de espectrometría de masas FAB, obtenido para los compuestos 2.

Los espectros de masas de los compuestos 1 y 2 se encuentran en el apéndice D en la página 81.

Una vez que se obtuvo el espectro se analizó y se elucidó el patrón de fragmentación el cuál se detalla en la figura 4.16.

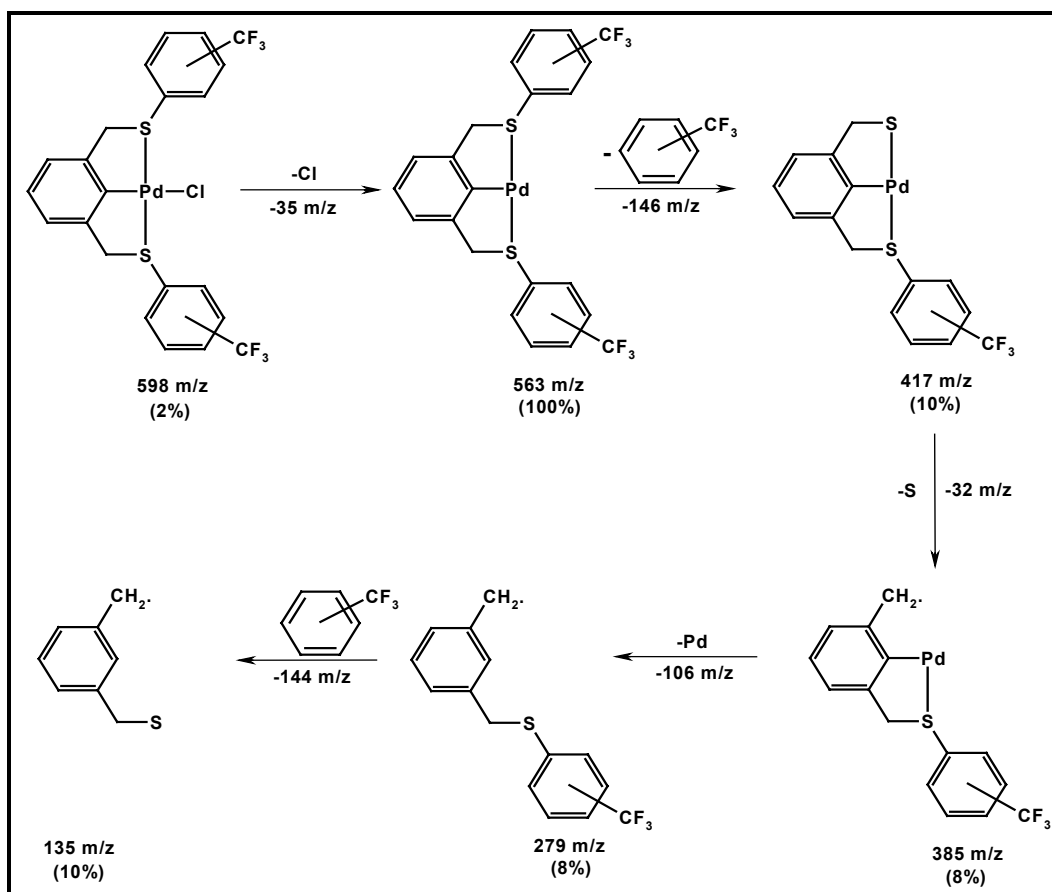


Figura 4.16 Propuesta de fragmentación de los complejos tipo pinza de Pd (II)

4.2.3 RMN

a) RMN ^1H

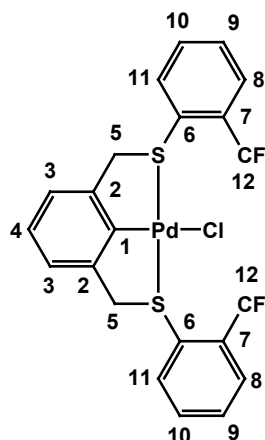
El disolvente utilizado para llevar a cabo el experimento de RMN de ^{13}C de los complejos fue cloroformo deuterado (CDCl_3). Para todos los isómeros, se obtuvo que los protones 5 se desplazan un poco hacia campo bajo y que la señal de éste se ensanchó. Esto se puede adjudicar a que ahora el ambiente magnético de éstos átomos se ve influido por la presencia del paladio, el cual desprotege al núcleo de protón, porque tiene cerca un átomo con una gran masa.

Otra constante que se observó en el espectro de ^1H de los tres isómeros fue la pérdida de un protón en la parte aromática. En el ligante se observaron 12 protones en ésta área, mientras que en el complejo se obtuvieron sólo 11 protones, el haber tenido la pérdida de un protón nos da evidencia de la metalación y de la formación del enlace Pd-C.

Analizado el espectro de ^1H del compuesto 1 (Figura 4.17), se observó que las señales no son definidas, esto fue debido a que, como ya se mencionó, el compuesto fue muy poco soluble. En la parte aromática se obtuvieron tres grupos de señales, en los cuales están contenidos todos los protones aromáticos de la molécula. Se observó un ligero desplazamiento hacia campo bajo, esto en comparación con el espectro del ligante, lo anterior indica la influencia del metal sobre toda la molécula. La asignación de señales se detalla en la tabla 4.9 que se presenta a continuación:

Tabla 4.9 Datos de RMN de ^1H del compuesto 1

Núcleo	Integración	Desplazamiento químico (ppm)
H5	4	4.542, s
H3, H4	3	7.026, m
H8, H9, H11	6	7.686, m



H10	2	8.750,m
-----	---	---------

Para el compuesto 2 (Figura 4.18), se obtuvieron 5 señales en la parte aromática, y se observaron los acoplamientos H-H de algunos de los protones de la molécula. Se obtuvieron acoplamientos a tres enlaces de distancia para los protones: H9-H10 ($^3J_{H,H}=7.8$ Hz), H10-H9 ($^3J_{H,H}=7.8$ Hz) y H10-H11 ($^3J_{H,H}=8.1$ Hz).

Para lograr la asignación completa del compuesto 2, fue necesario hacer uso del experimento de dos dimensiones HETCOR, ya que la asignación se vuelve complicada en la parte aromática para el espectro de 1H debido a la posición del CF_3 . Dicho experimento sirvió para llevar a cabo la asignación completa de los espectros, así como para corroborar la propuesta dada de la asignación de las señales antes de trabajar con el espectro HETCOR.

En esta parte no se discutió la manera en la que se trabajó el espectro de HETCOR, debido a que primero se asignan los átomos de carbono para posteriormente poder hacer uso de éste espectro y llevar a cabo la asignación de las señales de 1H , así como corroborar la propuesta hecha para las señales de carbono. El análisis del espectro HETCOR se detalla en la pág. 62, una vez que se ha cubierto la parte de ^{13}C para el compuesto 2.

En esta parte se presenta el resumen de la asignación de todas las señales del espectro de 1H del compuesto 2 (tabla 4.10.).

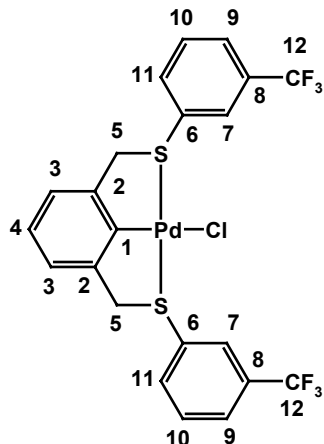


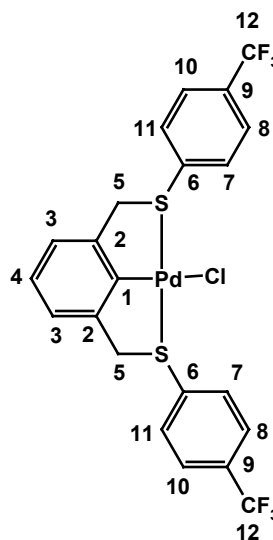
Tabla 4.10 Datos de RMN de 1H del compuesto 2

Núcleo	Integración	Desplazamiento químico (ppm)
H5	4	4.668, brs
H3, H4	3	7.052, m
H10	2	7.527, t
H9	2	7.6492, d
H7	2	8.006, s
H11	2	8.129, d

En el espectro de ^1H del compuesto 3 (figura 4.19) se tuvieron acoplamientos H-H a tres enlaces de distancia, estos acoplamientos se dan entre los protones H8-H7 y ($^3J_{\text{H-H}}=8.4$ Hz), H10-H11 ($^3J_{\text{H-H}}=8.4$ Hz), H7-H8 ($^3J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz) y H11-H10 ($^3J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz). En el espectro sólo se observaron tres conjuntos de señales, en el multiplete se encuentran contenidos los protones del anillo aromático central y en los dobletes los protones del anillo aromático que contienen al CF_3 . En este caso, al ser la molécula muy simétrica sólo se observa una señal para los protones 10, 8 y otra para los protones 11, 7, debido a que son magnéticamente equivalentes. La asignación de señales se resume en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Datos de RMN de ^1H del compuesto 3

Núcleo	Integración	Desplazamiento químico (ppm)
H5	4	4.662, s
H3, H4	3	7.067, m
H8, H10	4	7.616, d
H7, H11	4	7.909, d



1H
CDC13
ref. TMS
29-abril-2005
Pulse Sequence: s2pul

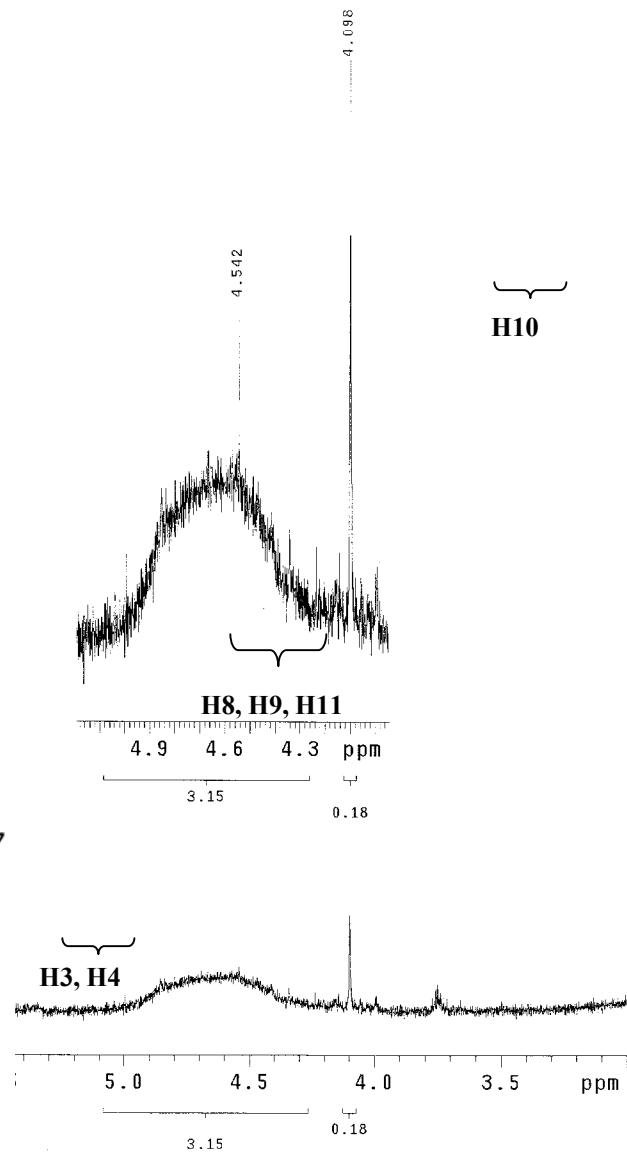
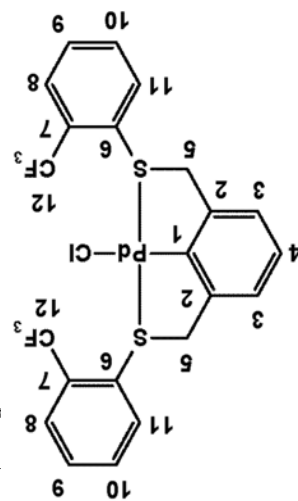
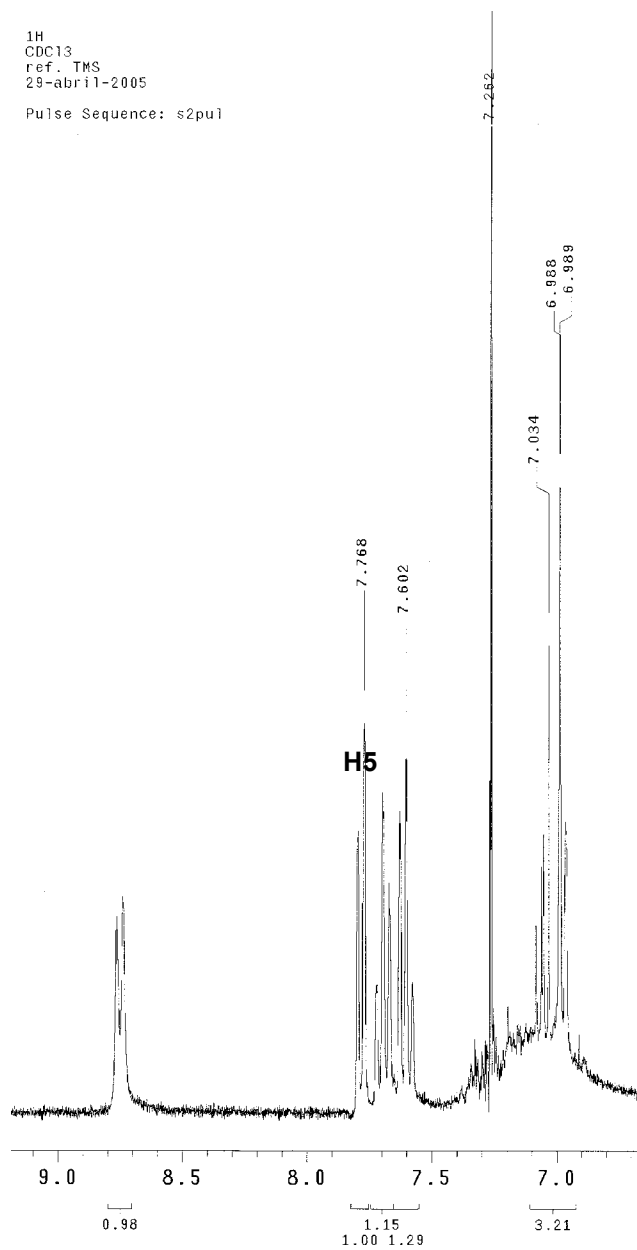


