



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO CON LIGANTES  
NITROGENADOS Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

JAIME GERARDO FIERRO ARIAS



Dr. DAVID MORALES MORALES

2007



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.



## AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, por dejarme pertenecer a una de las instituciones más nobles.

AL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS, por brindarme la oportunidad de recibir la mejor preparación académica.

AL INSTITUTO DE QUÍMICA, porque entre sus muros he vivido una parte muy importante de mi vida. Así como a su personal, quien ha tenido una importante colaboración en el desarrollo del presente trabajo.

A CONACyT, por el apoyo económico otorgado.

A LOS PROYECTOS: CONACyT J41206-Q Y DGAPA-UNAM IN114605, por el financiamiento durante mi estadía en la maestría.

AL HONORABLE JURADO, por honrarme con sus consejos y su presencia.

AL LABORATORIO 3 DE INORGÁNICA, por darme compañeros(as) y amigos(as) todos gente muy valiosa y por permitirme dejar mi semilla en ellos.

A TODOS GRACIAS

---

JURADO

*Presidente*

Dra. Silvia Elena Castillo Blum  
Facultad de Química, UNAM

*Vocal*

Dr. José Francisco Delgado Reyes  
ENCB, IPN

*Secretario*

Dr. Jesús Valdés Martínez  
Instituto de Química, UNAM

*Primer Suplente*

Dr. Noé Zuñiga Villarreal  
Instituto de Química, UNAM

*Segundo Suplente*

Dr. José Alfredo Vázquez Martínez  
Facultad de Química, UNAM

*Sustentante*

*Tutor*

Q. Jaime Gerardo Fierro Arias

Dr. David Morales Morales

---

---

ESTA TESIS ESTÁ DEDICADA A TI, PORQUE HAS HECHO POSIBLE LO  
INPENSABLE Y POR ESTAR AQUÍ. CRÉELO ESTO ES SÓLO TUYO.

Este trabajo fue realizado en el  
Laboratorio 3 de Inorgánica del  
Instituto de Química de la UNAM  
bajo la asesoría del Dr. David Morales

---

<b>ÍNDICE</b>	I
<b>INTRODUCCIÓN</b>	III
<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b>	X
<b>1. ANTECEDENTES</b>	1
1.1 LIGANTES CON NITRÓGENO	2
1.1.1 QUELATO	2
1.1.2 PINZA	5
1.2 DENDRÍMEROS	9
1.2.1 DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS	9
1.2.2 SÍNTESIS Y APLICACIONES	11
1.3 TRIAZINAS	20
1.3.1 [1,3,5-TRIAZINAS]	20
1.3.2 [2,4,6-TRICLORO-1,3,5-TRIAZINA]	22
1.3.3 DENDRÍMEROS CON TRIAZINAS	24
1.4 METALODENDRÍMEROS	28
1.4.1 GENERALIDADES	28
1.4.2 APLICACIONES	31
1.5 ACOPLAMIENTOS C-C	34
1.5.1 PALADIO	34
1.5.2 HECK-MIZOKORI	36
1.5.3 SUZUKI- MIYAURA	38
<b>2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b>	39

<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	41
3.1. SÍNTESIS DEL NÚCLEO	42
3.1.1. D1	42
3.2. DENDRÍMEROS	49
3.2.1. D2	49
3.2.2. D3	62
3.2.3. D4	73
3.3. METALODENDRÍMEROS	82
3.3.1. D2-6Pd	82
3.3.2. D3-3Pd	92
3.3.3. D4-3Pd	100
3.4. DERIVADOS	110
3.4.1. DERIVADOS de D2-6Pd	110
3.4.1.1 D2-6Pd-5F	111
3.4.1.2 D2-6Pd-4F	121
3.5. CATÁLISIS	135
3.5.1. Heck	135
3.5.2. Suzuki	139
<b>4. CONCLUSIONES</b>	143
<b>5. SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	146

---

---

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día, existen en la literatura numerosos ejemplos en los que un átomo de nitrógeno de un compuesto dona su par electrónico libre al orbital vacío de un metal, formando así un enlace de coordinación y por lo tanto un compuesto llamado, *de coordinación* o *complejo*. En la actualidad continúa el interés respecto a la formación de nuevos complejos, en los que se modifican las características que presente la molécula, mediante la apropiada modificación de las propiedades del o de los ligantes.

Por otro lado, las propiedades catalíticas del paladio son ampliamente conocidas. Éste, es capaz de llevar a cabo procesos catalíticos en condiciones de reacción suaves para algunos procesos, y en otros, sólo bajo condiciones drásticas, ya sea de presión o temperatura o inclusive ambos. Siendo esto último, no óptimo para su implementación en la industria o aún en un laboratorio de investigación a pequeña escala. Para lograr que los procesos en condiciones drásticas sean llevados a cabo en condiciones más suaves y por lo tanto de manera más económica; se actúa en torno a los catalizadores y se trata de modificar sus propiedades estéricas y electrónicas, haciéndolos más eficientes.

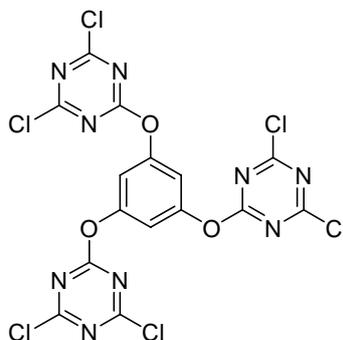
En años recientes, la búsqueda de nuevos compuestos dendriméricos, ha incrementado considerablemente la investigación respecto a la síntesis de dendrímeros. Debido a que este tipo de moléculas ofrecen diversas propiedades interesantes provenientes de los grupos que las conforman, se han utilizado en muchas áreas de la química tanto a nivel de investigación básica como industriales. Como ejemplos de estas propiedades se pueden citar el transporte de fármacos, síntesis de nuevos materiales, estabilizadores en reacciones catalíticas con metales de transición, transferencia de energía, etc. Siendo sus propiedades en catálisis lo que interesa para este proyecto.

Por todo lo anterior en el presente trabajo se han conjugado estos tres puntos, encontrando nuevos compuestos los cuales son dendriméricos, poseen nitrógeno en su estructura y presentan propiedades catalíticas debidas a la

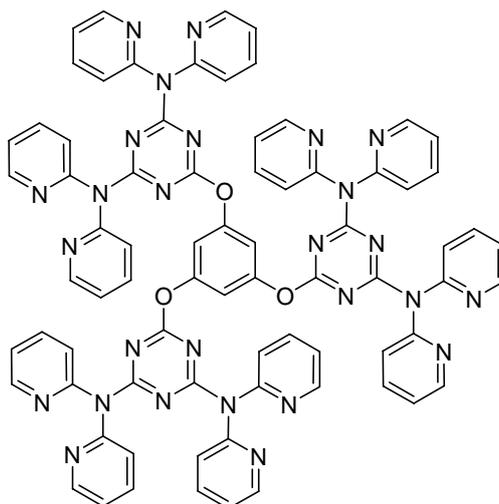
presencia de paladio. Para esto, se han sintetizado tres nuevos dendrímeros que funcionan a su vez como excelentes ligantes con metales de transición. Así pues, se describirá la síntesis y caracterización de estos dendrímeros, así como la síntesis y caracterización de los diversos complejos sintetizados con estos ligantes y materias primas de paladio, obteniendo los denominados metalodendrímeros. Además, se detallan los resultados obtenidos en las pruebas de actividad catalítica en reacciones de acoplamiento carbono-carbono Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura realizadas con los complejos derivados de Pd(II).

Los siguientes compuestos han sido sintetizados y caracterizados en este trabajo.

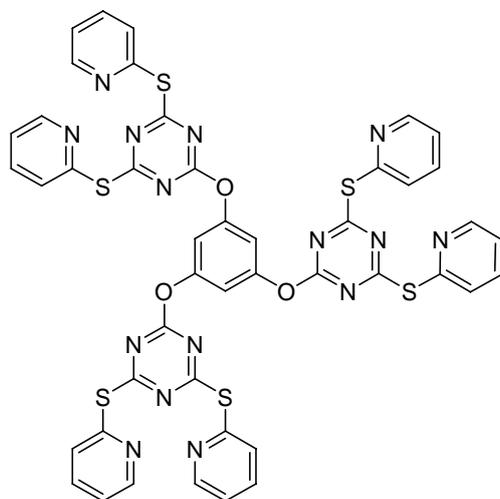
Se muestra su estructura y la nomenclatura particular dada para esta tesis:



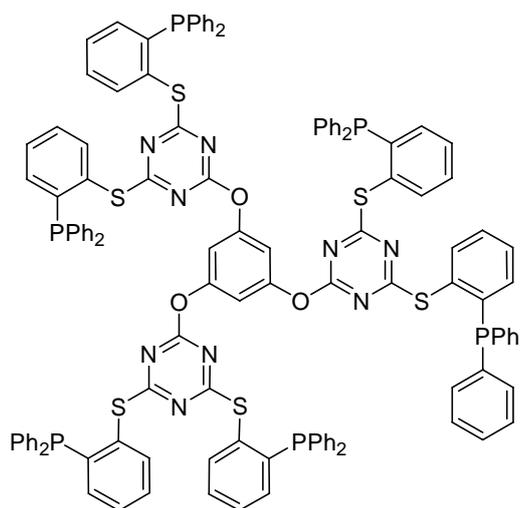
**D1**



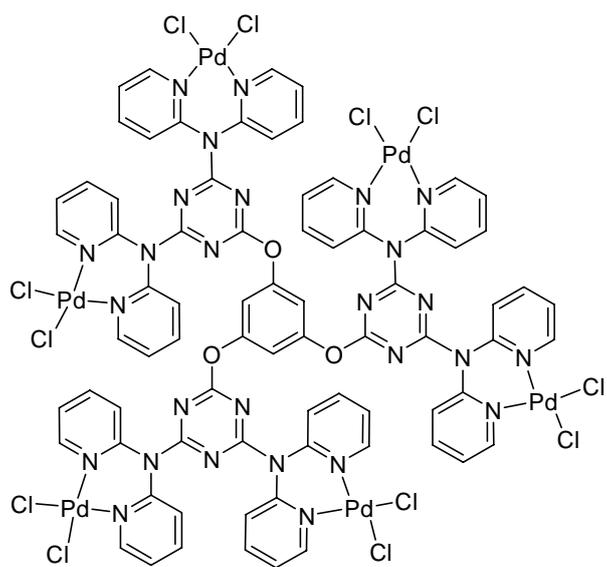
**D2**



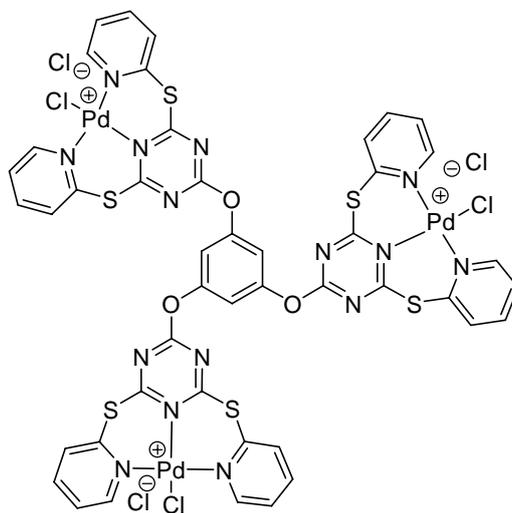
**D3**



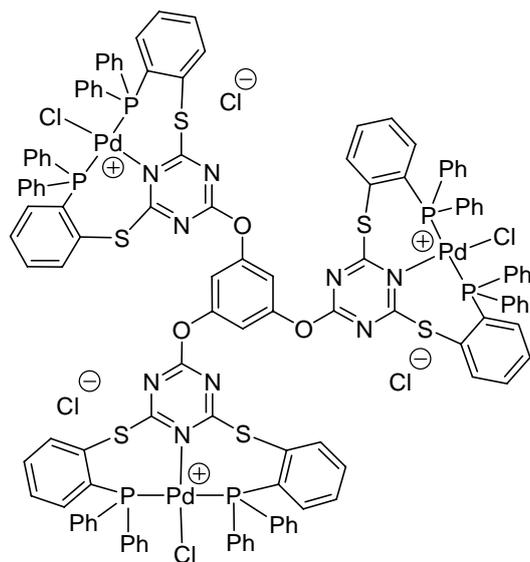
**D4**



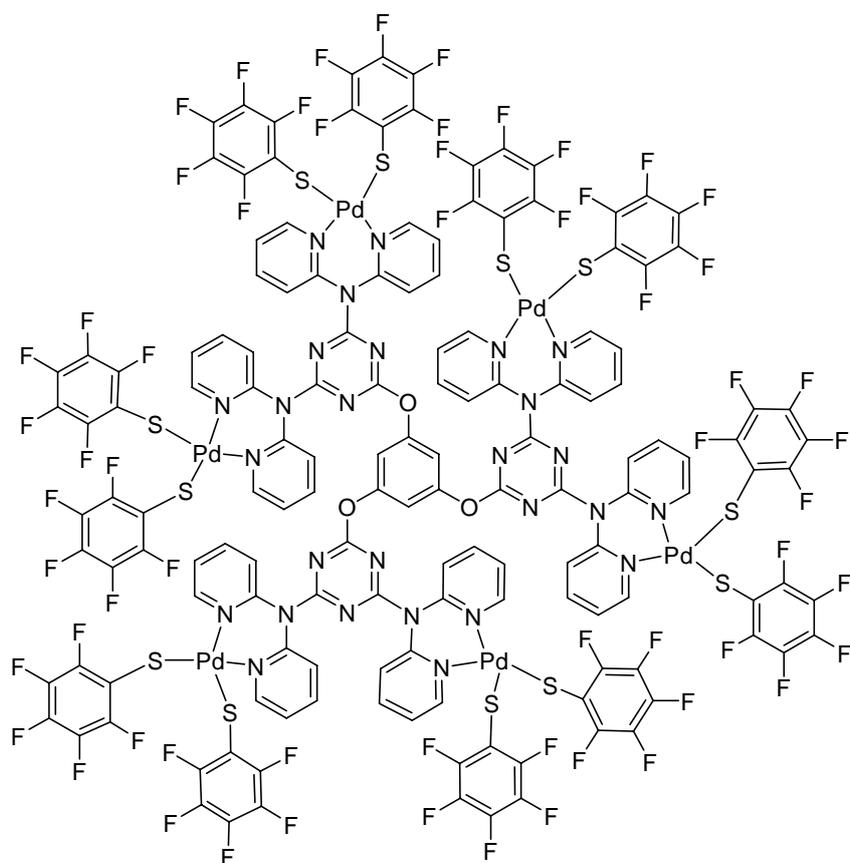
**D2-6Pd**



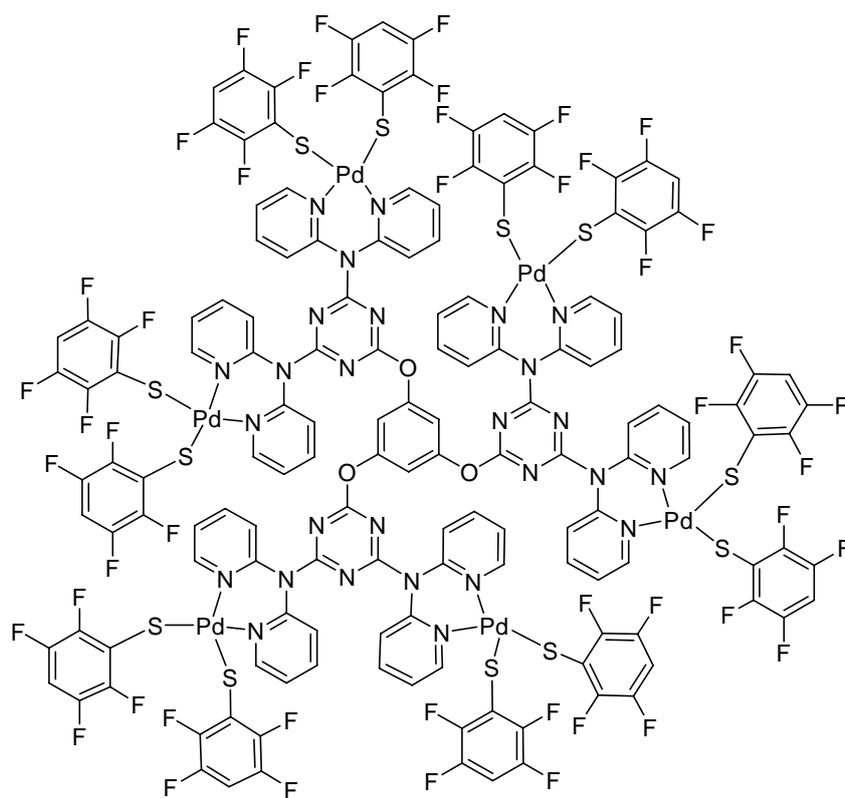
**D3-3Pd**



**D4-3Pd**



**D2-6Pd-5F**



**D2-6Pd-4F**

## RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis de tres nuevos sistemas dendriméricos de primera generación, basados en 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 1,3,5-trihidroxibenceno, con sistemas periféricos potencialmente capaces de coordinar centros metálicos, su caracterización y reactividad frente a materias primas de paladio y su posterior evaluación catalítica de estas nuevas especies en reacciones de acoplamiento C-C.

## ABSTRACT

The present thesis describes the synthesis and characterization of first generation dendrimeric systems based on 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and 1,3,5-trihydroxybenzene with peripheral potentially coordinating centers, their reactivity towards Pd(II) starting materials and further catalytic evaluation of their palladium derivatives in C-C cross coupling reactions.

<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>EM</b>	Espectrometría de Masas
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>DEPT</b>	Disminución de la distorsión por Transferencia de Polarización (por sus siglas en inglés <i>Distorsionless Enhancement by Polarization</i> )
<b>HETCOR</b>	Correlación Heteronuclear (por sus siglas en inglés <i>Heteronuclear Correlation</i> )
<b>FAB+</b>	Bombardeo de Átomos Rápidos (por sus siglas en inglés <i>Fast Atomic Bombardment</i> )
<b>ESI</b>	Ionización por Electrospray (por sus siglas en inglés <i>Electrospray Ionization</i> )
<b>IE</b>	Impacto Electrónico
<b>AE</b>	Análisis Elemental
<b>GC</b>	Cromatografía de Gases (por sus siglas en inglés <i>Gas Chromatography</i> )
<b>ppm</b>	Partes por millón
$\delta$	Desplazamiento químico
${}^nJ_{A-B}$	Constante de acoplamiento A - B = núcleos acoplados n = número de enlace entre A y B
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>cm</b>	Centímetros
<b>Hz, MHz</b>	Hertz, megahertz
$\lambda$	Longitud de onda
$\nu$	Frecuencia
<b>C-N</b>	Enlace sencillo carbono-nitrógeno
<b>C-O</b>	Enlace sencillo carbono-oxígeno
<b>C-C</b>	Enlace sencillo carbono-carbono
<b>C=N</b>	Enlace doble carbono-nitrógeno
<b>Triazina</b>	2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina

---

<b>H<sup>+</sup></b>	Protón
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón
<b>Da</b>	Dalton
<b>hr, hrs</b>	Hora, horas
<b>min</b>	Minutos
<b>g</b>	Gramos
<b>V</b>	Volts
<b>eV</b>	Electrón-volt
<b>PM</b>	Peso molecular
<b>M<sup>+</sup></b>	Ión molecular
<b>T.A.</b>	Temperatura Ambiente
<b>DMF</b>	Dimetil-formamida
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Dimetil sulfóxido deuterado
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>TMS</b>	Tetrametil silano
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido fosfórico
<b>C<sub>6</sub>F<sub>6</sub></b>	Hexafluorobenceno
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MeCN</b>	Acetonitrilo
<b>DIPEA</b>	N,N-diisopropil-etilamina
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de potasio
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Cloruro de metileno o diclorometano
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>KBr</b>	Bromuro de potasio
<b>CsI</b>	Ioduro de cesio
<b>Py</b>	Piridina
<b>n-BuLi</b>	n-butil litio
<b>PPh<sub>2</sub>Cl</b>	Cloro-difenilfosfina
<b>COD</b>	1-4-ciclooctadieno
<b>PEG</b>	Polietilenglicol
<b>T; t</b>	Temperatura; tiempo

---

# ANTECEDENTES

---

## 1.1 LIGANTES CON NITRÓGENO

### 1.1.1 QUELATO

Si bien ya se mencionó que existen una variedad muy amplia de ligantes que contienen nitrógeno como átomo donador, contabilizar todos es imposible. Por lo que se hará un breve resumen de algunos ejemplos importantes.

Entre los más conocidos son los denominados quelatos bidentados (Figura 1.1.1) que debido a que se enlazan a un mismo metal por dos distintos lados,

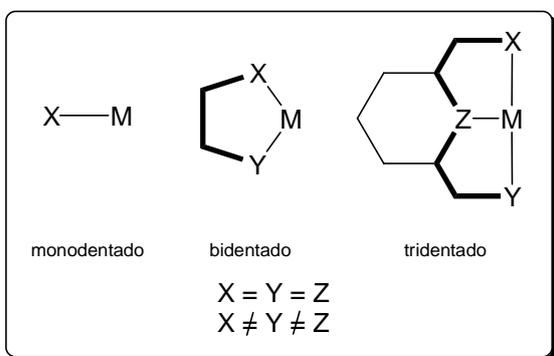


Figura 1.1.1 Ligantes monodentado, bidentado y tridentado

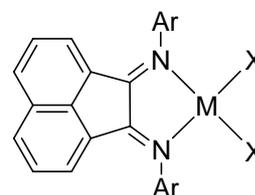
son más estables que los ligantes monodentados.

Como átomo donador, no solamente existe el nitrógeno, siendo también muy importantes el azufre, fósforo, oxígeno y otros menos utilizados como el antimonio y el selenio. Además, se puede presentar la formación del enlace de

coordinación mediante la donación electrónica de nubes  $\pi$  de los dobles enlaces hacia el metal. Sin embargo, este trabajo se enfocará a los ligantes nitrogenados.

Los ligantes quelatos se basan en que la formación de un metalociclo, generalmente los de 5 y 6 miembros son los más estables, sin embargo, se conocen ejemplos donde el número de miembros en el metalociclo puede ser mayor.<sup>1</sup>

Entre los compuestos que presentan como átomos donadores 2 nitrógenos está el compuesto sintetizado por Jutland y su grupo (Figura 1.1.2), este compuesto es utilizado como catalizador en reacciones como carbonilación de



M = Pd, Pt  
X = halógeno

Figura 1.1.2 Compuesto Quelato

<sup>1</sup> Clochard, M.; Mattmann, E.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F., *Org. Lett.* **5**, (2003), 3093.

alquenos y reacciones de acoplamiento C-C.<sup>2</sup>

Por otro lado, en 1998 fue posible obtener la estructura de rayos-X de un compuesto diacetoniil de Pt(II), unido a un ligante quelato que tiene como átomos donadores los 2 nitrógenos de la 2,2'-dipiridina (Figura 1.1.3).<sup>3</sup> Este fue el primer compuesto en su tipo y por ende la primera estructura de rayos X de su clase. Ya que hasta ese momento sólo se disponía de compuestos con metales de otros grupos, tales como Mn, Co, Au, Hg y Ta. Otro ejemplo de un ligante con átomos de nitrógeno como donadores, es la propia 2,2'-dipiridilamina, la cual es capaz de coordinarse con diversos metales de transición<sup>4</sup> (Esquema 1.1.1), formando compuestos lo suficientemente estables como para poder ser cristalizados y por lo tanto analizados, en algunos casos, por la técnica de difracción de rayos-X.