Fig. 4.17. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 1

12/MAYO/2005
Dr. Hugo Torrens / Sandra Castillejos
SI-1F / CDC13
1H 400 MHz
Ref. TMS 0 ppm
400
rdm

Pulse Sequence: s2pu1

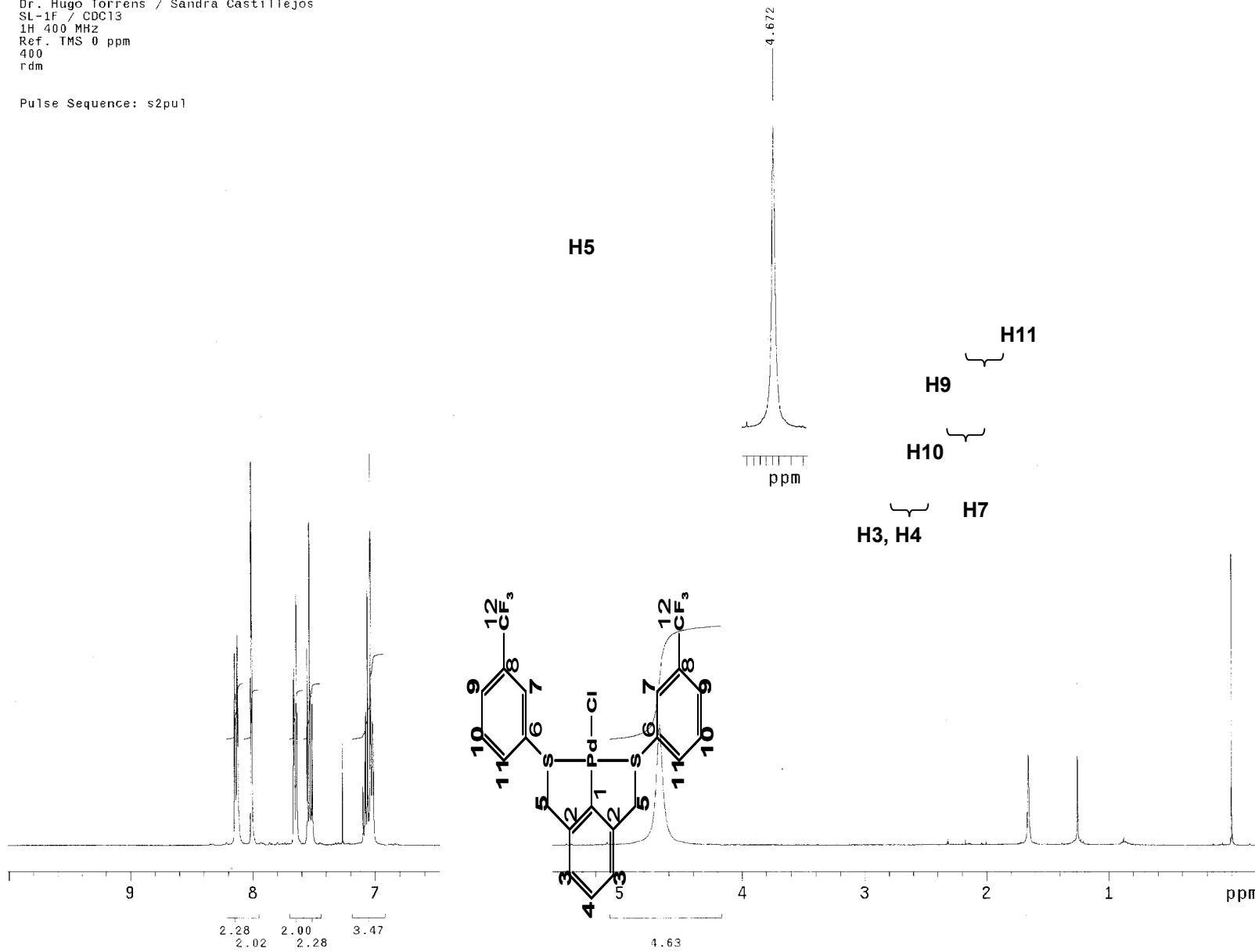


Fig. 4.18 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2

in
SL-16
CDC13
ref. TMS
23-febrero-2005
Pulse Sequence: s2pul

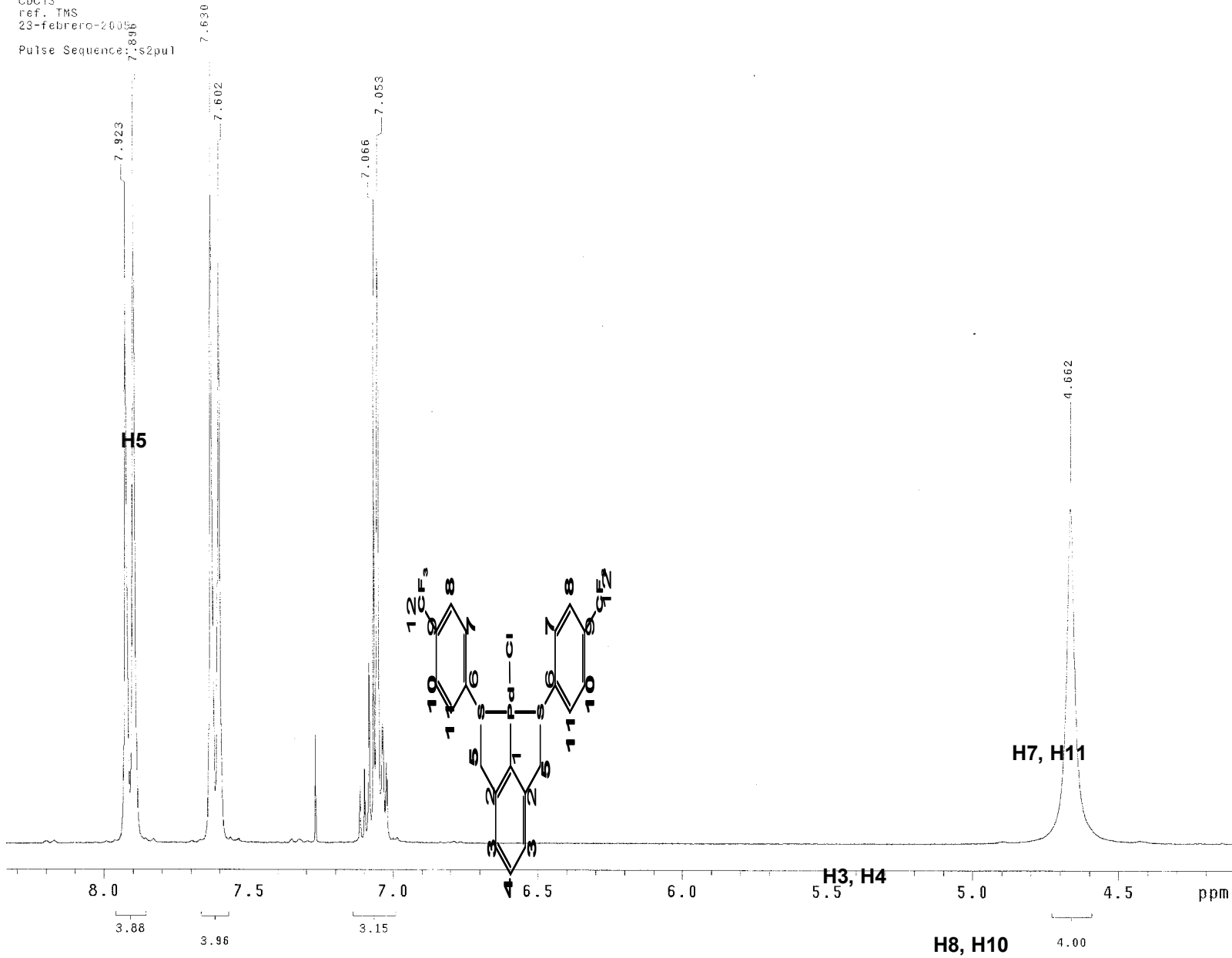


Fig. 4.19 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3

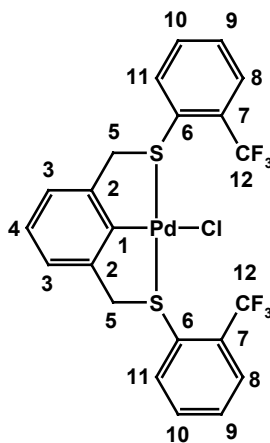
b) ^{13}C

El disolvente utilizado para hacer el experimento fue cloroformo deuterado (CDCl_3), éste se utilizó para todos los compuestos que se detallan en esta parte. En el espectro de ^{13}C del compuesto 1, no se observaron los acoplamiento C-F, como en el ligante, esto fue debido a la baja solubilidad del compuesto, al ser muy poco soluble no se adquiere como debería y hace que las señales salgan muy pequeñas, inclusive llegan sólo a verse como ruido.

Se intentó obtener un mejor espectro y se dejó la muestra adquiriéndose durante dos días, a pesar de esto no se lograron observar señales importantes, como son el acoplamiento C-F y la señal del carbono 1. Independientemente de lo anterior, el espectro se muestra en la figura 4.20 y contiene toda la información que se pudo obtener de él. Las señales que se resumen en la tabla 4.12, son las que fue posible detectar así como su respectiva asignación.

Tabla 4.12 Datos de RMN de ^{13}C del compuesto 1

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)
5	55.67
3	122.44
4	125.01
9	125.57
8	126.88
11	131.26
10	133.45
2	147.80



En el espectro del compuesto 2 (Figura 4.21), se observaron los acoplamiento C-F. Estos acoplamiento se dieron a uno, dos y tres enlaces de distancia, en los carbonos 12 ($J_{\text{C-F}}=273.2$ Hz), 8 ($^2J_{\text{C-F}}=33.2$ Hz), 7 ($^3J_{\text{C-F}}=3.7$ Hz) y 9 ($^3J_{\text{C-F}}=3.7$ Hz). Las señales de los carbonos acoplados se encuentran como cuartetos.

El carbono 1 se desplaza hacia campo bajo 30 ppm y el carbono 2 se desplaza 10 ppm, en comparación con el carbono del ligante. Este movimiento fue importante ya que estos

carbonos son los que están involucrados en los metalociclos. El hecho de que estos carbonos se desplazaran hacia campo bajo nos indica que están siendo desprotegidos, y esto lo ocasiona la influencia del Pd sobre estos átomos de carbono, ya que ahora ambos carbonos están cerca de un átomo que es bastante grande y posee una alta densidad electrónica.