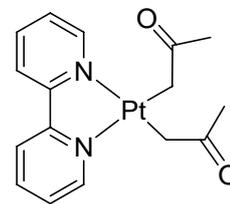
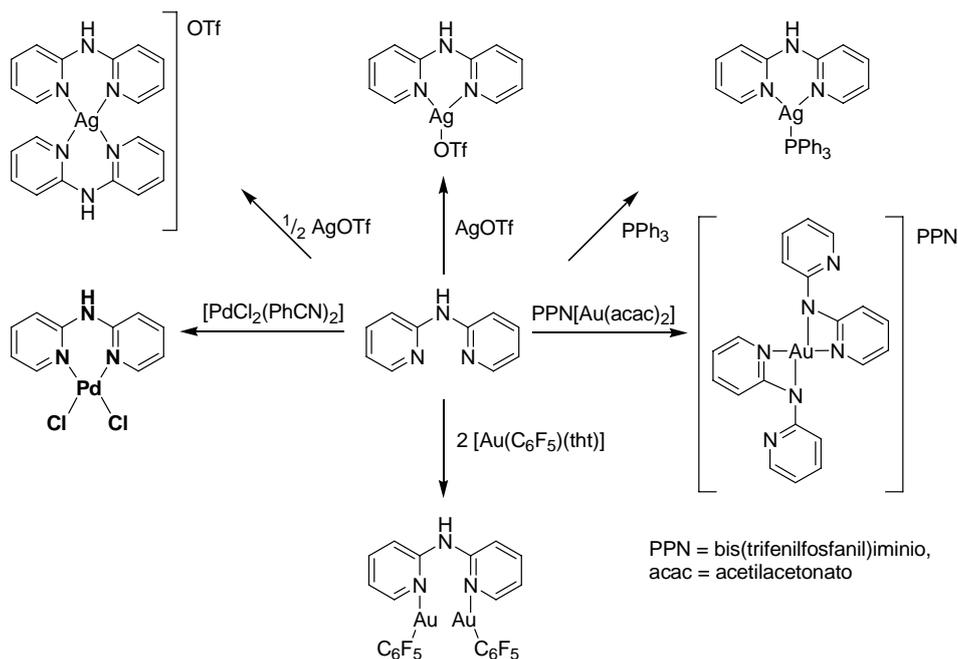


Figura 1.1.3 Primer compuesto diacetoniil Platino II.



Esquema 1.1.1 Coordinación de la 2,2'-dipiridilamina con metales de transición.

Además, los derivados de este ligante con aluminio y zinc son capaces de emitir luz azul. Esto es debido, a la presencia del ligante quelato 2,2'-

<sup>2</sup> van Asselt, R.; Elsevier, C. J.; Amatore, C.; Jutand, A., *Organometallics*, **16**, (1997), 317.

<sup>3</sup> Vicente, J.; Abad, J. A.; Chicote, M.-T.; Abrisqueta, M.-D.; Lorca, J.-A.; Ramirez de Arellano, M. C., *Organometallics*, **17**, (1998), 1564.

<sup>4</sup> Burgos, M.; Crespo, O.; Gimeno, M.; Jones, G.; Laguna, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 2170.

dipiridilamina, el cual provoca un cambio de emisión, del ultravioleta hacia el azul, debido a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  que presenta después de su coordinación al metal. No obstante, la poca estabilidad térmica de estos complejos hace que su aplicación sea poco práctica como electroluminiscente,<sup>4</sup> sin embargo, el estudio de compuestos polinucleares continúa en desarrollo para su posible aplicación.

Existen también los denominados ligantes híbridos, los cuales poseen diferentes átomos donadores. ( $X \neq Y$ , Figura 1.1.1), existiendo casos en donde

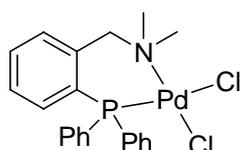


Figura 1.1.5 Ligante híbrido N-P.

estos átomos están representados de forma clásica por N, S, P, etc. (Figura 1.1.5), sin embargo, el átomo de carbono también puede fungir como átomo donador dentro de un metalociclo (Figura 1.1.6).

Lo interesante de este tipo de compuesto híbridos,<sup>5</sup> es que pueden presentar propiedades hemilábiles<sup>6</sup> con lo que presentan diferencias. Por ejemplo, en un proceso catalítico, ésta propiedad les brinda la posibilidad de descoordinarse por un lado, mientras el otro permanece enlazado firmemente al metal, permitiendo la entrada de sustratos hacia el centro metálico. Esto por supuesto dependerá del metal al que se encuentre coordinado, de los átomos donadores que conformen al ligante híbrido, de las condiciones de reacción en las que se evalúen estos compuestos y de los parámetros evaluados, ya sea, sustratos, disolvente, temperatura, tiempo, etc.

La mayoría de estos metalociclos cuentan con la presencia de carbono, sin embargo, si el carbono está directamente unido al metal,<sup>7</sup> se habla entonces de un compuesto organometálico.<sup>2,6</sup> En general, este enlace provee a la molécula de una mayor estabilidad, ya que se tiene un enlace  $\sigma$  C-M y es importante resaltar que este tipo de compuestos son estables en condiciones catalíticas y en atmósfera con oxígeno.

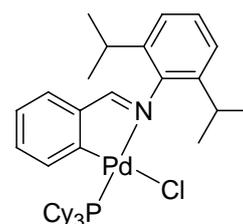


Figura 1.1.6 Ligante híbrido C-N

<sup>5</sup> Fierro-Arias, J.; Redón, R.; García, A.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R.; Morales-Morales, D., *J. Mol. Cat. A Chem.*, **233**, (2005), 17.

<sup>6</sup> Braunstein, P.; Naud, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, (2001), 680.

<sup>7</sup> Chen, C.L.; Liu, Y.H.; Peng, S.M.; Liu, S.T. *Organometallics*, **24**, (2005), 1075.

### 1.1.2 PINZA

Como se mencionó, existen ligantes potencialmente tridentados, los cuales se enlazan a un metal por tres sitios diferentes. Sin embargo, para que un compuesto pueda ser denominado compuesto tipo pinza (siendo más conocidos por su nombre en inglés “*pincer*”), en este compuesto, el ligante debe estar coordinado de una forma tridentada, como se observa en la Figura 1.1.1. La estructura básica de un compuesto tipo pinza tiene como base un anillo (generalmente se encuentran reportados anillos aromáticos) 1,3-disustituido. El empleo del anillo aromático le proporciona la rigidez que otros compuestos tridentados no poseen, además de presentar

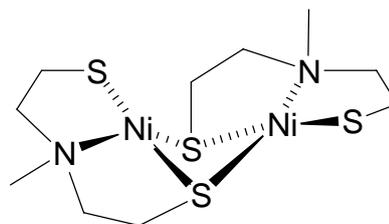


Figura 1.1.7 Compuesto tridentado

entonces un enlace  $C-H$   $sp^2$  de fácil activación para lograr el tercer sitio de coordinación  $C-M$ .<sup>8</sup> A pesar de esto, especies como la representada en la Figura 1.1.7 poseen ciertas propiedades que son empleadas en química bioinorgánica

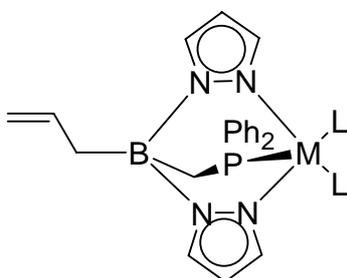


Figura 1.1.8 Ligante escorpionato

para el estudio de mecanismos redox a través de la protonación y desprotonación de uno de los átomos de azufre.<sup>9</sup> Como otro ejemplo de ligantes tridentados, están los llamados ligantes *escorpionatos*<sup>10</sup> (Figura 1.1.8), los cuales deben su nombre a su peculiar forma de coordinación.

En las últimas dos décadas la síntesis y empleo de compuestos tipo pinza se ha incrementado debido a la estabilidad térmica que pueden brindar a los metales a los que se coordinan. Entre los compuestos de este género, sintetizados mayoritariamente, se encuentran los que forman compuestos organometálicos mediante la activación del enlace  $C-H$  del anillo aromático. Debido a las múltiples investigaciones

<sup>8</sup> The Chemistry of Pincer Compounds; Elsevier, Ed. Morales-Morales, D. and Craig, M. Jensen; Amsterdam, 2007

<sup>9</sup> Allan, C., Davidson, G.; Choudhury, S.; Gu, Z.; Bose, K.; Day, R.; Maroney, M., *Inorg. Chem.* **37**, (1998), 4166.

<sup>10</sup> Casado, M. A.; Hack, V.; Camerano, J. A.; Ciriano, M. A.; Tejel, C.; Oro, L. A. *Inorganic Chemistry*, **44**, (2005), 9122.

sobre este tipo de compuestos, se cree que su estabilidad radica en la existencia del enlace  $\sigma$  C-M, con lo que se evita la separación del metal y el ligante; y por lo tanto, su potencial descomposición. Mientras que, los átomos donadores que cierran la pinza y sus sustituyentes, sirven de moduladores de sus propiedades tanto estéricas como electrónicas y entre las cuales se pueden incluir otras propiedades como quiralidad.<sup>11</sup>

Un ejemplo de los primeros compuestos pinza que han sido muy importantes para el desarrollo de esta química, fueron diseñados por Milstein y colaboradores, quien fue el primero en emplear estos compuestos en la reacción

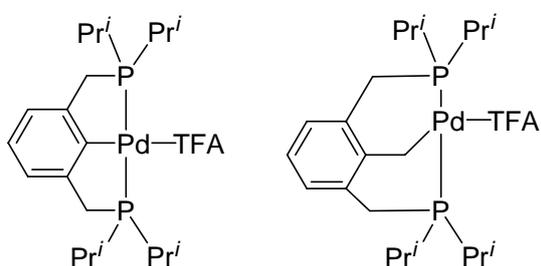


Figura 1.1.9 Compuestos tipo pinza con Pd

de Heck.<sup>12</sup> Milstein encontró que aún a altas temperaturas estas especies (Figura 1.1.9) seguían siendo activas y sin descomposición apreciable por largos periodos de tiempo (300 hrs).

Cuando en los compuestos pinza se utiliza azufre en lugar de fósforo como átomo donador, las características y propiedades de éstos cambian drásticamente.<sup>13</sup> En

general estos derivados resultan fáciles de funcionalizar y así poder conectar cadenas en el anillo aromático que se pueden anclar en

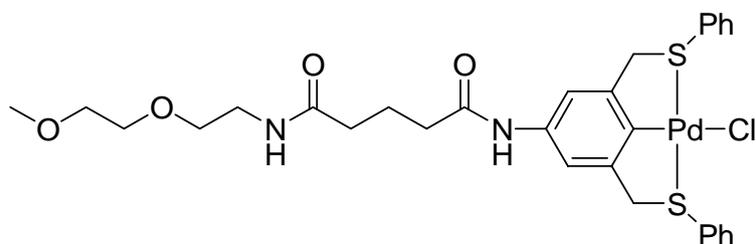


Figura 1.1.10 Compuesto pinza con átomos de azufre como donadores

soportes de polietilenglicol (Figura 1.1.10); con lo que se obtienen compuestos estables y separables fácilmente del medio de reacción, permitiendo la recuperación del catalizador para su uso posterior, propiedad que es muy apreciada y a veces poco encontrada en catálisis.

<sup>11</sup> Morales-Morales, D., *Rev. Soc. Quím. Méx.* **48**, (2004), 338.

<sup>12</sup> Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997), 11687.

<sup>13</sup> Arroyo, M.; Cervantes, R.; Gómez-Benítez, V.; López, P.; Toscano, R.; Morales-Morales, D.; Torrens, H. *Synthesis-Stuttgart.* (2003), 1565.

Existe una variedad muy grande de compuestos pinza con diferentes metales. La mayor aplicación de estas especies se centra en los procesos catalíticos. De manera particular, en reacciones de deshidrogenación de alcanos se utilizan compuestos con iridio, en donde las condiciones de reacción pueden ser drásticas (temperaturas superiores a 250 °C) y sin embargo, estos compuestos permanecen activos por largos periodos de reacción sin descomposición apreciable. En este caso en particular, la rigidez provista por el antraceno (Figura 1.1.11) es mayor a la que proveen los metilenos vistos en los compuestos anteriores.