Tomando en cuenta el espectro del ligante es posible hacer la asignación del espectro del complejo, ya que la mayoría de las señales se desplazarán muy poco en comparación con el desplazamiento de las señales en el espectro del ligante, esto es debido a la influencia que ejerce el centro metálico sobre la molécula.

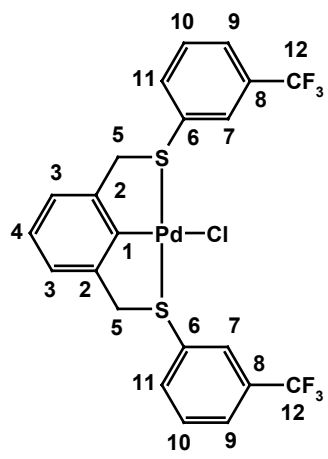
Las únicas señales que llegaron a ser conflictivas son las del carbono 11 y 10, ya que en este caso si se cumple que el carbono 10 es el que se encuentra a mayor campo, mientras que el carbono 11 al estar más desprotegido, debido a la cercanía con el átomo de azufre, se encuentra a menor campo que el carbono 10.

En el espectro HETCOR, que se presenta al final de ésta parte (Fig. 4.23), se analizaron las diferentes correlaciones de las señales de carbono con sus respectivas señales de protón. Después de hacer la relación, fue posible llegar a la elucidación completa del espectro de protón, para éste complejo.

La asignación de señales, para el espectro de carbono, se resume en la tabla 4.13, que se presenta a continuación:

Tabla 4.13 Datos de RMN de ^{13}C del compuesto 2.

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)
5	51.604, s	10	130.274, s
3	122.611, s	8	131.983, q
12	123.181, q	6	133.264, s
4	125.436, s	11	135.199, s
9	126.756, q	2	148.635, s
7	127.467, q	1	160.741, s

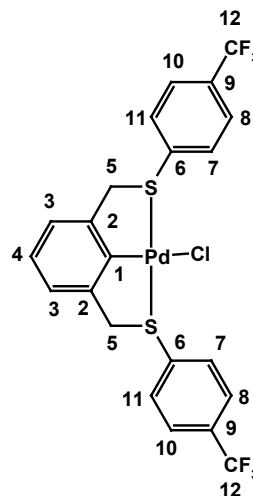


Para el compuesto 3, se observó de igual manera que en el espectro de 2, un desplazamiento de 30 y 10 ppm hacia campo bajo para los carbonos 1 y 2 respectivamente, en comparación con el espectro de carbono del ligante (Fig. 4.22). Este desplazamiento nos confirma la metalación de la molécula, así como la formación del enlace M-C.

Se pueden observar los acoplamientos C-F en los carbonos 12 ($J_{C-F}=270.8$ Hz), 9 ($^2J_{C-F}=33.2$ Hz) y 8, 10 ($^3J_{C-F}=3.6$ Hz). Los carbonos 8 y 10, al ser magnéticamente equivalentes, mostraron sólo una señal en el espectro, es por esto que su constante de acoplamiento es la misma. Los carbonos 7 y 11, al igual que 8 y 10, son magnéticamente equivalentes y se resumen en una sola señal. La asignación de todas las señales se muestra en la tabla 4.14.

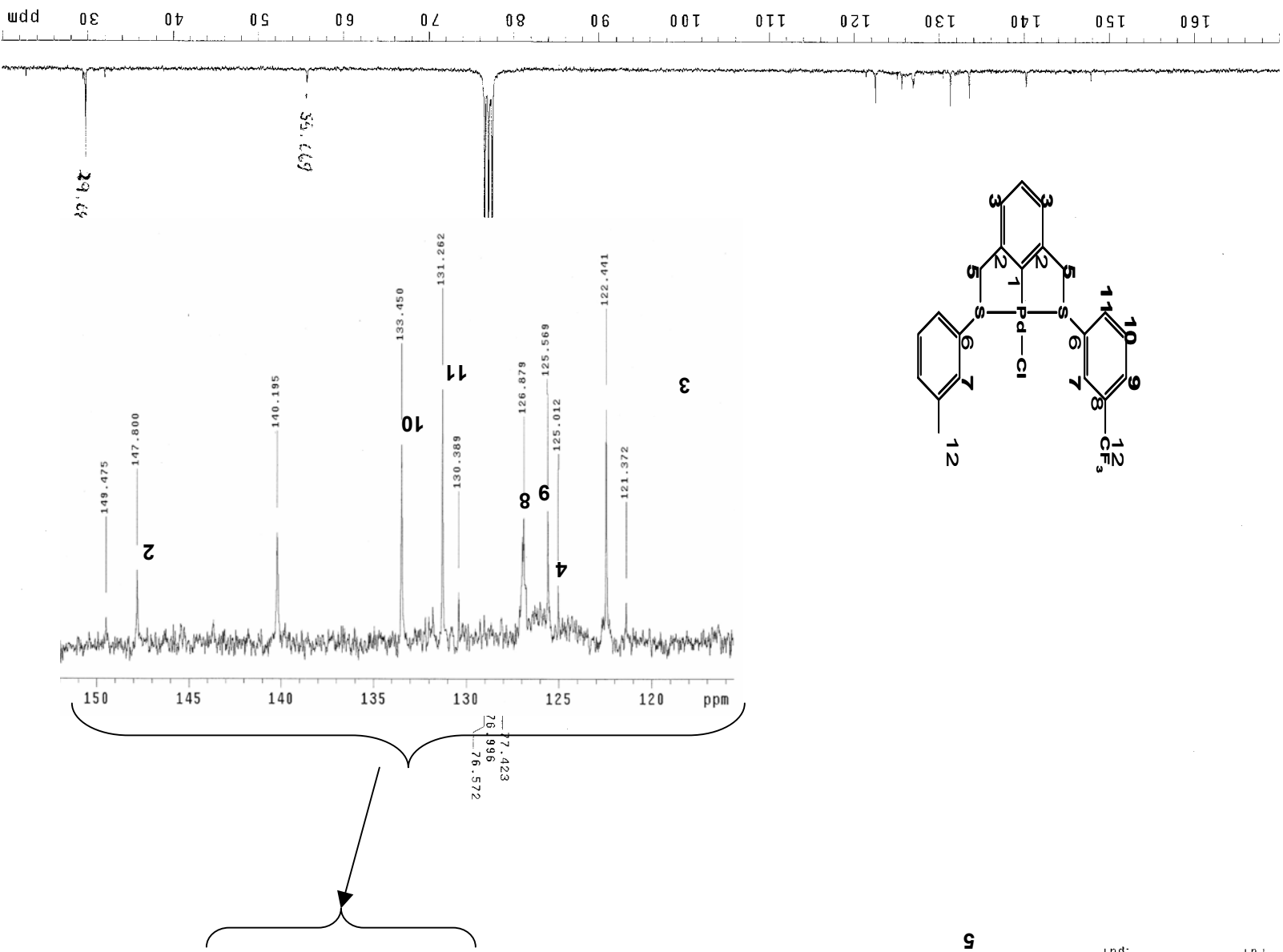
Tabla 4.14 Datos de RMN de ^{13}C del compuesto 3

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)
5	50.323, s	6	128.752, s
3	122.649, s	7, 11	130.809, s
12	123.425, q	9	131.585, q
4	125.388, s	2	148.791, s
8, 10	126.558, q	1	161.256, s

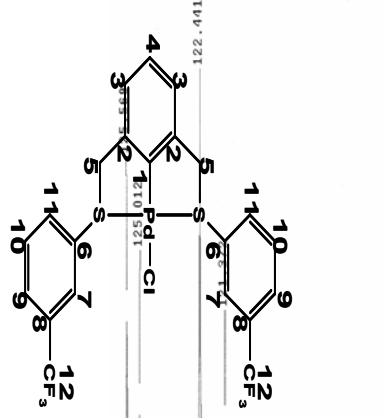


13C
SL-1H
CDCl3
ref. 77p
29-abr11-2005
Pu1

5



USAI
 20/ABRIL/2005
 Dr.: Hugo Torres / Sandra Castillejos
 SL-1F / CDC13
 LSC: 75.5 MHz
 Ref.: CDC13 77 ppm
 300-1
 rdm
 Pulse Sequence: s2pul



de ^{13}C del compuesto 1

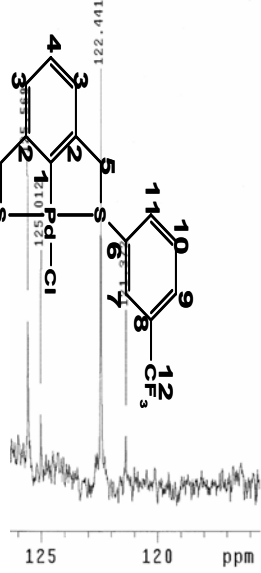


Figura 4.21 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 2

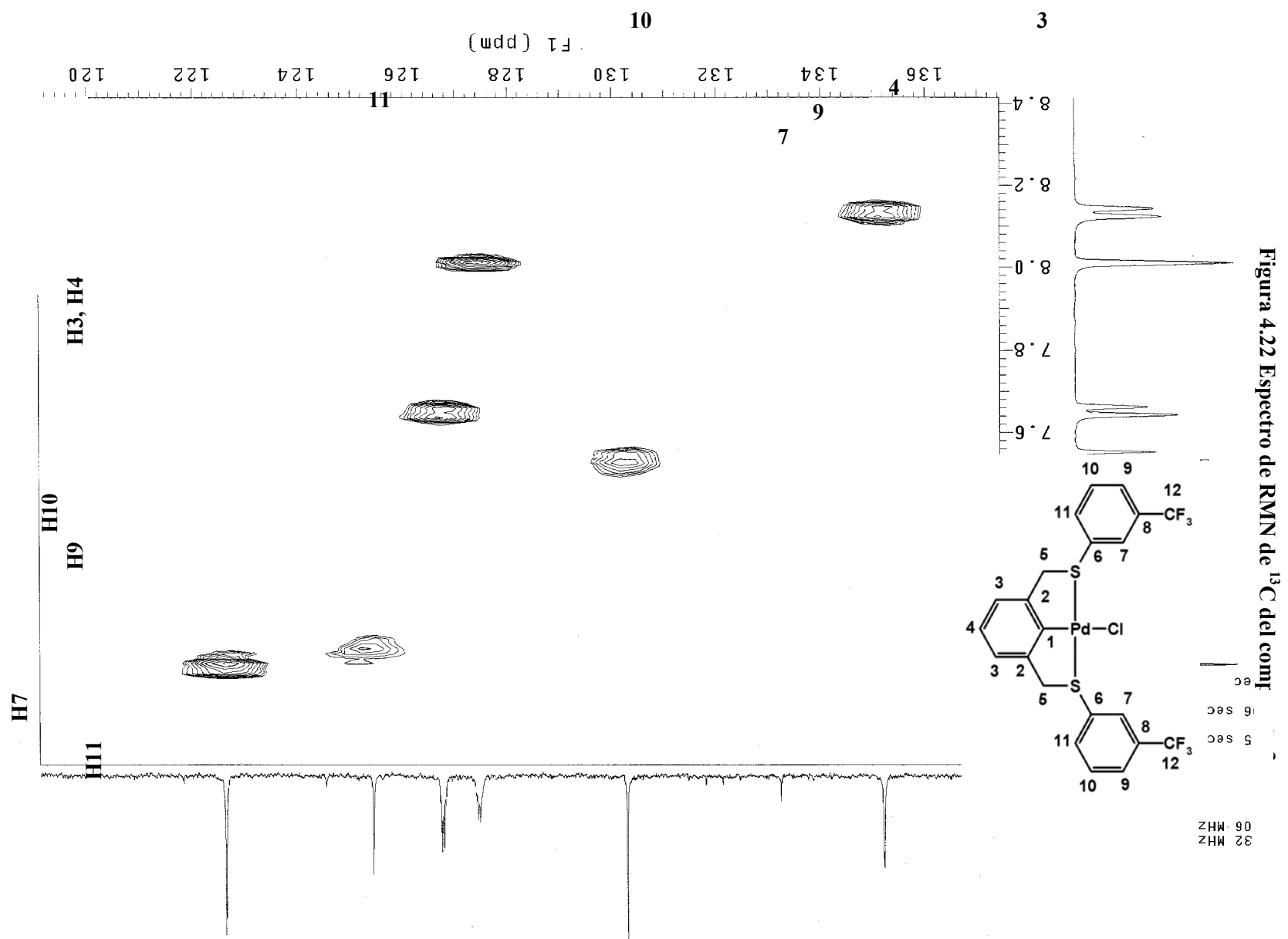


Fig. 4.23 HETCOR del compuesto 2

c) ^{19}F

El disolvente utilizado para todos los experimentos fue cloroformo (CDCl_3). Al igual que en los espectros de RMN de ^{19}F de los ligantes, en los compuestos 1, 2 y 3 se obtuvieron singletes, una vez más debido a que todos los átomos de flúor son equivalentes y al parecer no sufren ninguna alteración debido a la presencia del centro metálico.

El desplazamiento con respecto a los átomos de flúor de los ligantes es despreciable, ya que es sólo de 1 ppm, aproximadamente, esto es debido a que la influencia magnética del Pd, no logra alcanzar a los flúor como para modificar su ambiente magnético, como lo vimos en el caso de los carbonos involucrados en los metalociclos.

Para el complejo 1, el singlete se encontró en -59.09 ppm, para el complejo 2 estuvo en -63.16 ppm y para el complejo 3 se localizó en -63.40 ppm. En la figura que se presenta a continuación se muestran los singletes para cada uno de los compuestos, se observó que no presentaron ningún cambio en la multiplicidad.

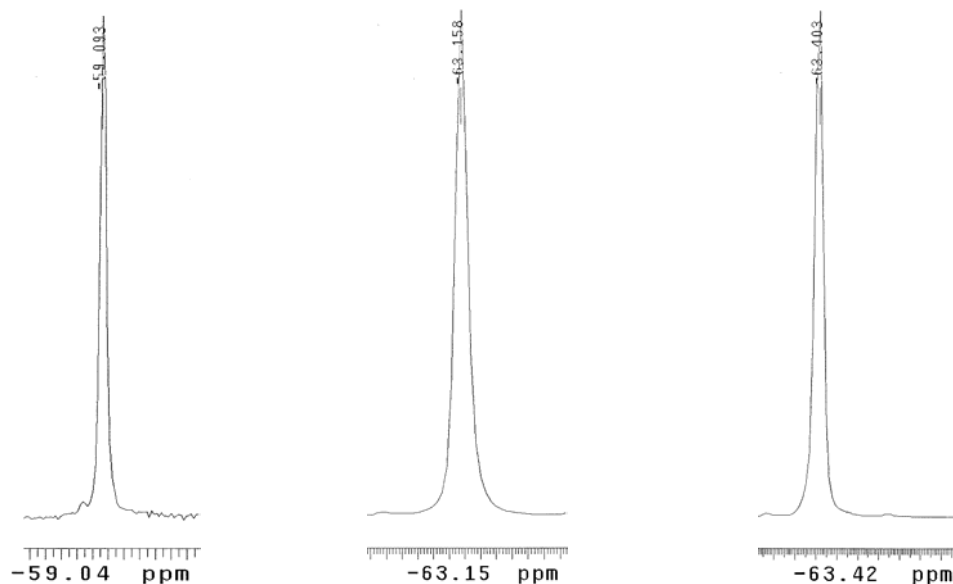


Fig. 4.24 Singletes de los compuestos 1, 2 y 3 de RMN de ^{19}F

4.2.4 Análisis Elemental

Se obtuvo el análisis elemental para los tres complejos y se compararon los resultados experimentales con los calculados. El análisis elemental de los tres complejos, está en concordancia con la fórmulas propuesta. En la tabla 4.15 se muestran los valores calculados y experimentales obtenidos.

Tabla 4.15 Análisis elemental de los complejos tipo pinza.

$C_{22}H_{15}S_2F_6PdCl$	Calculado	Experimental		
		1	2	3
Carbono (%)	44.1	42.8	43.8	44.5
Hidrógeno (%)	2.5	2.6	2.72	2.3
Azufre (%)	10.7	9.4	11.28	10.6

Los resultados del compuesto 1 son los que más se alejan, tanto de los resultados calculados, como de los obtenidos para los otros dos isómeros. Esta diferencia puede haberse dado debido a varios factores.

Como sabemos la clave del análisis elemental es la combustión dinámica relámpago, para realizarla se sumerge la muestra dentro de su cápsula de estaño, en un horno previamente calentado, poco después de que se inicia la corriente de una mezcla de O_2 y He, si la muestra se introduce antes de que haya suficiente O_2 , la muestra se descompone (por craqueo) antes de su oxidación¹, entonces puede ser que haya sucedido que la muestra la introdujeron al momento en el que el O_2 no era suficiente y por lo tanto la oxidación tampoco lo fue y esto provoque las variaciones observadas para el compuesto 1 con respecto a las calculadas.

Otro factor que puede influir en la variación que se observa, es que el aparato en el que se realiza el análisis es muy utilizado y pudo pasar que se hiciera una purga deficiente a la hora de realizar el experimento y esto provocara que hubiera alguna suciedad en el aparato la cual pudo influir en el resultado.

¹ HARRIS, Daniel, *Análisis Químico Cuantitativo*, 2da. Edición, Reverté, España, 2001, p. 782.

4.2.4 Difracción de rayos-X

Los complejos 1 y 3 pudieron ser cristalizados por medio de evaporación lenta de acetonitrilo; sin embargo el complejo 2, no fue posible cristalizarlo por éste mismo medio.

Se optó por tratar de cristalizarlo por par de disolventes y se utilizaron varias mezclas, no fue posible obtener un cristal que sirviera para poder hacer la difracción de rayos-X. Es por esto que en esta sección sólo se presentan dos estructuras cristalinas, la de los complejos 1 y 3.

Una vez hecho el estudio de difracción de rayos-X, se obtuvo que el sistema cristalino es monoclinico y el grupo espacial, para los dos compuestos, es $P2_1/c$. Los valores de distancia de enlace y ángulo de enlace se reportan en las tablas 4.16 y 4.17, para los compuestos 1 y 3 respectivamente.

Analizando las estructuras cristalinas de los compuestos 1 y 3 (figs. 4.25 y 4.26) se observó que los grupos enlazados a los átomos de azufre están orientados en posición *anti* con respecto al plano del anillo aromático central. Los dos compuestos muestran una distorsión de una geometría cuadrada plana ideal debido a los dos metalocilos de cinco miembros que se forman, esto es fácil de observarlo en los valores del ángulo de enlace S1-Pd1-S2 que para el compuesto 1 y 3 son respectivamente $[171.54(2)^\circ$ y $165.99(4)^\circ]$.

Las distancias del enlace Pd-S1 y Pd-S2 para el compuesto 1 son respectivamente $[2.3044(13)\text{Å}$ y $2.2915(12)\text{Å}]$ mientras que para el compuesto 3 son $[2.2767(13)\text{Å}$ y $2.3195(13)\text{Å}]$. Las distancias del enlace Pd-C para el compuesto 1 y el compuesto 3 son $[1.983(3)\text{Å}$ y $1.982(4)\text{Å}]$ respectivamente. Éstas distancias son similares en las dos estructuras y comparables con aquellos observados en complejos ciclopaladados análogos reportados con anterioridad.

Cómo se mencionó en la parte de la introducción, existe un tipo de compuestos que fueron sintetizados previamente, que son muy parecidos a los que se reportan en este trabajo, los

cuáles en lugar de tener un grupo trifluorometil sólo poseen un sustituyente fluorado en las diferentes posiciones del anillo.

Esto nos permite hacer una comparación entre estos dos tipos de compuestos, para ver que diferencia hay en tener un solo sustituyente fluorado o tener un grupo trifluorometil el cuál es un grupo más voluminosos y más electronegativo, pero no tanto como para impedir que se lleve a cabo la reacción de ciclometalación.

Llevando a cabo la comparación de éstos dos tipos de compuestos podemos ver que el compuesto que tiene el trifluorometil en posición *orto* (fig. 4.25) tiene la misma conformación *anti* que el compuesto que posee sólo un átomo de flúor en la misma posición (fig. 4.26). En este caso las repulsiones tanto del grupo flúor como del grupo trifluorometil debido a su posición en el anillo son grandes y para minimizarlas se arregla en una posición *anti*.

Una de las diferencias más marcadas que muestran éstos dos tipos de compuestos son que el isómero con el trifluorometil en posición *para* (fig 4.27) tiene una conformación *anti* mientras que el compuesto que contiene un solo átomo de flúor en esa misma posición posee una conformación *syn* (fig.4.28).

Esto es debido a que al tener un grupo más voluminoso, las interacciones aromáticas intramoleculares π entre los anillos metalados en moléculas adyacentes a $\sim 3.5 \text{ \AA}$ no es posible, ya que las repulsiones que presentarán los grupos trifluorometil serán mayores y esto provocará que la conformación obligadamente sea *anti* y con esto se minimicen las repulsiones estéricas entre los anillos.

Las distancias de enlace y los ángulos de enlace de los compuestos que poseen en su estructura sólo un flúor en diferentes posiciones, no varían mucho en comparación con los obtenidos para los compuestos que se presentan en el presente trabajo.

Como ejemplo a lo anteriormente dicho, podemos examinar los enlaces Pd-S1 y Pd-S2, para el isómero con el átomo de flúor en posición *orto* los cuáles tienen un valor de [2.3021(10)Å y 2.3021(10)Å] mientras que para el isómero con el átomo de flúor en posición *para* los valores son [2.2970(6)Å y 2.2842Å], como se puede observar estas distancias son muy parecidas a las distancias de los compuestos que tienen el grupo trifluorometil.

Tabla 4.16 Datos de distancias de enlace y ángulos de enlace para el complejo 1.

Enlace	Distancia (Å)	Enlaces	Ángulo (°)
Pd1-C1	1.983 (3)	C1-Pd1-C11	178.46 (7)
Pd1-S1	2.3044 (13)	C1-Pd1-S1	85.47 (8)
Pd1-S2	2.2915 (12)	C1-Pd1-S2	86.11 (8)
Pd1-C11	2.3893 (14)	S1-Pd1-S2	171.54 (2)
S1-C7	1.830 (3)	C7-S1-C8	101.41 (12)
S1-C8	1.786 (3)	C15-S2-C16	100.07 (13)
S2-C15	1.830 (3)		
S2-C16	1.792 (3)		

Tabla 4.17 Datos de distancias de enlace y ángulos de enlace para el complejo 3.

Enlace	Distancia (Å)	Enlaces	Ángulo (°)
Pd1-C1	1.982 (4)	C1-Pd1-C11	176.82 (13)
Pd1-S1	2.2767 (13)	C1-Pd1-S1	85.43 (14)
Pd1-S2	2.3195 (13)	C1-Pd1-S2	85.98 (14)
Pd1-C11	2.3929 (13)	S1-Pd1-S2	165.99 (4)
S1-C7	1.841 (5)	C7-S1-C8	101.4 (2)
S1-C8	1.787 (4)	C15-S2-C16	100.8 (2)
S2-C15	1.815 (5)		
S2-C16	1.795 (5)		

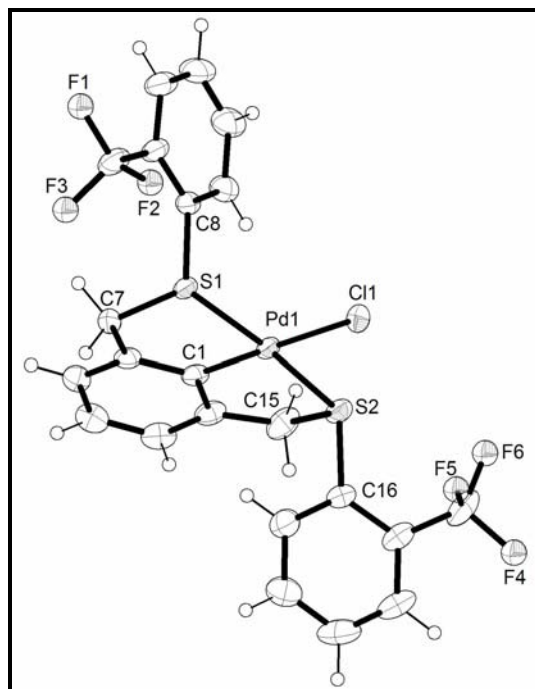


Fig. 4.25 Estructura cristalina del compuesto 1

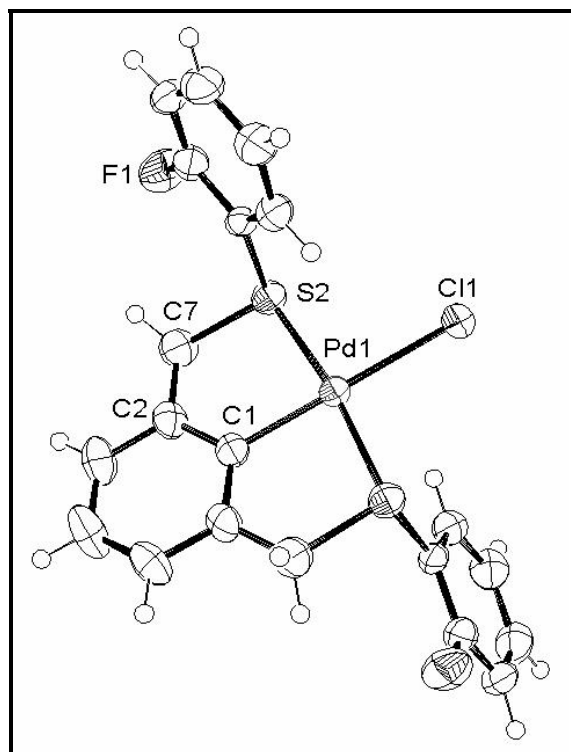


Fig. 4.27 Estructura cristalina del compuesto monofluorado con el flúor en posición *orto*.