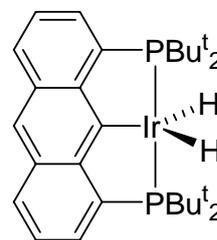


Figura 1.1.11 Compuesto pinza con iridio

Entre los procesos catalíticos en donde estos compuestos tipo pinza se han empleado obteniendo buenos resultados, además de haber contribuido de manera importante en su desarrollo, están los procesos de acoplamiento carbono-carbono, donde la presencia de paladio es una constante; las reacciones de transferencia de hidrógeno (Figura 1.1.12) donde el metal central es el rutenio;<sup>14</sup> condensaciones aldólicas, con átomos de platino, en donde se pueden obtener productos enantioméricamente puros como las oxazolinas, con el uso de ligantes quirales (Figura 1.1.12).

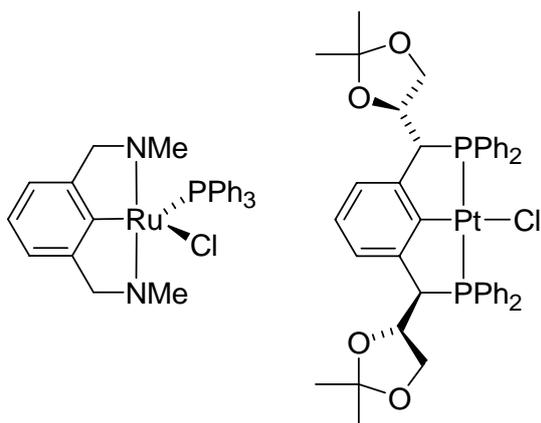


Figura 1.1.12 Compuestos pinza de rutenio y platino

Sin embargo, existen compuestos tipo pinza que no involucran una activación de enlace *C-H* y por lo tanto no se da la formación del enlace  $\sigma$  *C-M*. Por lo que en estos casos se tienen 3 átomos donadores como el de la Figura 1.1.13. Este caso en particular, fue obtenido en el grupo de Morales-Morales,<sup>15</sup>

<sup>14</sup> Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Gladiali, S.; van Koten, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, (2000), 743.

<sup>15</sup> Galicia, O., Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de ligantes tipo pinza derivados del 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina. Lic. Tesis, UNAM, México, 2006.

donde se tiene un compuesto tipo pinza derivado del ácido cianúrico con 3 átomos de nitrógeno enlazados al paladio, generando una especie catiónica, aunque en la imagen se omite el contraión para simplificar, que es un átomo de cloro.

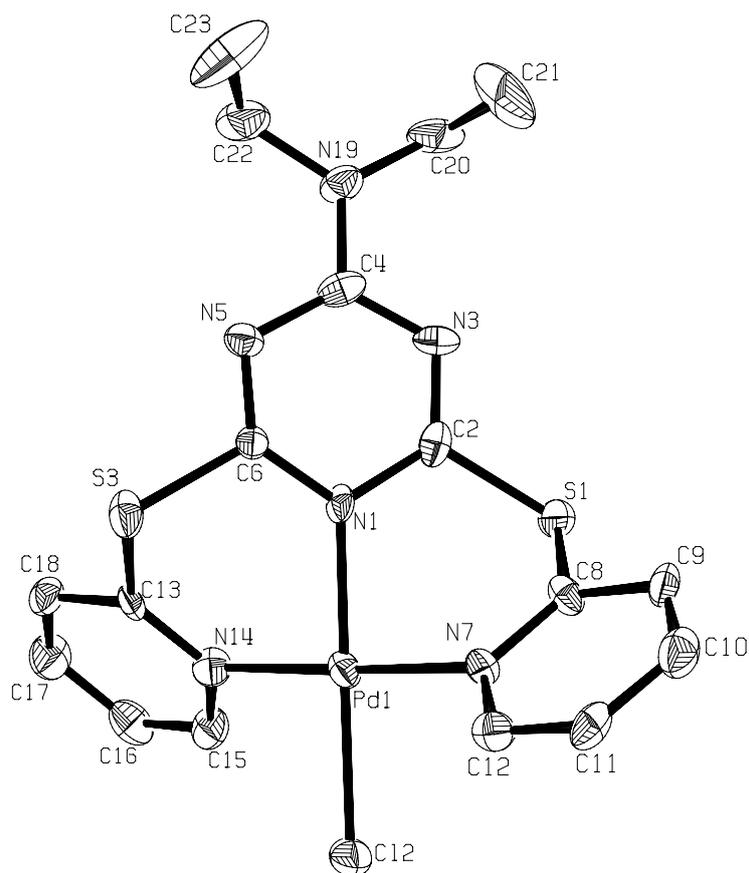


Figura 1.1.13 Cation tipo pinza con 3 átomos de nitrógeno, cuya fórmula condensada es:  $[C_{17}H_{18}N_6S_2PdCl]^+$ .

## 1.2 DENDRÍMEROS

### 1.2.1 DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS

Etimológicamente, el nombre de *dendrúmero* se deriva del griego “*dendrón*”, que significa árbol y el sufijo “*mer*” que significa segmento.

En términos un poco más químicos, un dendrúmero puede ser definido como una macromolécula con diseño en tres dimensiones a partir de monómeros, constituido por varias capas; en donde estas capas son añadidas paso a paso, para ser controlado su crecimiento y su forma en el espacio. Estas capas suelen ser llamadas generaciones o número de generación, por lo que a mayor número de capas mayor número en la generación del dendrúmero. Ya que se forman a partir de monómeros, estas generaciones pueden ser iguales a la anterior o totalmente diferentes. Así estos compuestos no sólo pueden hacerse crecer indefinidamente, sino que también pueden variarse las capas de muchas maneras.

Las partes o parámetros a considerar, que conforman generalmente a los dendrúmeros son: el núcleo, también denominado centro o *core* en inglés, que es

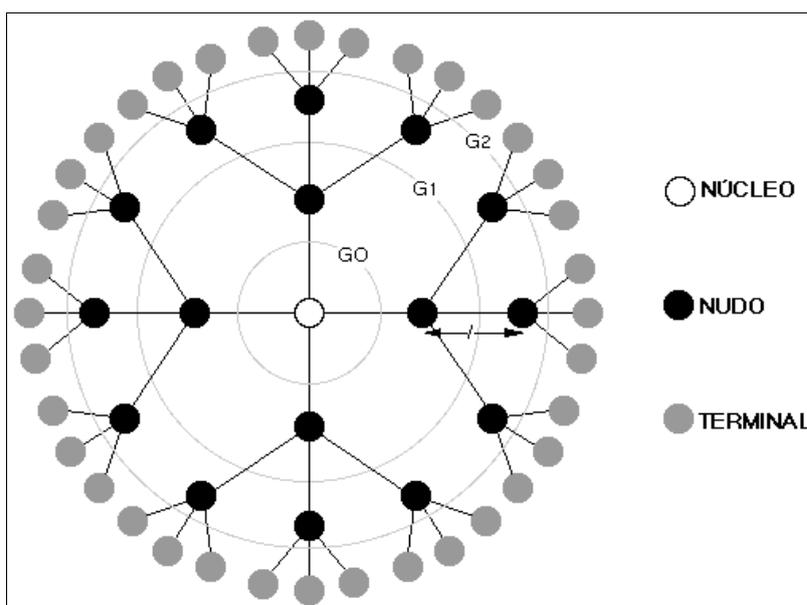


Figura 1.2.1 Partes de un dendrúmero

del cual surgirá todo el dendrúmero, por lo que deberá tener varios sitios de reacción, para poder ramificarse. Los nudos, que son las moléculas o monómeros que se van adicionando para hacer crecer el dendrúmero y es el

sitio donde nacen las nuevas ramas o generaciones. Las generaciones

comúnmente se denominan con la letra G y el número de la generación como subíndice (Figura 1.2.1).<sup>16</sup> La longitud y naturaleza de éstas son definitivas para la forma y propiedades del compuesto, ya sean cadenas alquílicas, arílicas, si poseen heteroátomos o hasta metales en su estructura. De igual manera, las terminaciones, que le confieren propiedades importantes como la solubilidad dependiendo de la naturaleza de estos grupos finales.

Estos parámetros están relacionados entre sí en el sentido que ramas demasiado cortas o un excesivo número de ramificaciones en cada nudo puede llevar a una congestión de la superficie que impida el posterior crecimiento de todas las ramas. El método de síntesis de los dendrímeros permite un alto control de las ramas y la obtención de materiales monodispersos, es decir, con todas las moléculas de exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones. Si los parámetros mencionados no son controlados se puede llegar a compuestos que no sean monodispersos.

Recientemente, los dendrímeros han llamado la atención por sus bien definidas estructuras a escalas nanométricas. La determinación de las propiedades y la relación con su arquitectura, es algo factible, a diferencia de los polímeros convencionales, con los que esto es muy difícil llevar a cabo y a veces imposible.<sup>17</sup> La química de dendrímeros ha sido considerada por mucho tiempo, parte de la química de polímeros, no obstante, algunos de los primeros experimentos sugieren que los dendrímeros tienen significativas ventajas sobre los polímeros existentes, por ejemplo, en electrónica. Los dendrímeros tienden a ser muy flexibles en su estructura, generando cavidades o sitios activos en su interior, que son capaces de albergar a otras moléculas.<sup>18</sup>

Investigaciones recientes sugieren que los dendrímeros pueden usarse para crear nuevos materiales de un menor costo económico, con un uso potencial en el desarrollo de partes electrónicas.<sup>19</sup>

---

<sup>16</sup> <http://www2.uah.es/inorg/metalodendrimeros/dendrimeros.htm>

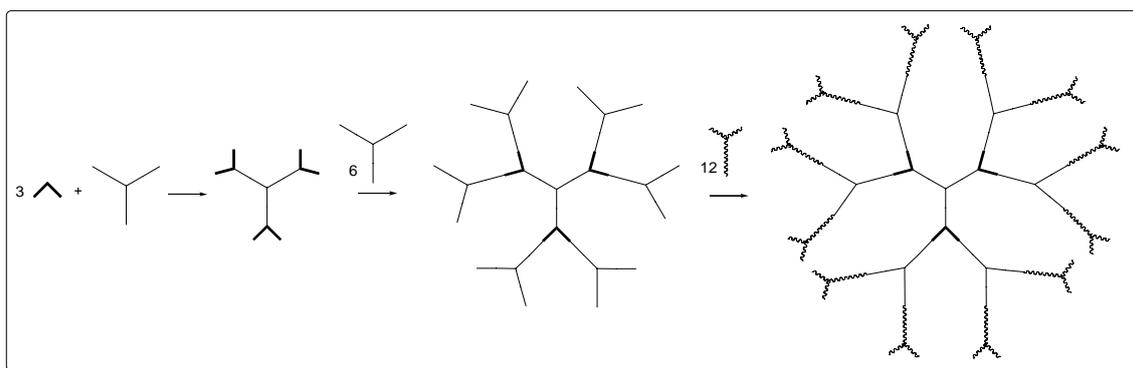
<sup>17</sup> Takagi, K.; Hattori, T.; Kunisada, H.; Yukl, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, (2000), 4385.

<sup>18</sup> Hamilton, A., *Nature*, **418**, (2002), 375.

<sup>19</sup> Pang, J.; Tao, Y.; Freiberg, S.; Yang, P.; D'Iorio, M.; Wang, S. *J. Mater. Chem.*, **12**, (2002), 206.

### 1.2.2 SÍNTESIS Y APLICACIONES

Para la obtención de dendrímeros existen dos tipos de síntesis, la denominada divergente (Esquema 1.2.1) y la convergente (Esquema 1.2.2). Mediante cualquiera de estos métodos es teóricamente posible llegar a un mismo producto.<sup>17</sup> El método divergente consiste en ir añadiendo en cada capa un monómero, de este modo por cada paso en la síntesis, se produce una generación hasta llegar a la capa más externa.



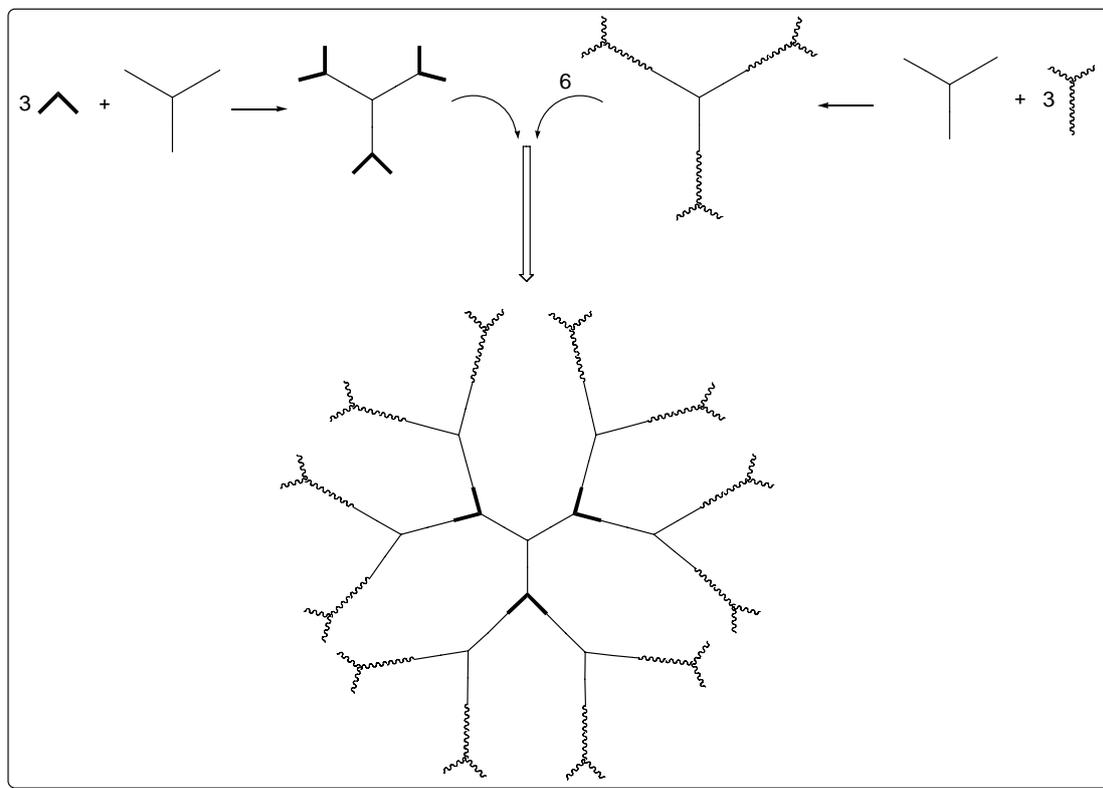
Esquema 1.2.1 Síntesis de un dendrímero por el método divergente

En el método convergente se pueden diseñar varias capas de forma separada, para después proceder a la unión de éstas en un solo paso o inclusive llegando a la unión del núcleo a las capas como último paso. El método a utilizar dependerá de las condiciones de reacción y sobre todo de los reactivos empleados. Características tales como impedimento estérico serán determinantes para decidir seguir entre el camino divergente o el convergente.

La forma tridimensional que poseen los dendrímeros proviene de la conformación otorgada por sus grupos internos y periféricos, provocando diversidad en sus propiedades físicas y químicas. Hacia la cuarta generación de ramificaciones comienzan a ser esféricas y a adquirir una estructura tridimensional más precisa. Ya en la quinta generación son estructuras altamente esféricas.

Existe una enorme diversidad de dendrímeros sintetizados por ambos métodos mencionados. A pesar de que son los dos métodos descritos los utilizados para la construcción de estas moléculas, las reacciones empleadas

para la síntesis abarcan una amplia gama que van desde reacciones de sustitución nucleofílica y condensación, hasta las mediadas por metales. Sin tratar de hacer una lista extensiva de los tipos de dendrímeros sintetizados, se mencionarán algunos ejemplos representativos.



Esquema 1.2.2 Síntesis de un dendrímero por el método convergente

Se han sintetizado moléculas dendriméricas que contienen silicio y son de gran importancia debido a que se suelen producir especies robustas y estables.

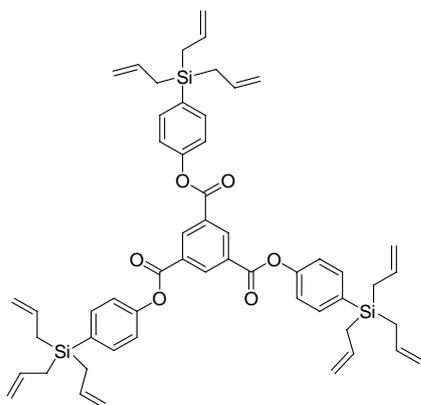


Figura 1.2.2 [1,3,5-tris{4-(trialilsilil)-fenil-éster}benceno]

El grupo de van Koten puede considerarse como uno de los principales y pioneros en la química de frontera de dendrímeros, sintetizando moléculas carbo-sililadas polifuncionales (Figura 1.2.2). Con este tipo de moléculas se pueden incrementar las generaciones de los dendrímeros de forma relativamente fácil ya que se parte de moléculas polifuncionales. Por esto mismo,

para sintetizar el compuesto de la figura anterior, se llevan a cabo reacciones de protección y desprotección con grupos voluminosos como  $(t\text{-Bu})\text{Me}_2\text{Si-}$ . Los pasos en la síntesis de este tipo de compuestos requieren el empleo de diversos reactivos como  $n\text{-BuLi}$  y  $\text{ClSi}(\text{alilo})_3$  en algunos pasos, por lo que es indispensable llevar a cabo las reacciones en atmósfera inerte. El dendrímico de la Figura 1.2.2 presenta 9 grupos alilo, los cuales pueden ser utilizados para el crecimiento del dendrímico. Este compuesto es inicialmente un aceite del cual obtuvieron cristales a través de un proceso de evaporación lenta del disolvente durante varios meses, para su posterior análisis por difracción de rayos-X.<sup>20</sup>

Otro ejemplo que involucra la presencia del enlace  $\text{C-Si}$  es la construcción de dendrímicos tipo estrella, con oligómeros de tiofeno en su estructura.<sup>21</sup> Estas moléculas presentan estabilidad en condiciones ambientales por la presencia de los grupos tiofeno, también presentan propiedades de estabilización de cargas, además de presentar baja viscosidad y solubilidad. Los oligo-tiofenos son utilizados por estas propiedades en el desarrollo de capas ultra delgadas para su aplicación en electrónica, no obstante la forma de conseguir esto, es mediante la sublimación de estos compuestos, método que no es muy efectivo sobre todo a escala industrial. Sin embargo, si este tipo de compuestos son parte de un dendrímico (Figura 1.2.3) las propiedades para el diseño de capas ultra delgadas se mejoran notablemente. Se combinan la estabilidad de los oligómeros y la facilidad de los polímeros para ser procesados.

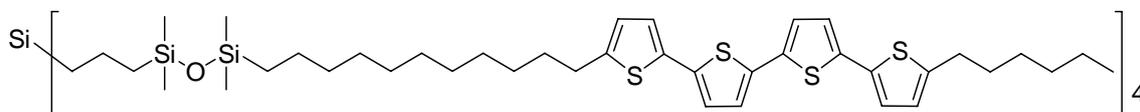


Figura 1.2.3

La síntesis completa de este compuesto (Figura 1.2.3) se describe completamente en la referencia correspondiente,<sup>20</sup> sin embargo, cabe resaltar que en el proceso se involucran reacciones de acoplamiento  $\text{C-C}$  mediadas por

<sup>20</sup> Gossage, R.; Muñoz-Martínez, E.; Frey, H.; Burgath, A.; Lutz, M.; Spek, A.; van Koten, G., *Chem. Eur. J.*, **5**, (1999), 2191

<sup>21</sup> Ponomarenko, S. A.; Tatarinova, E. A.; Muzafarov, A. M.; Kirchmeyer, S.; Brassat, L.; Mourran, A.; Moeller, M.; Setayesh, S.; de Leeuw, D., *Chem. Mater.*, **18**, (2006), 4101.

compuestos de paladio, así como acoplamientos *Si-Si* mediados por compuestos de platino.

Debido al avance que ha tenido esta área, muchos dendrímeros nuevos han sido sintetizados, aunque su comercialización ha sido lenta. A pesar de esto, hoy se pueden encontrar algunos dendrímeros diseñados con un fin específico. Sin embargo, a una escala industrial son los polímeros, debido a la facilidad en su síntesis, los que son preferidos, en especial los que tienen muchas ramificaciones debido a que poseen propiedades similares o que emulan a los dendrímeros, incluida la conformación globular otorgada por sus grupos periféricos; no obstante, este tipo de polímeros no tienen una estructura regular como los dendrímeros, aunque se utilizan en recubrimientos y para prevenir la hidratación de gases.<sup>22</sup> Contrario a esta tendencia, en otro tipo de aplicaciones a menor escala como en la biomedicina, el progreso de los dendrímeros continúa en desarrollo, ya que debido a sus características únicas se pretende su uso directamente en humanos. Esto es porque su toxicidad y biocompatibilidad se puede controlar desde la síntesis, mediante la elección adecuada de los grupos terminales o periféricos.<sup>23</sup>

La compañía Starpharma® ha usado un dendrímero como sustancia activa de su producto VivaGel®, el cual es un antimicrobiano vaginal para la prevención del VIH. Su dendrímero posee 32 grupos disulfonato-naftaleno en la periferia, con lo que se pretende la unión de estos grupos a los receptores del virus, bloqueando la entrada del virus a las células. Este producto está en fase II en humanos y se espera que esté en el mercado en el año 2008.<sup>24</sup>

Es importante considerar la solubilidad de estos compuestos, otorgada principalmente por sus grupos periféricos. Su estabilidad y en la mayoría de los casos su bajo costo sintético los hacen altamente atractivos.

Los dendrímeros constituidos por amidas arílicas, teniendo como base el ácido (5-amino) isoftálico (Figura 1.2.4), son de los primeros dendrímeros

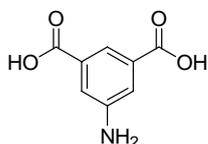
---

<sup>22</sup> Froehling, P., *J. Polym. Sci. A*, **42**, (2004), 3110.

<sup>23</sup> Helms, B.; Meijer, E. W., *Science*, **313**, (2006), 929.