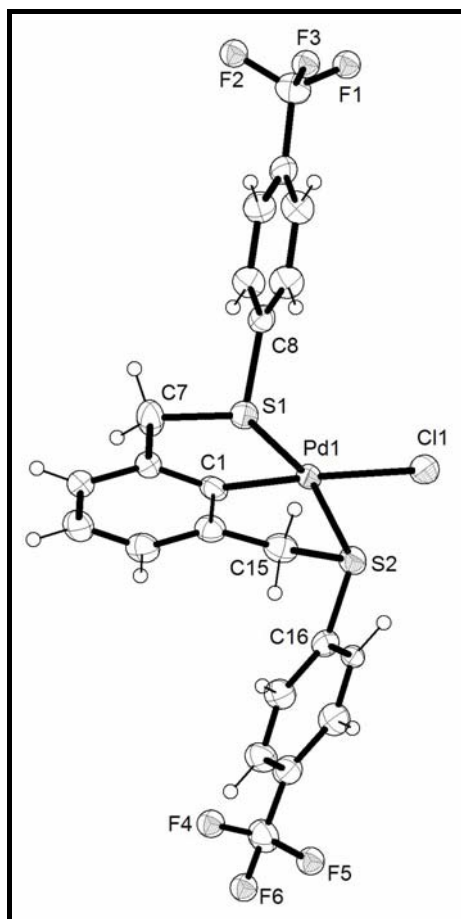


Fig. 4.27 Estructura cristalina del compuesto 3

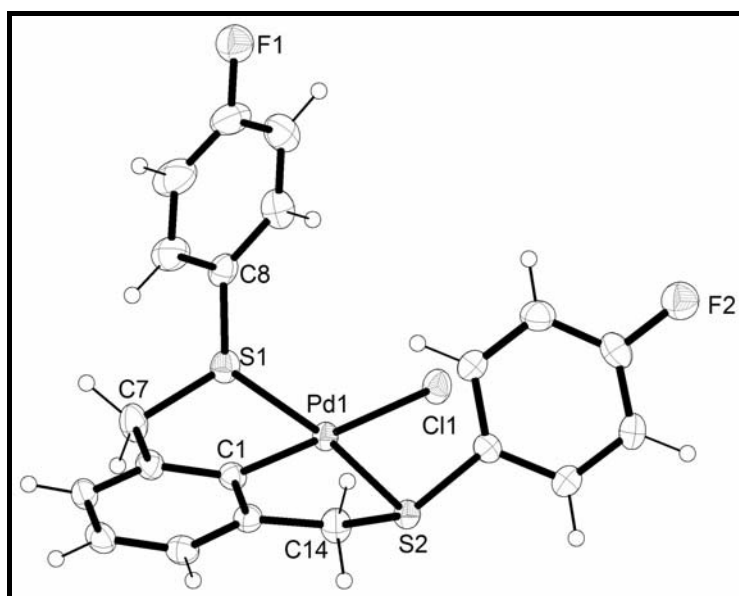


Fig. 4.28 Estructura cristalina del compuesto monofluorado en posición *para*.

5. Conclusiones y perspectivas

Se lograron sintetizar con éxito los ligantes fluoroazufrados tipo pinza 1,3- $C_6H_4(CH_2SR_f)_2$ $R_f = o,m,p-SC_6H_4CF_3$. Y se analizaron las diferencias de tener el grupo trifluorometil en las tres diferentes posiciones.

También se logró la síntesis de los complejos de paladio $[PdCl(C_6H_3-2,6-(CH_2SR_f)_2)]$, $R_f = o,m,p-C_6H_4CF_3$. Los cuales resultaron ser bastante estables en comparación con algunos compuestos sintetizados con anterioridad debido a la formación de los dos metalociclos de cinco miembros.

Se observó que los grupos SR_f son quienes influyen sobre el comportamiento de los complejos en cuanto a su solubilidad y su punto de fusión. Sólo se tomaron en cuenta éstas propiedades porque son las únicas que se observaron en el desarrollo del presente trabajo.

Aún cuando el grupo SR_f es el que da la influencia, la propiedad que se utilizó para hacer la comparación, es la posición del grupo trifluorometil en la molécula. La solubilidad de los complejos, como se mencionó anteriormente, decrece de la siguiente manera:

$$p-CF_3 > m-CF_3 \gg o-CF_3.$$

Ésta misma influencia la podemos observar en los puntos de fusión de los complejos, ya que el punto de fusión se ve incrementado de la siguiente forma: $o-CF_3 < m-CF_3 < p-CF_3$.

Se hizo la comparación de los compuestos sintetizados para éste trabajo con compuestos previamente sintetizados por nuestro grupo de trabajo, y se pudo observar que en efecto hay diferencia entre los compuestos que contienen un átomo de flúor y los que contienen el grupo trifluorometil.

La diferencia más marcada es la conformación *anti* que presentó el compuesto que contiene al grupo trifluorometil en posición *para* en contraste con aquel compuesto

que posee un átomo de flúor en la misma posición, el cual adopta una conformación *syn*.

Comparando los ligantes obtenidos con los ligantes que poseen dentro de su estructura 1 átomo de flúor, podemos concluir que se sintetizaron ligantes que poseen un grupo más voluminoso y de similar electronegatividad, los cuáles pueden llevar a cabo la reacción de ciclometalación a diferencia de los compuestos que poseen 4 y 5 átomos de flúor enlazados directamente al anillo. Éstos últimos impiden que se lleve a cabo la reacción de ciclometalación debido a su alta electronegatividad.

Nuestro grupo de trabajo espera estudiar éste tipo de compuestos como catalizadores, así como para formar compuestos bimetálicos unidos a través de una molécula puente en donde los donadores sean nitrógenos. El uso de éste tipo de compuestos estará condicionado al interés que tengan los investigadores en ellos, ya que como se expuso en el presente trabajo las aplicaciones de éstos son versátiles y variadas.