<sup>24</sup> Jiang, Y.; Emau, P.; Cairns, J.; Flanary, L.; Morton, W.; McCarthy, T.; Tsai, C., *AIDS Res. Hum. Retroviruses* **21**, (2005), 207

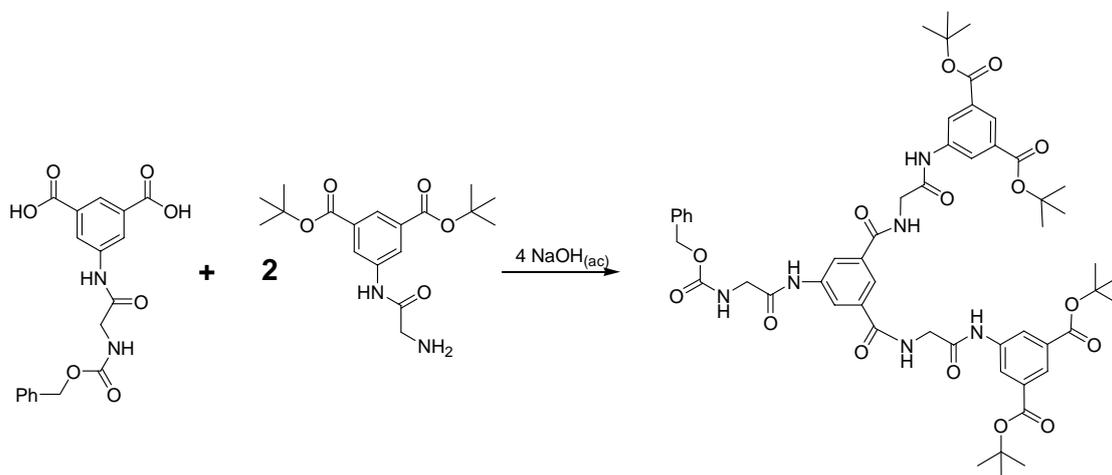
macromoleculares sintetizados,<sup>25</sup> sin embargo, su caracterización es bastante difícil, por lo que respecto a sus aplicaciones se debe investigar mucho más. Algunas de las características que exhiben es la posibilidad de encapsular a



**Figura 1.2.4** ácido (5-amino) isoftálico

otros compuestos, debido a esta propiedad se utilizan en biomedicina como trazadores de imagen.<sup>26</sup> Este tipo de dendrímeros a pesar de poseer grupos de ácidos carboxílicos terminales no presentan una buena solubilidad, debido a que su estructura no permite una libre rotación y a la baja nucleofilia del grupo amino. Debido a esto el grupo de S. Vinogradov<sup>27</sup> ha funcionalizado este tipo de moléculas para lograr una mayor reactividad así como mayor flexibilidad. Mediante una síntesis convergente y la formación de enlaces alquilo-arilo han hecho posible el desarrollo de dendrímeros de bajo costo, con una amplia gama de aplicaciones dada la fácil modificación de sus grupos internos y externos.

Mediante la combinación de dos moléculas (monómeros) en relación 1:2 y una reacción ácido-base (Esquema 1.2.3) ha sido posible llevar a cabo la síntesis de un dendrímero de primera generación.



**Esquema 1.1.3** Síntesis del dendrímero de primera generación con base en amidas arílicas.

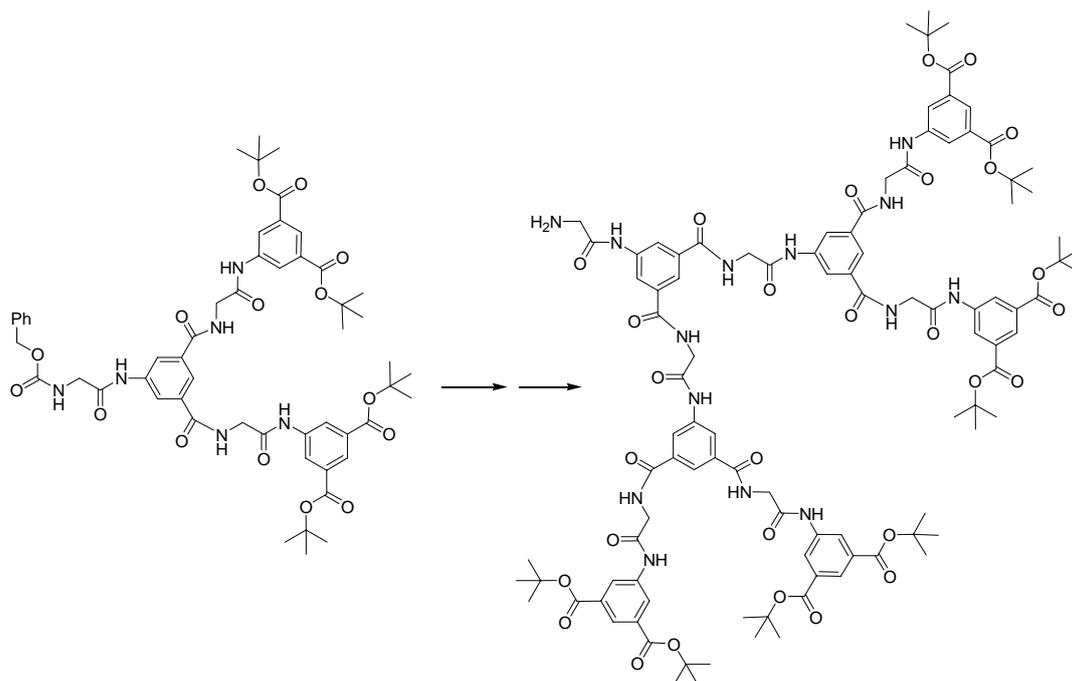
Es posible observar que debido a la presencia de los grupos amino protegidos terminales del producto de la reacción anterior, se puede añadir una

<sup>25</sup> Miller, T.; Neenan, T., *Chem. Mater.* **2**, (1990), 346.

<sup>26</sup> Vinogradov, S.; Lo, L.; Wilson, D. *Chem. Eur. J.*, **5**, (1999), 1338.

<sup>27</sup> Vinogradov, S., *Org. Lett.* **7**, (2005), 176.

generación más a esta molécula. Esto se logra removiendo el grupo protector carbobenziloxi (Cbz) haciéndolo reaccionar al producto con amoníaco por 2 horas y con un rendimiento del 98%, se puede obtener un grupo terminal reactivo ( $\text{NH}_2$ ). A esta nueva molécula se le puede hacer reaccionar con 0.5 mol del monómero donde el grupo protector Cbz está unido a la amina, para darnos un producto intermedio, el cual puede transformarse mediante varias reacciones en el producto del Esquema 1.2.4.



Esquema 1.2.4 Síntesis del dendrímoro de segunda generación con base en amidas arílicas.

La reacción del Esquema 1.2.4 nos brinda un producto con grupos funcionales internos y externos, con lo cual es posible la interacción con moléculas pequeñas, las cuales pueden entrar en las cavidades que este dendrímoro presenta. Además, es notable la posibilidad de hacer crecer esta molécula mediante el empleo de los reactivos adecuados. Estos dendrímoros presentan una excelente solubilidad en disolventes orgánicos comunes con lo cual se hace posible su purificación y caracterización. La combinación de estas macromoléculas con metales de transición genera compuestos que tienen aplicaciones en el estudio de fenómenos de fosforescencia, así como en aplicaciones biológicas debido a la solubilidad que presentan en agua.<sup>27</sup>

Una manera de caracterizar a los dendrimeros es mediante el espectro de absorción. Un ejemplo algo inusual es el que se discute en el trabajo de Yamamoto<sup>28</sup> y colaboradores, el cual exhibe una absorción para la primera generación de sus dendrimeros, similar a la del monómero. Yamamoto examina 4 generaciones de iminas en el dendrimer (Figura 1.2.5) y su disposición a coordinarse con  $\text{Sn}^{2+}$ ; observando un comportamiento extraño, entre más crece el dendrimer, los átomos de nitrógeno presentan una mayor basicidad, ya que el ion de estaño presenta mayor afinidad por los átomos de nitrógeno del núcleo, que por los más externos.

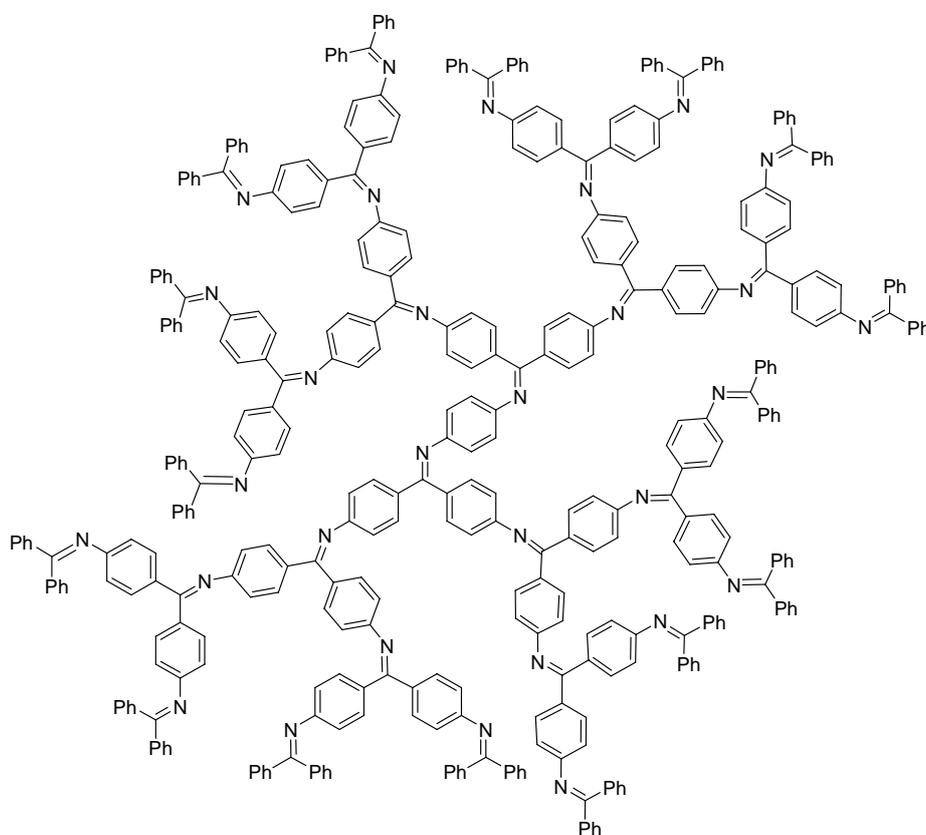


Figura 1.2.5 Dendrimer de Yamamoto hasta la cuarta generación de iminas.

Retomando el punto de la misma absorción para el monómero y el dendrimer de primera generación, se puede hablar de la existencia de un punto isobéptico, siendo este el punto donde el nivel de absorción se mantiene aun cuando la reacción proceda y por ende, la molécula cambie. El punto isobéptico se puede definir como “cuando dos especies absorbentes en equilibrio, X

<sup>28</sup> Yamamoto, K., Higuchi, M., Shiki, S., Tsuruta, M. & Chiba, H., *Nature*, **415**, (2002), 509.

e Y, tienen la misma absorptividad molar a una longitud de onda, es decir, si X e Y están en equilibrio  $X \rightleftharpoons Y$ . Para la longitud de onda del punto isobéptico  $EX = EY$  y la absorbancia total es independiente de las concentraciones relativas de X e Y''.

Aunque los espectros de dos especies discernibles podrían intersectarse para dar un punto isobéptico una vez, es sumamente improbable que los espectros de tres o las especies más discernibles coincidan mutuamente. De este modo, la estabilidad del punto isobéptico es evidencia de que una reacción está procediendo sin formar un intermediario o productos secundarios. Yamamoto encontró 4 puntos isobépticos sucesivos. El primero ocurre cuando dos equivalentes de  $\text{Sn}^{2+}$  reaccionan con un equivalente del dendrímero, los siguientes ocurren cuando se adicionan 4, 8 y 16 equivalentes de  $\text{Sn}^{2+}$  por 1 equivalente del dendrímero. Esto demuestra que la formación del complejo ocurre con el ión interaccionando primero con los nitrógenos más internos y de ahí los siguientes iones con los más externos. Sin embargo, al añadir un grupo electro-atractor en el núcleo, se provoca un cambio en la basicidad relativa de cada generación de iminas. Lo que sucede entonces según Yamamoto, es que el estaño se compleja primero a la segunda generación del dendrímero seguida de la tercera y cuarta, dejando al último a la capa más interna debido a que se ha disminuido su basicidad.

La discusión anterior sólo es posible en un dendrímero, ya que esto no sucede en un dendrón (*un dendrón es una rama del dendrímero*) ni en un oligómero. Sin embargo, este comportamiento aún no tiene una explicación convincente ya que no es claro por qué sucede. A pesar de esto, las propiedades de reconocimiento exhibidas hacen que sea posible su aplicación en el transporte de medicamentos y su posterior liberación teniendo con esto un mayor control del proceso de entrega; formando múltiples capas de nanopartículas o en su caso nanoestructuras o sirviendo como huéspedes en donde se pueda llevar a cabo una reacción catalítica.

Se ha encontrado para ciertos dendrímeros que presentan isobutilamida como grupos terminales, la posibilidad de fungir como sensores de temperatura. Esta clase de dendrímeros presenta una muy alta solubilidad a

temperatura ambiente en disoluciones buffer de fosfatos en agua. Sin embargo, al calentar la disolución y llegar al punto crítico, estos dendrímeros salen de la disolución y ésta toma un aspecto coloidal, como el de una suspensión. Lo interesante es que se encontró que incrementando el número de ramas o generaciones, es posible disminuir la temperatura del punto crítico. Por ejemplo, un dendrímero de quinta generación se muestra insoluble a sólo 42 °C, sin embargo, para un dendrímero de tercera generación el punto crítico se localiza a 75 °C. Esta importante diferencia en el peso molecular y el tamaño, tiene como consecuencia un cambio no muy grande en el intervalo de temperatura. Los autores concluyen que este cambio se puede deber al marcado aumento en la densidad en la zona periférica del dendrímero, donde se agrupan los grupos de isobutilamida.<sup>29</sup>

Un importante sector de la investigación en dendrímeros está enfocado al empleo de estas moléculas como agentes de transferencia de medicamentos hacia el interior de una célula enferma. Una de las virtudes que refuerza la potencial aplicación de estos compuestos es la denominada multivalencia, que se refiere a la presencia de muchas moléculas idénticas presentes en el mismo lugar y al mismo tiempo. Esto aunado al diseño estructural preciso de un dendrímero hace que despierten un gran interés en el área biomédica.<sup>30</sup>

Debido a su facilidad relativa para penetrar una célula son potencialmente transportadores potenciales de genes, además, al tener varias ramas con la misma estructura permiten llevar consigo más de un sustrato a la vez hacia el interior de una célula. Una de las investigaciones más importantes se lleva a cabo tratando de conseguir que estos dendrímeros se activen o desactiven mediante un cambio en el pH, esto es que tomen o encapsulen el medicamento y lo liberen dentro de una célula tan sólo con una variación en el pH del medio.

---

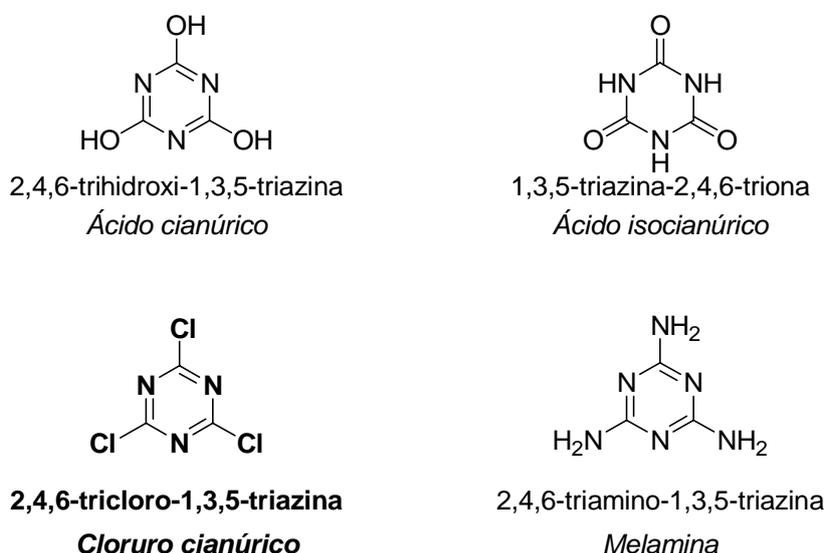
<sup>29</sup> Peplow., M., *Nature*, **431**, (2004), 524.

<sup>30</sup> Patri, A. K.; Majoros, I.; Baker, J. R., Jr., *Curr. Opin. Chem.Biol.* **6**, (2002), 466.

## 1.3 TRIAZINAS

### 1.3.1 [1,3,5-TRIAZINAS]

Los compuestos denominados 1,3,5-triazinas o derivados de 1,3,5-triazinas, son bien conocidos tanto en química orgánica como en la química inorgánica. Estas especies han tenido aplicaciones en la industria farmacéutica,<sup>31</sup> en la textil, plásticos y polímeros,<sup>32</sup> así también son usados como pesticidas, herbicidas,<sup>33</sup> explosivos, blanqueadores ópticos, bactericidas,<sup>34</sup> etc.



**Figura 1.3.1** Nomenclatura de los derivados de la 1,3,5-triazina. Los nombres comunes se presentan en letras *itálicas*.

Debido a que comúnmente la nomenclatura no es sistemática en el caso de las triazinas, se resaltan los nombres y estructuras de los derivados principales (Figura 1.3.1)

Es posible obtener triazinas como producto de la trimerización del ácido cianhídrico (Figura 1.3.2). Esta reacción se debe llevar a cabo en presencia de un ácido fuerte, ya sea por calentamiento del ácido con el sustituyente deseado o

<sup>31</sup> Klenke, B. Stewart, M.; Barrett, M. P.; Brun, R.; Gilbert, I. H., *J. Med. Chem.*, **44**, (2001), 3440.

<sup>32</sup> H.S. Patel, V.C. Patel, *Eur. Polym. J.* (2001), 2263.

<sup>33</sup> Garmouna, M.; Blanchoud, H.; Teil, M.-J.; Blanchard, M.; Chevreuil, M., *Water Air Soil Poll.* **132**, (2001), 1.

<sup>34</sup> Lebreton, S., Newcombe, N.; Bradley, M. *Tetrahedron*, **59**, (2003), 10213.

por cicloadición en presencia de una base como hidróxido de potasio (Figura 1.3.3).

Algunos de estos productos se hidrolizan con facilidad produciendo ácido cianúrico.

Las triazinas son compuestos cuyos vapores son tóxicos y peligrosos al contacto directo con los ojos y el sistema respiratorio, y ya que pueden ser polvos muy finos, se deben tratar de preferencia dentro de una campana de extracción.

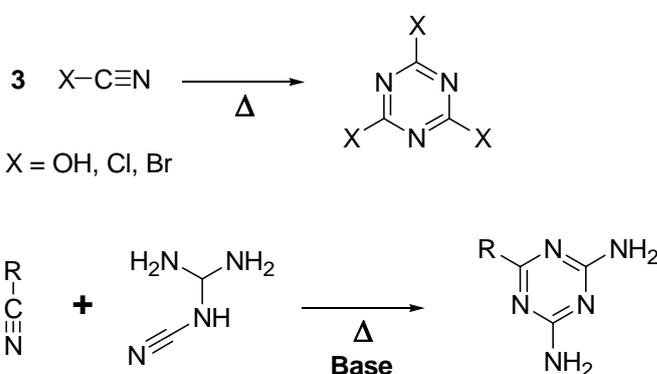


Figura 1.3.3 Síntesis de triazinas sustituidas

supramolecular,<sup>35</sup> (Figura 1.3.4), polímeros, y macrociclos.<sup>36</sup>

Esto último ilustrado por el compuesto mostrado en la Figura 1.3.4, nos demuestra como es posible combinar diferentes triazinas para obtener un compuesto supramolecular basado únicamente en interacciones de puente o ahora denominado enlace de hidrógeno.

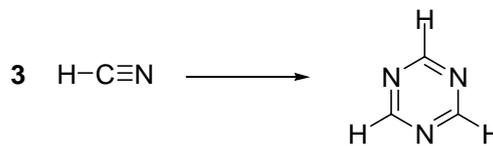


Figura 1.3.2 Trimerización del ácido cianhídrico

Estos compuestos tienen una amplia aplicación en muchas áreas. Como ejemplo se puede citar el diseño de macromoléculas, agregados estables estudiados en el área de la química

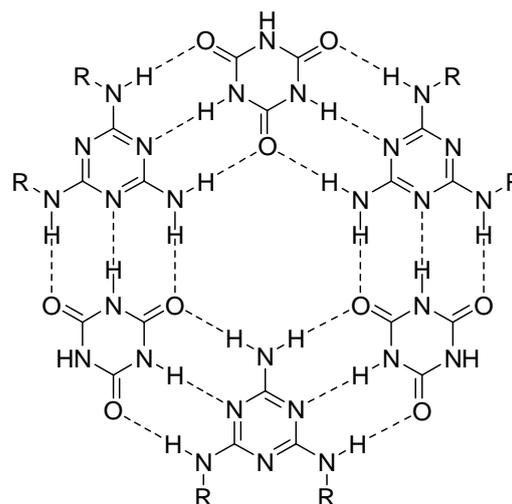


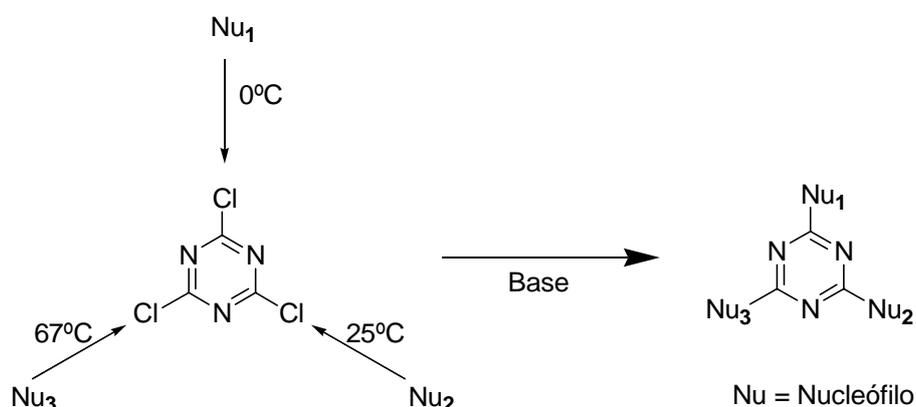
Figura 1.3.4 Ciclo Rossette

<sup>35</sup> Blotny, G., *Tetrahedron* **62** (2006) 9507.

<sup>36</sup> Wang, M.; Yang H. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, (2004), 15413.

### 1.3.2 [2,4,6-TRICLORO-1,3,5-TRIAZINA]

El fácil desplazamiento de los átomos de cloro en la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina o cloruro cianúrico por un nucleófilo en la presencia de una base, hace de este compuesto una excelente opción para preparar 1,3,5-triazinas mono, di o trisustituidas. Además, es un reactivo de muy bajo costo, lo que hace sumamente atractiva su aplicación en síntesis. La sustitución de los cloros se puede controlar por medio de la temperatura<sup>37</sup> (Esquema 1.3.1)



Esquema 1.3.1 Reactividad de los cloros de la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina controlada por la temperatura, ante algún nucleófilo.

Se observa que el primer cloro es sumamente reactivo y su sustitución se da en condiciones de baja temperatura. En principio los 3 cloros son iguales e igualmente reactivos, sin embargo, al llevarse a cabo la sustitución del primero de ellos, se requiere una mayor energía para activar el segundo enlace  $C-Cl$  y por ende, la sustitución del halógeno. Lo mismo ocurre para el tercer cloro, requiriendo temperaturas mayores que inclusive el segundo, para alcanzar la energía de activación necesaria.