6. Apéndice

A. Espectros de IR de los ligantes

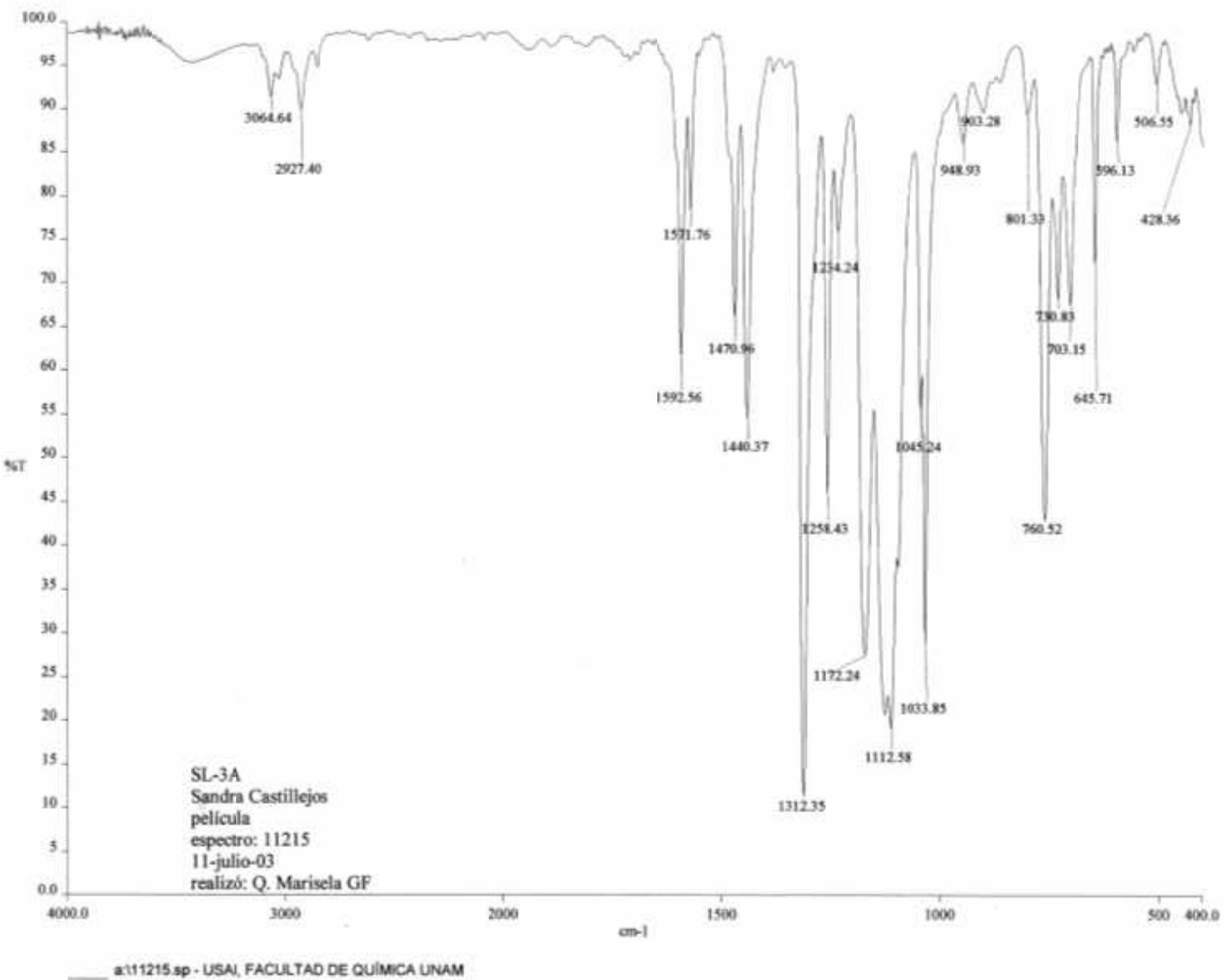


Fig. 6.1 Espectro de IR de L1

Fig. 6.2 Espectro de IR de L2

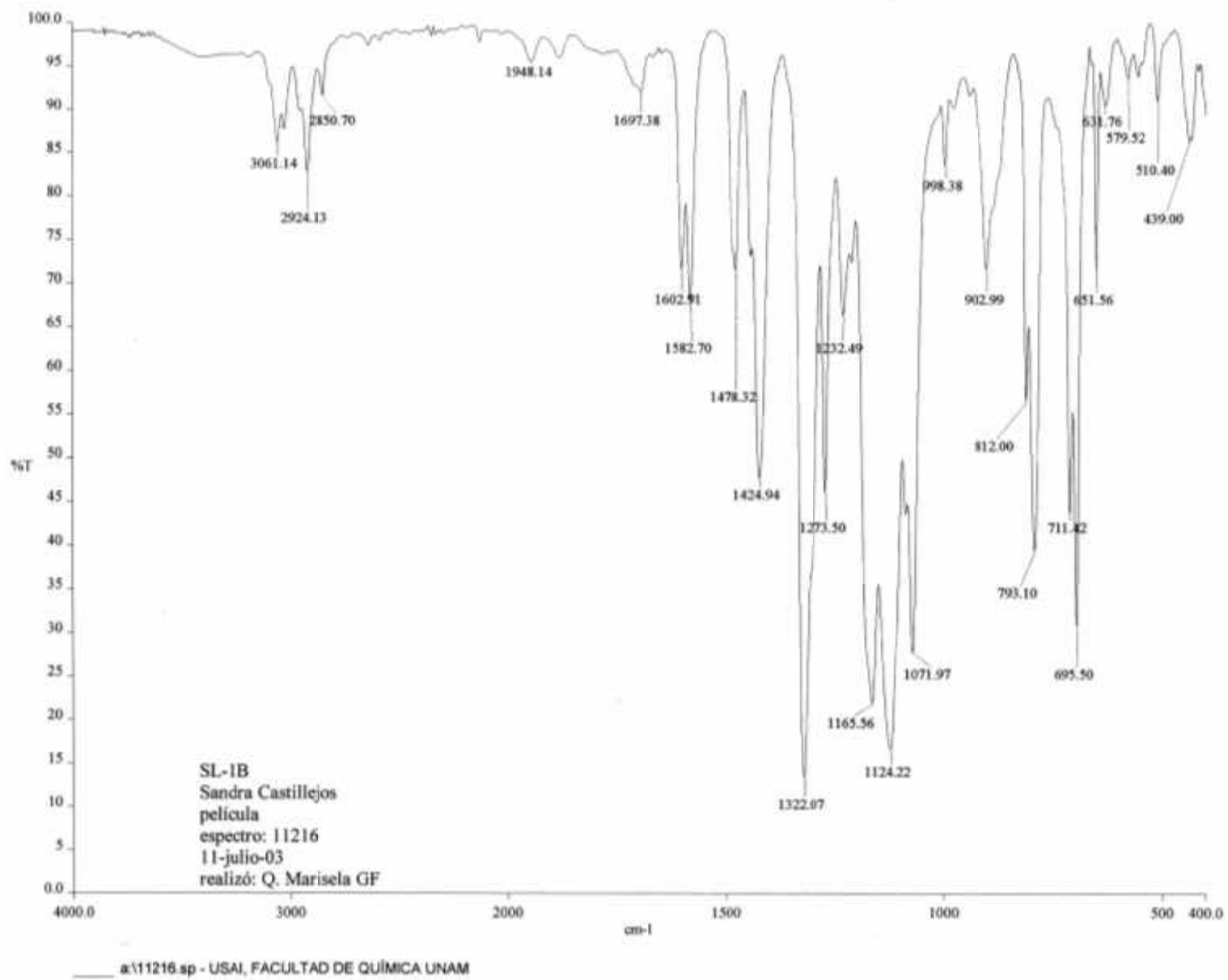
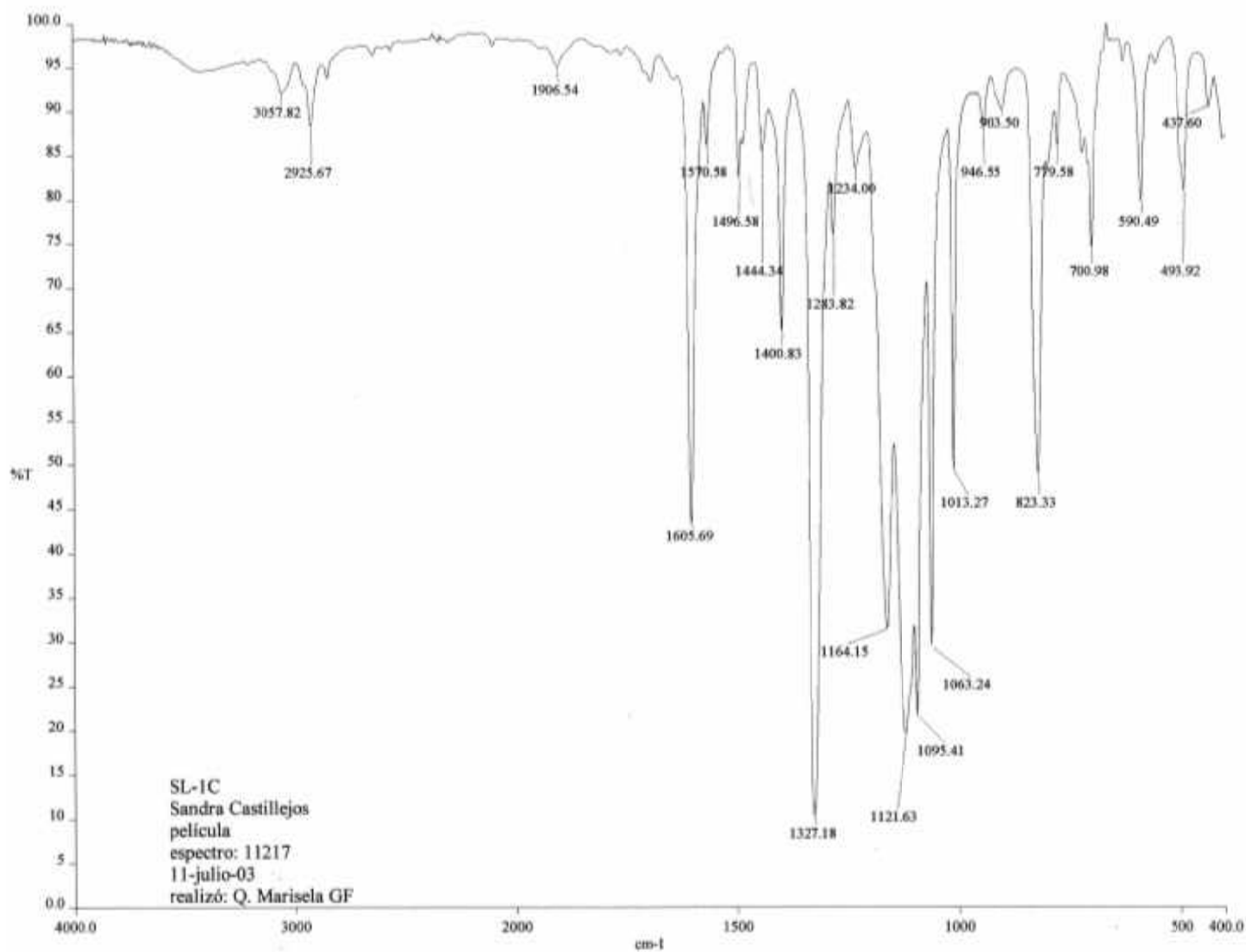


Fig. 6.6 Espectro de IR de L3



a:11217.sp - USAI, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

B. Espectros de masas de los ligantes tipo pinza

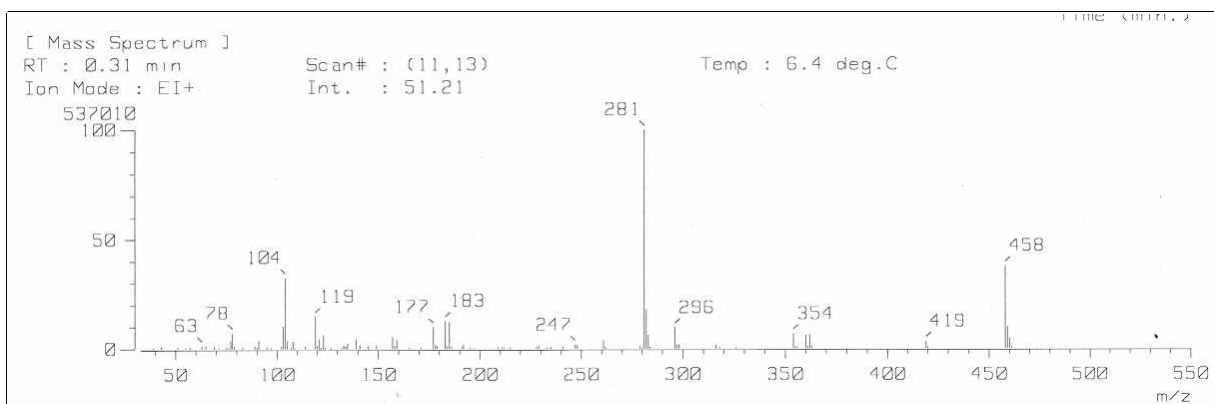


Fig. 6.4 Espectro de masas de L1.

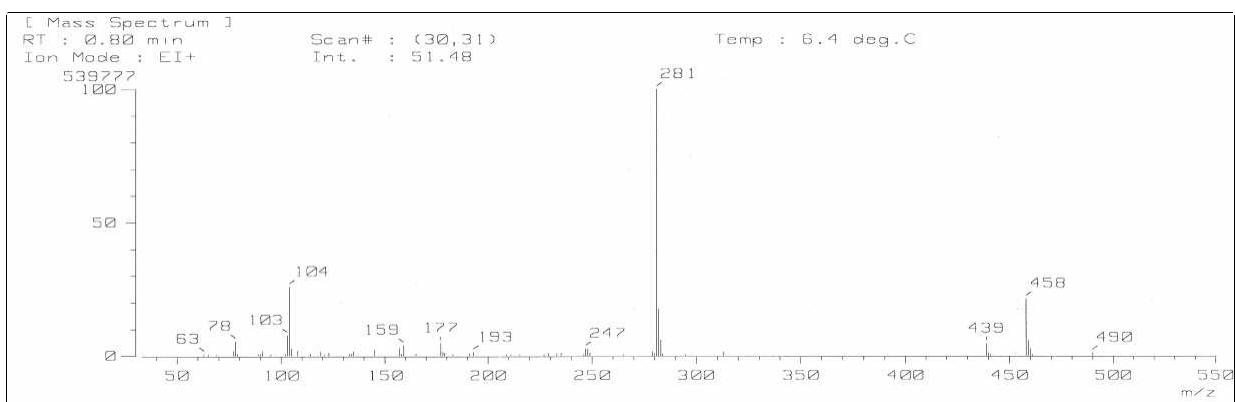


Fig. 6.5 Espectro de masas de L2.

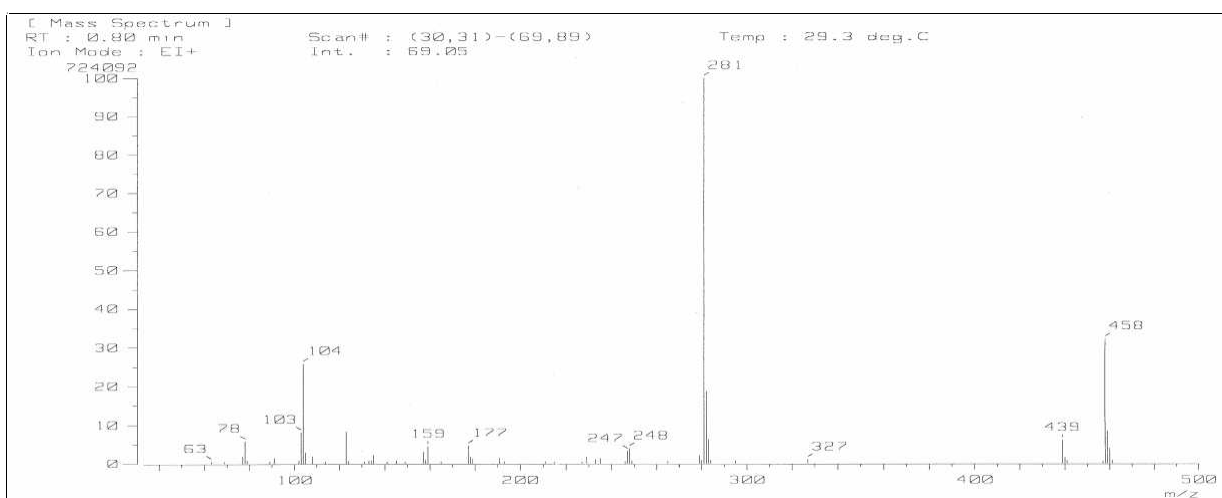


Fig. 6.6 Espectro de masas de L3.

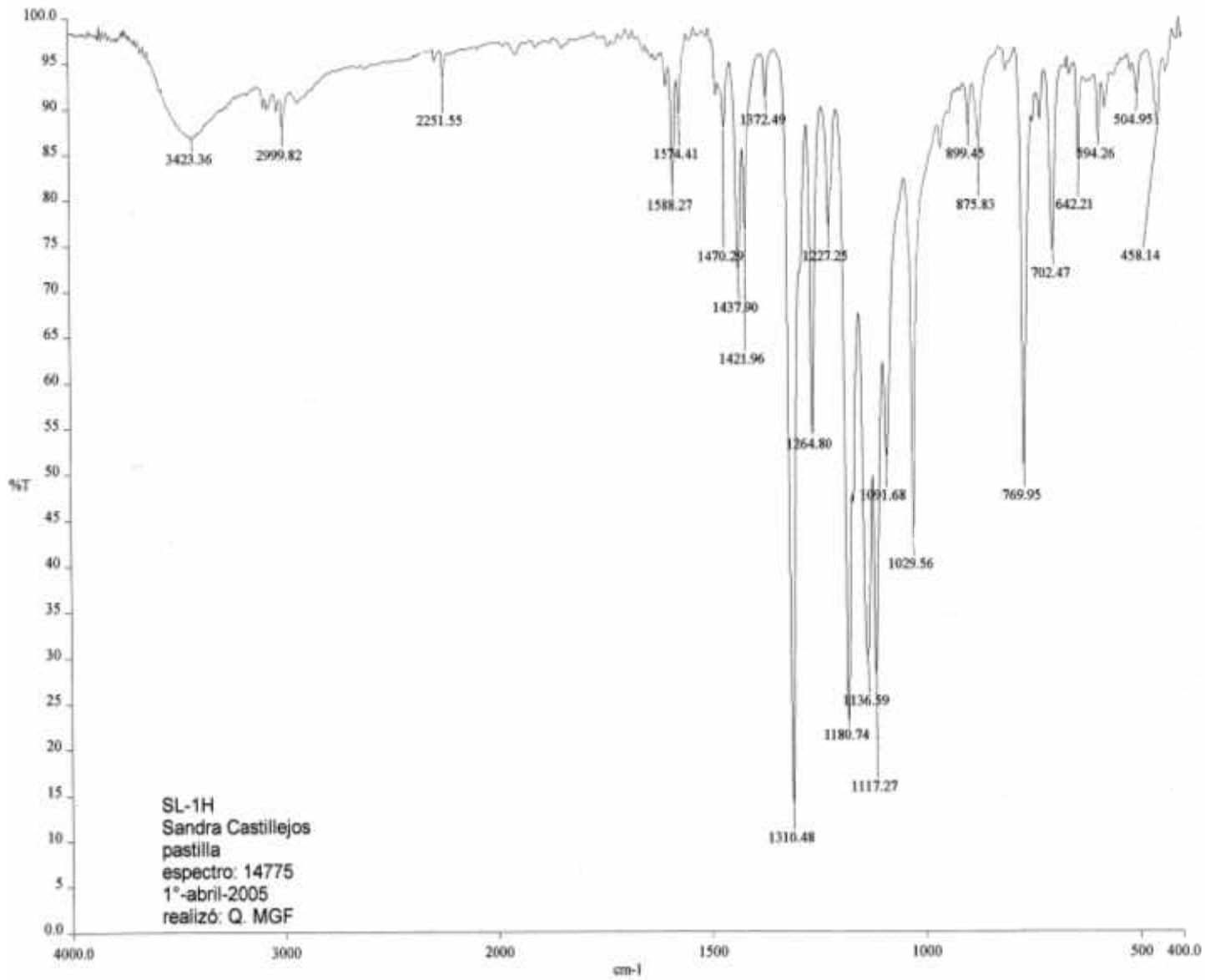
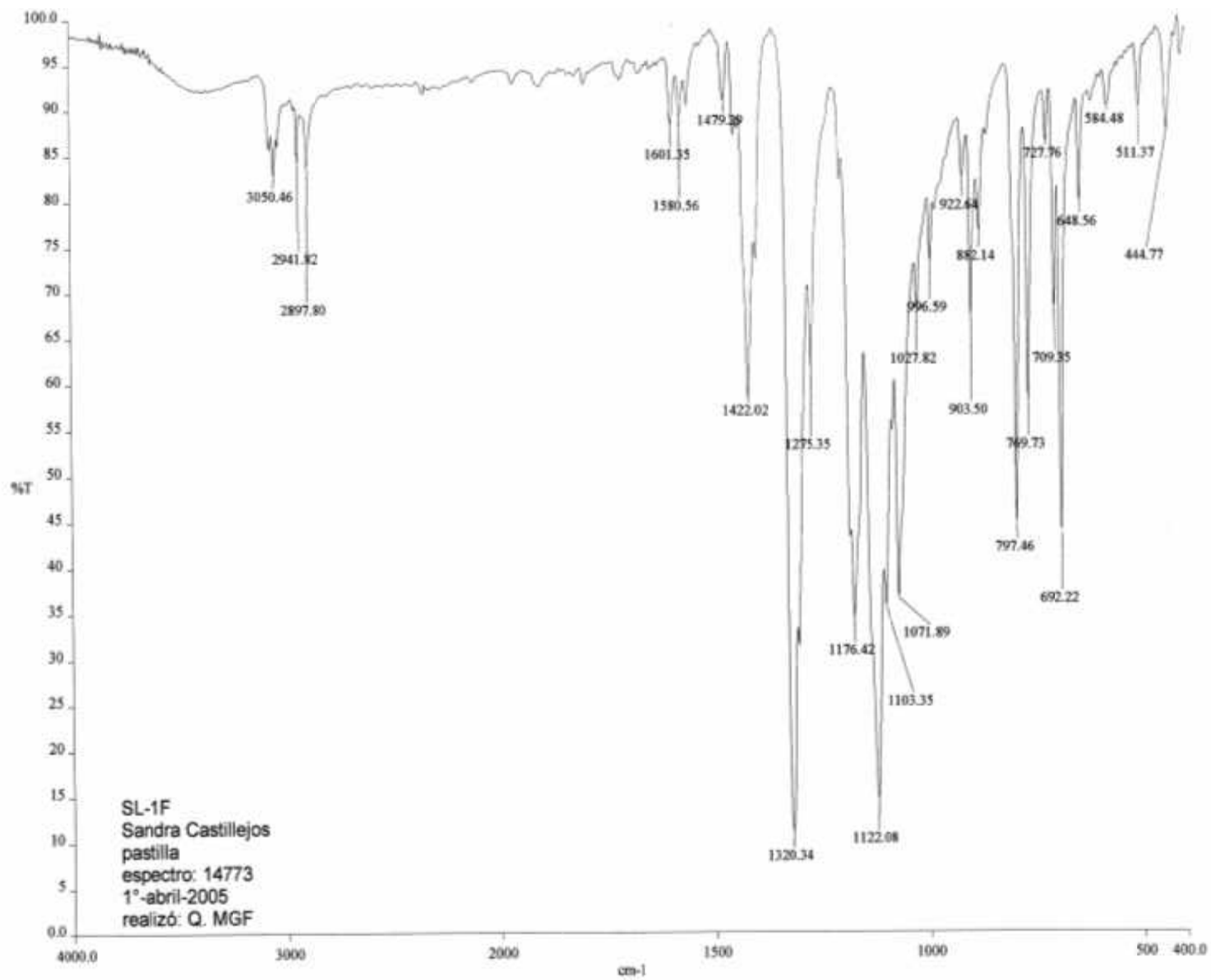
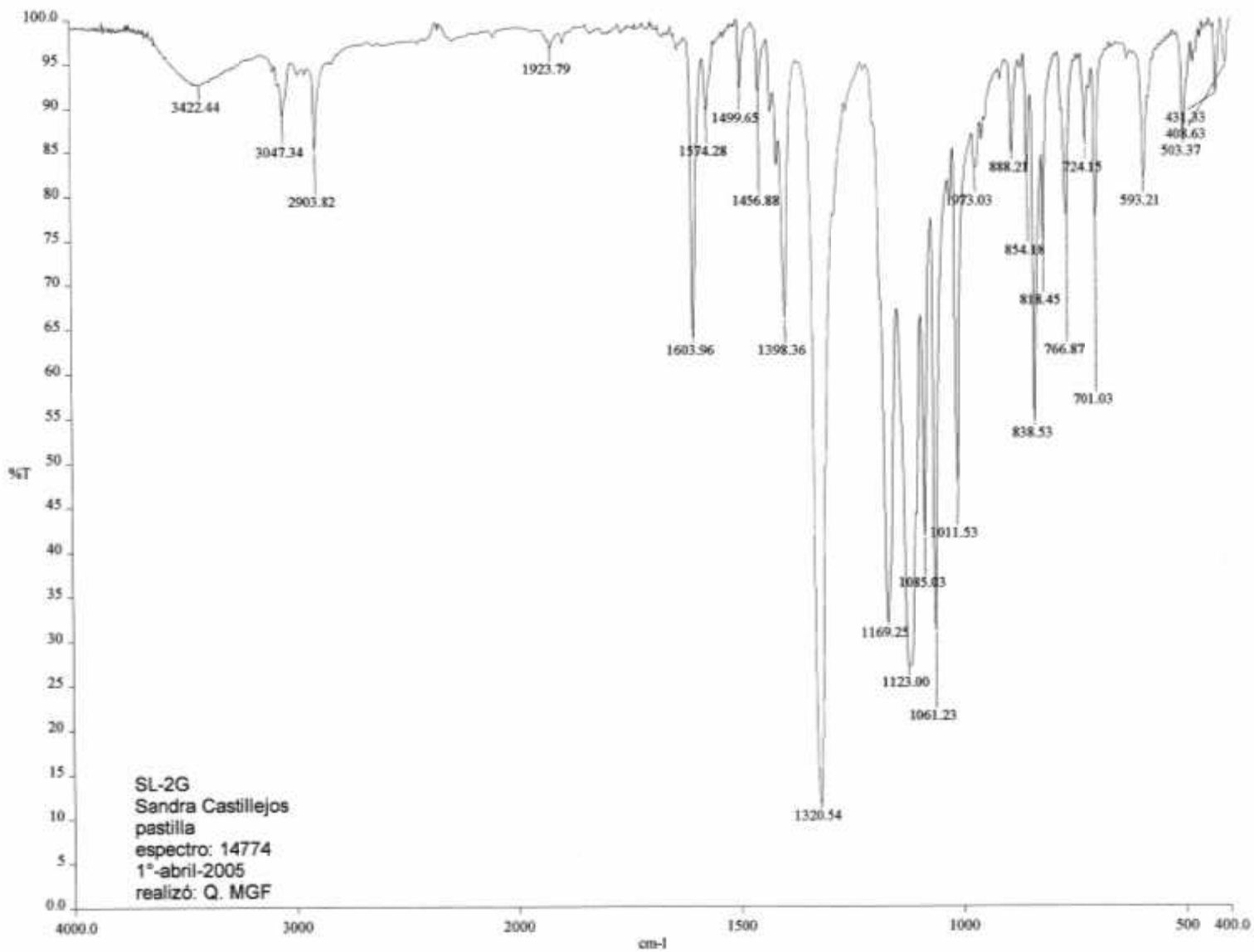


Fig. 6.7 Espectro de IR del compuesto 1

Fig. 6.8 Espectro IR del compuesto 2



c:\pel_data\spectra\hugo torrens\14773sc.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM



c:\pel_data\spectra\hugo torrens\14774sc.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM

Fig. 6.11 Espectro de IR del compuesto 3
D. Espectros de masas de los complejos tipo pinza

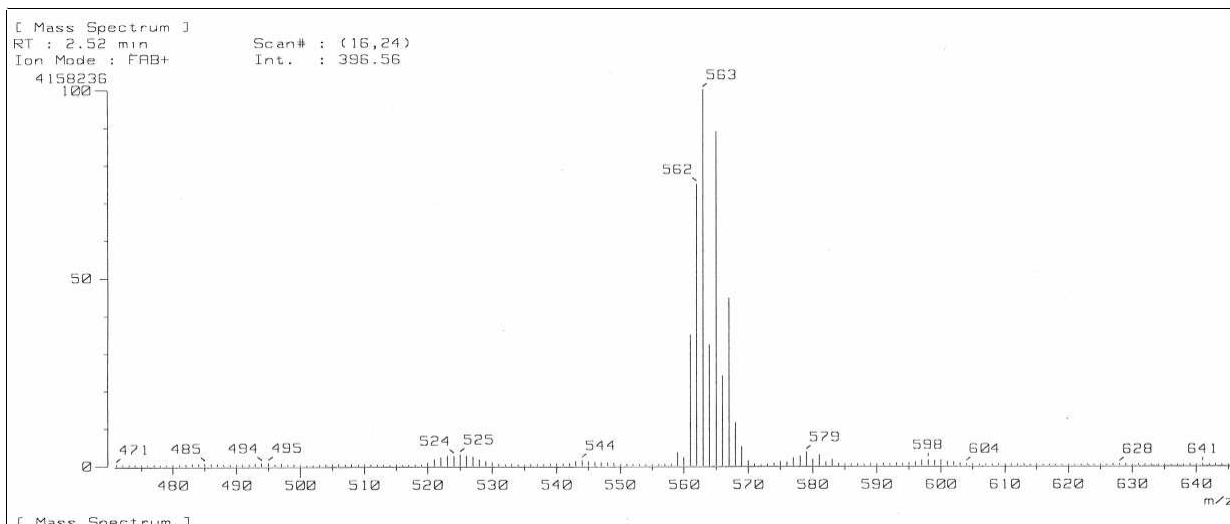


Fig. 6.10 Espectro de masas del compuesto 2

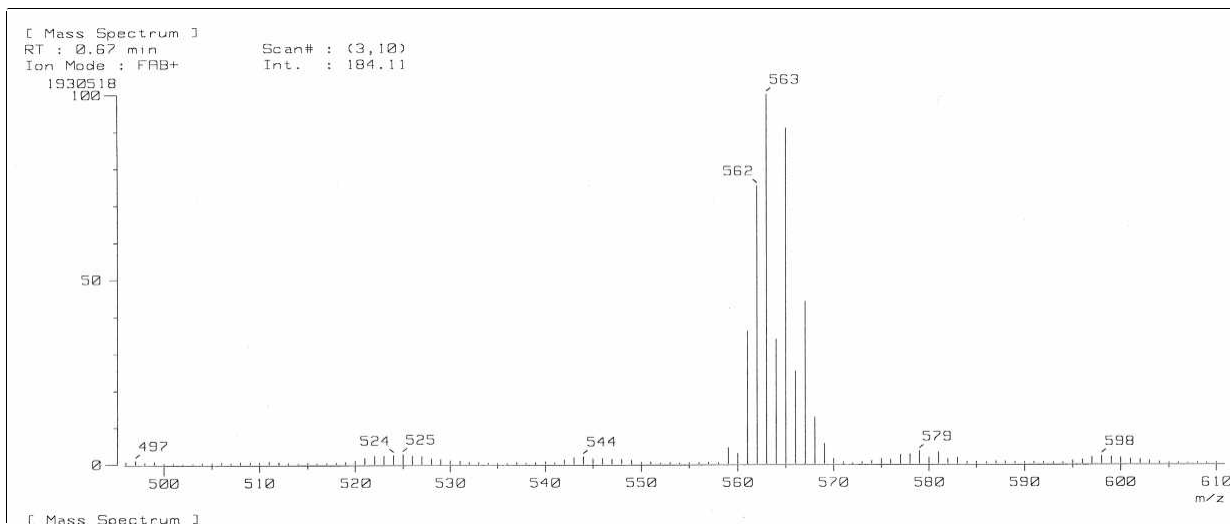


Fig. 6.11 Espectro de masas del compuesto 3

7. Referencias

M. ALBRECHT, A. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, Organoplatinum crystal for gas-triggered switches, *Nature*, 2000, 406, 970-974.

M. ALBRECHT and G. van Koten, Platinum Group Organometallics Based on "Pincer" Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3750 – 3781.

M. ARROYO, S. Bernès, J. L. Brianzo, E. Mayoral, R. L. Richards, J. Rius and H. Torrens, C-F bond activation in perfluorobenzthiolate compounds of Os(III). X-ray structures of [Os(SC₆F₄(F-2))(SC₆F₅)₂(PMePh)₂], [Os(SC₆F₅)₂(o-S₂C₆F₄)(PMe₂Ph)] and [Os(C₆F₅)₂(o-S₂C₆F₄)(PMe₂Ph)₂], *Inorg. Chem. Comm.*, 1998, 1, 273-276.

M. ARROYO, R. Cervantes, V. Gómez-Benítez, P. López, D. Morales-Morales, H. Torrens, R. A. Toscazo, Fluoro-Sulfur Containing Pincer Ligands. C₆H₄(CH₂SR_f)₂-1,3 and C₆H₂(CH₂SR_f)₄-1,2,4,5. X-ray structure of C₆H₄(CH₂SC₆F₅)₂-1,3, *Synthesis*, 2003, 10, 1565-1568.

R. B. BEDFORD, S. M. Draper, P. N. Scully and S. L. Welch, Palladium bis(phosphinite) 'PCP'-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction, *New J. Chem.*, 2000, 24, 745-747.

D. E. BERGBREITER, P. L. Osburn, and Y. Liu, Tridentate SCS Palladium(II) Complexes: new, Highly Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9531-9538.

D. E. BERGBREITER, P. L. Osburn, A. Wilson and E. M. Sink, Palladium-Catalyzed C-C Coupling under Thermomorphic Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 9058-9064.

R. A. BEGUM, D. Powell and K. Bowman-James, Thioamide Pincer Ligands with Charge Versatility, *Inorganic Commun.*, 2006, 45, 964-966.

B. R. CAMERON, S. J. Loeb and G. P. A. Yap, Calixarene Metalloreceptors. Synthesis and Molecular Recognition Properties of Upper-Rim Functionalized Calix[4]arenes containing an Organopalladium Binding Site, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5498-5504.

R. CERVANTES, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio and H. Torrens, Palladium(II) Compounds with Fluorinated Pincer-type (SCS) Ligands. X-ray Structures of C₆H₃-1,3-(CH₂SC₆H₄F-4)₂ and [PdCl(SCS-Rf)] (Rf=C₆H₄F-2, C₆H₄F-3, C₆H₄F-4, C₆H₄(CF₃)-2 and (C₆H₄(CF₃)-4), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 5, 1076-1083.

P. A. CHASE, M. Gagliardo, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink and G. van Koten, Electron-Poor Pentafluorophenyl-Substituted PCP-Palladium Pincer Complexes, *Organometallics*, 2005, 24, 2016-2019.

D. CRUZ-GARRITZ, J. A. Chamizo, M. Cruz and H. Torrens, Electronegatividad grupal de tioéteres, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1989, 33, p. 18-23.

D. P. CURRAN, K. Fischer, G. Moura-Letts, A Soluble Fluorous Palladium Complex that Promotes Heck Reactions and can be Recovered and Reused, *Synlett*, 2004, 8, 1379-1382.

E. DÍEZ-BARRA, J. Guerra, I. López-Solera, S. Merino, J. Rodríguez-López, P. Sánchez-Verdú, J. Tejada, Novel Chiral and Achiral NCN Pincer Complexes Based on 1,3-Bis(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene, *Organometallics*, 2003, 22, 541.

H. P. DIJKSTRA, M. D. Meijer, J. Patel, R. Kreiter, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, A. J. Canty and G. van Koten, Design and Performance of Rigid Nanosize Multimetallic Cartwheel Pincer Compounds as Lewis-Acid Catalysts, *Organometallics*, 2001, 20, 3159-3168.

H. P. DIJKSTRA, N. Ronde, G. P. M. van Klink, D. Vogt, and G. van Koten, Application of a Homogeneous Dodecakis(NCN-PdII) Catalyst in a Nanofiltration Membrane Reactor under Continuous Reaction Conditions, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, 345, 364-369.

J. DUPONT, C. S. Consorti and J. Spencer, The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts, *Che. Rev.*, 2005, 105, 2527-2571.

D. R. EVANS, M. Huang, W. M. Seiganish, J. C. Fettinger and T. L. Williams, Synthesis, Structures and Solution Behavior of Bis(sulfoxide)-Pincer Complexes of Palladium (II), *Organometallics*, 2002, 21, 893-900.

D. R. EVANS, M. Huang, W. M. Seiganish, E. W. Chege, Y. Lam, J. C. Fettinger and T. L. Williams, Cyclometalated Products of [(COE)₂RhCl]₂ and 1,3-(RSCH₂)₂C₆H₄ (R) / Bu, iPr) Are Dimeric. Synthesis, Molecular Structures, and Solution Dynamics of [μ-CIRh(H)(RSCH₂)₂C₆H_{3-2,6}]₂, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 2633-2641.

A. FRIGGERI, H. van Manen, T. Auletta, X. Li, S. Zapotoczny, H. Schönherr, G. J. Vancso, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt, Chemistry on Surface-Confined Molecules: An Approach to Anchor Isolated Functional Units to Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6388-6395.

A. S. GRUBER, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro and J. Dupont, Sulfur-Containing Palladacycles as Catalyst Precursors for the Heck Reaction, *Organic Letters*, 2000, 2, 1287-1290.

J. R. HALL, S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu and G. P. A. Yap, Supramolecular Arrays of 4,7-phenanthroline Complexes: Self-Assembly of Molecular Pd₆ Hexagons, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 121-123.

G. S. HANAN, J. E. Kickham and S. J. Loeb, Metalation of the Crown Thioether Ligand 2,6,10-Trithia[11]-m-cyclophane (TT[11]MC). Synthesis, Structure and Reactivity of [Pt(TT[11]MC)][BF₄] and Structures of [Pt(PPh₂Me)(TT[11]MC)][BF₄] and PtI₂(TT[11]MC)][BF₄], *Organometallics*, 1992, 11, 3063-3068.

HARRIS, Daniel, *Análisis Auímico Cuantitativo*, 2da. Edición, Reverté, España, 2001.

R. P. HUGHES, A. Williamson, C. D. Incarvito and A. L. Rheingold, Synthesis and Molecular Structure of a Perfluoroalkyl Complex of Platinum Containing a PCP Pincer Ligand, *Organometallics*, 2001, 20, 4741-4744.

T. Kanbara and T. Yamamoto, Synthesis, molecular structure, and photoluminescence properties of palladium and platinum complexes containing phosphine sulfide-based SCS pincer ligand, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 688, 15-19.

L. A. van de KUIL, D. M. Grove, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth and G. van Kotent, New Soluble Polysiloxane Polymers Containing a Pendant Terdentate Aryldiamine Ligand Substituent Holding a Highly Catalytically Active Organometallic Nickel(II) Center, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1675-1683.

N. LUCENA, J. Casabó, L. Escriche, G. Sánchez-Castelló, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, Synthesis and Characterization of Cyclopalladated and Non-Cyclopalladated Complexes of Ligands Containing the 1,3-bis(thiomethyl)benzene Unit, *Polyhedron*, 1996, 15, 3009-3018.

H. van MANEN, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt, Convergent Synthesis of Noncovalent Metallodendrimers Containing Hydrophobic Dendrons at the Periphery, *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4643-4650.

M. D. MEIJER, B. Mulder, G. P. M. van Klink, G. van Koten, Síntesis of C⁶⁰-attached SCS pincer palladium(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 352, 247-252.

D. MORALES-MORALES, Y. Zheng, J. R. Dilworth, R. Redón, H. Torrens, Synthesis of neutral rhenium(V) complexes with fluorinated benzenethiols: the crystal and molecular structure of [ReO(C₆H₄S-2-F)₃(PPh₃)], *Inorganica Chimica Acta*, 2001, 314, 37-41.

NAKANISHI, Koji, *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo company Limited, Japón, Enero, 1964.

I. OMAE, Intramolecular five-membered ring compounds and their applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 995-1023.

J. M. POLLINO and M. Weck, Tandem Catalysis and Self-Assembly: A One-Pot Approach to Functionalized Polymers, *Organic Letters*, 2002, 4, 753-756.

M. Q. SLAGT, S. E. Stiriba, R. J. M. Gebbink, H. Kautz, H. Frey and G. van Koten, Encapsulation of Hydrophilic Pincer-Platinum(II) Complexes in Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerol Nanocapsules, *Macromolecules*, 2002, 35, 5734-5737.

P. STEENWINKEL, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek and G. van Koten, Ionic 4,4'-Biphenylene-Bridged Bis-ruthenium Complexes [Ru₂(4,4'-{C₆H₂(CH₂NMe₂)₂-2,6)}₂(terpy)₂]ⁿ⁺ (n= 2 and 4) and Their Reversible Redox Interconversion: A Molecular Switch, *Organometallics* 1998, 17, 5647-5655.

Y. SUN, R. E. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, Intramolecular ion-ion interactions in zwitterionic metallocene olefin polymerization catalyst derived from "tucked-in" catalyst precursor and the highly electrophilic boranes XB(C₆F₅)₂ (X=H, C₆F₅), *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 5132-5136.

H. TORRENS, Pentefluorobenzenethioleto derivatives of platinum group metals, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 196, 331-352.

O. A. WALLNER and K. J. Szabó, Palladium Pincer Complex-Catalyzed Allylic Stannylation with Hexaalkylditin Reagents, *Org. Lett.*, 2004, 6, 1829-1831.

E. de WOLF, G. van Koten, and B. J. Deelman, Fluorous Phase Separation Techniques in Catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, 37-41.

Q. YAO, E. P. Kinney and Chong Zheng, Selenium-Ligated Palladium(II) Complexes as Highly Active Catalysts for Carbon-Carbon coupling Reactions: The Heck Reaction, *Organic Letters*, 2004, 17, 2997-2999.

K. YU, W. Sommer, J. M. Richardson, M. Weck and C. W. Jones, Evidence that SCS pincer Pd(II) complexes are only precatalysts in Heck catalysis and the implications for catalyst recovery and reuse, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, 347, 161-171.

K. YU, W. Sommer, M. Weck, C.W. Jones, Silica and polymer-tethered Pd-SCS-pincer complexes: evidence for precatalyst decomposition to form soluble catalytic species in Mizoroki-Heck chemistry, *Journal of Catalysis*, 226, (2004), 101-110.

D. ZIM, A. S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont and A. L. Monteiro, Sulfur-Containing palladacycles: Efficient Phosphine-Free Catalyst Precursors for the Suzuki Cross-Coupling Reaction at Room Temperature, *Org. Lett.*, 2000, 2, 2881-2884.