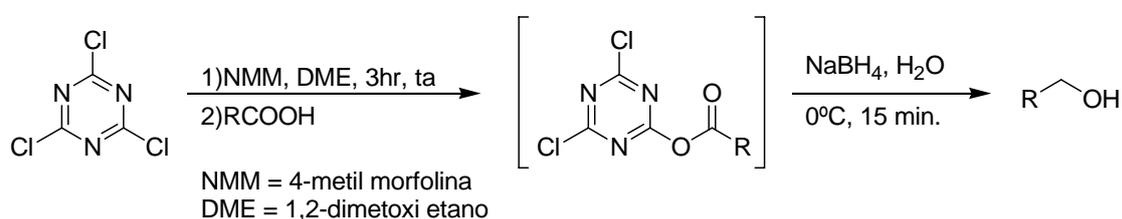
Esta sustitución también depende de las propiedades del nucleófilo utilizado, tales como factores estéricos o basicidad; así como del disolvente utilizado, la base y el tiempo de reacción. Por lo que esta regla de la temperatura sólo se debe usar como referencia, aunque siempre será necesario

<sup>37</sup> de Hoog, P., Gamez, P.; Driessen, W.; Reedijk, J. *Tetrahedron Lett.* **43**, (2002), 6783

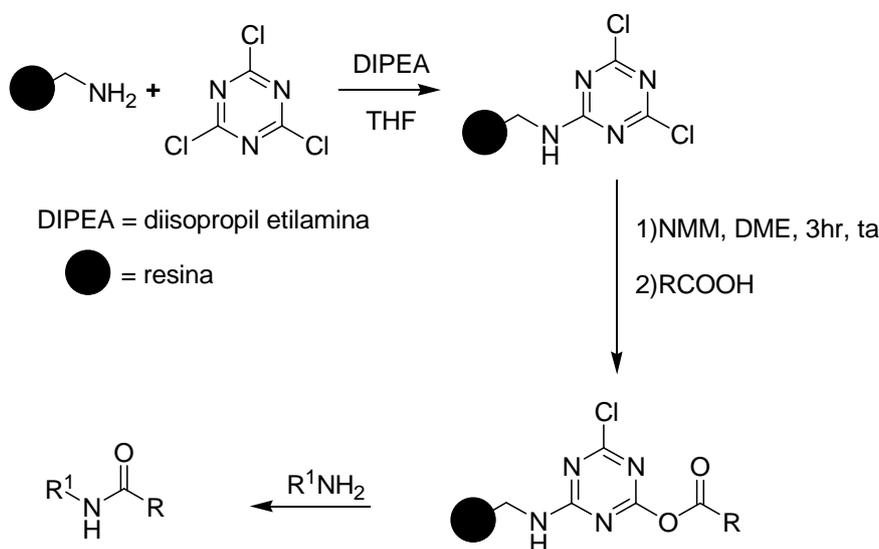
incrementar la energía utilizada para sustituir subsecuentemente cada cloro de la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina.

La 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina ha sido utilizada para la activación de ácidos carboxílicos; como lo reportado por Falorni<sup>38</sup> quien ha utilizado amino ácidos *N*-protegidos para dar su correspondiente alcohol con borohidruro de sodio en agua (Esquema 1.3.2).

También se utiliza en síntesis en fase sólida. Masala<sup>39</sup> utilizó la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con diferentes resinas funcionalizadas. Estos se usan para la activación de ácidos carboxílicos y obtener amidas y péptidos (Esquema 1.3.3)



**Esquema 1.3.2** Síntesis de alcoholes a partir de ácidos carboxílicos (no se muestran subproductos).



**Esquema 1.3.3** Síntesis de amidas a partir de aminas.

Una de las aplicaciones de este compuesto que está íntimamente relacionada con el presente trabajo, es su uso en la síntesis de dendrímeros.

<sup>38</sup> Falorni, M.; Porcheddua, A.; Taddei, M., *Tetrahedron Lett.* **40**, (1999), 4395.

<sup>39</sup> Masala, S.; Tadei, M. *Org. Lett.*, **1**, (1999), 1355.

### 1.3.3 DENDRÍMEROS CON TRIAZINAS

Uno de los primeros informes de dendrímeros basados en triazinas, fue objeto de patente.<sup>40</sup> Este compuesto (Figura 1.3.5) fue sintetizado utilizando un método divergente y se basó en reacciones de cicloadición donde los grupos terminales fueron nitrilos funcionalizados.

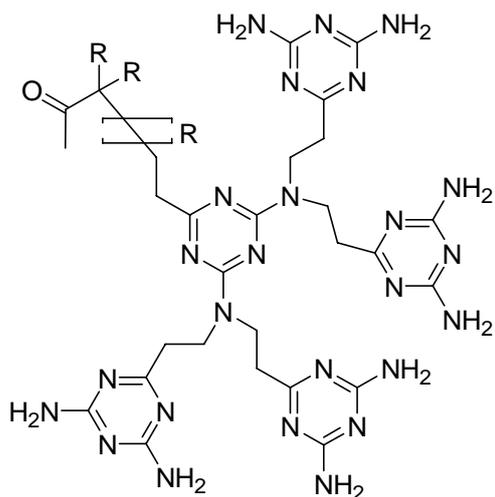


Figura 1.3.5 Síntesis de dendrímero basado en triazina por cicloadición.

Informes más recientes han demostrado que la cicloadición es un buen método para la síntesis de dendrímeros basados en triazinas, los cuales tienen aplicación en la síntesis de materiales porosos diseñados para capturar hidrógeno.<sup>41</sup>

La mayoría de los dendrímeros que utilizan triazina, se basan en una sustitución nucleofílica aromática sobre la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina.

Uno de los primeros ejemplos para este caso es la síntesis del compuesto de la figura 1.3.6, donde a través de la reacción de *m*-bis-(metilamino)-benceno con 2 equivalentes de cloruro cianúrico con exceso de amina, se sintetiza este producto, el cual se utiliza como ligante con átomos de gadolinio, para posteriormente utilizarlo en resonancia magnética de imagen (RMI).<sup>42</sup>

En el Esquema 1.3.4 se ilustra la síntesis de la tercera generación de un dendrímero.

Éste se ha podido diseñar y

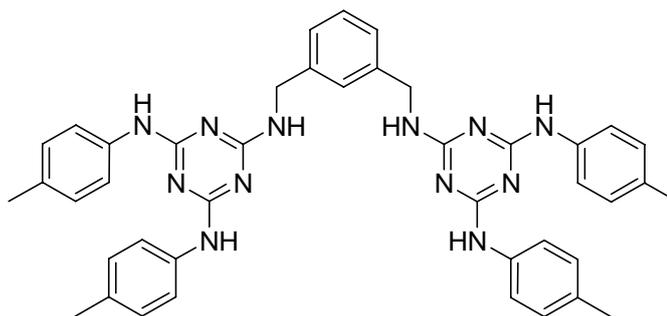


Figura 1.3.6 Ligante dendrítico para Gd utilizado en RMI.

<sup>40</sup> Meijer, E. W.; Bosman, H. J. M.; *et al.* (DSM N.V.). U.S. Patent, (1996); p 19 (contenida en parte en U.S. series 117,004 y abandonada)

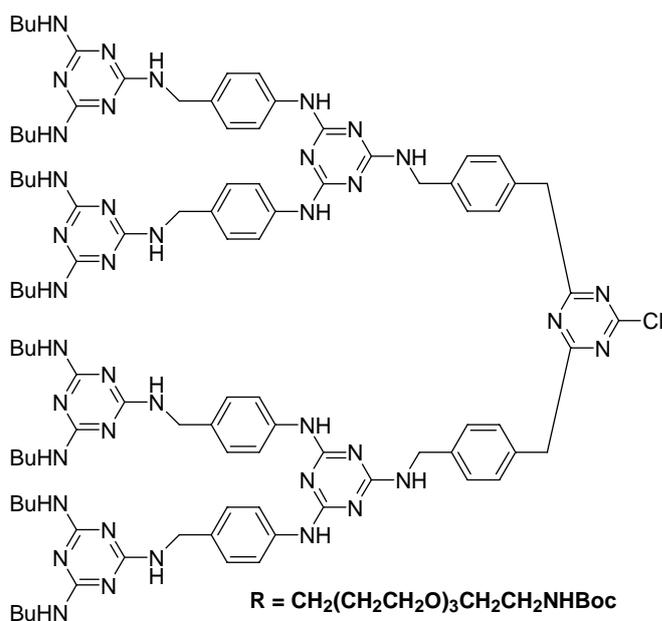
<sup>41</sup> Maciejewski, M. *Polimery* (Warsaw) 40, (1995), 404.

<sup>42</sup> Keana, J. F. W. (University of Oregon). U.S. Patent 5,567,411, (1996).



Cabe resaltar que este trabajo es la conclusión de una tesis doctoral<sup>45</sup> de la universidad de Bremen, Alemania.

En 2001 fue descrito el primer dendrímero diseñado estratégicamente basado en melamina,<sup>46</sup> debido a que la síntesis fue convergente, se obtuvieron uno o dos sitios periféricos diferentes del resto (Figura 1.3.7). Fue interesante la adición de solamente un grupo oligo(etilenoxi)-etilamina en el exterior influenciando drásticamente la capacidad de estos dendrímeros para ser caracterizados por cromatografía de exclusión por tamaño. Esto demuestra que aún variaciones que parecen insignificantes pueden cambiar enormemente las propiedades de esta clase de moléculas, diferenciándose de sus contrapartes monofuncionalizadas.



**Figura 1.3.7** Primer dendrímero diseñado estratégicamente

Ejemplos más recientes del uso de la sustitución nucleofílica aromática para el diseño y síntesis de dendrímeros con base en triazinas, nos llevan al proceso que involucra polietilenglicol (PEG) y cloruro cianúrico.<sup>47</sup> Un reiterativo tratamiento con etanol amina y cloruro cianúrico sobre el PEG, lleva a la síntesis de un dendrímero de tercera generación (Figura 1.3.8)

Un ejemplo de este tipo de síntesis, usando como control en la sustitución de los cloros de la triazina, es el llevado a cabo por el grupo de Jan Reedijk, donde

<sup>45</sup> Neumann-Rodekirch, J. *Darstellung und Charakterisierung von hochverzweigten, molekularuneinheitlichen Polymelaminstrukturen*. Ph.D. Thesis, University of Bremen, Bremen, Germany, (1997).

<sup>46</sup> Zhang, W.; Nowlan, D. T., III; Thomson, L. M.; Lackowski, W. M.; Simanek, E. E., *J Am Chem Soc* **123**,(2001), 8914..

<sup>47</sup> Namazi, H.; Adeli, M. *J Polym Sci Part A: Polym. Chem.* **43**, (2005), 28.

utilizan la como nucleófilo la 2,2'-dipiridilamina.<sup>20</sup> En este proceso llevan a cabo la síntesis de un dendrímero de primera generación con sitios periféricos, que poseen la habilidad de generar sitios vacantes para alojar metales de transición (Figura 1.3.9).

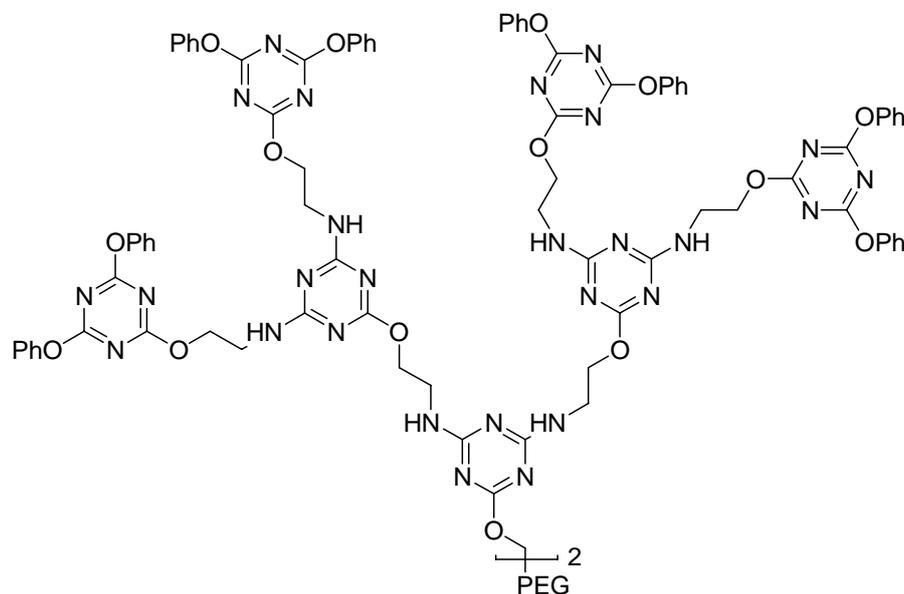


Figura 1.3.8 Dendrímtero basado en copolímeros

Se aprecia que llevando a cabo estas reacciones es posible la generación de múltiples sitios en donde la parte periférica del dendrímero juega un papel determinante debido a la estereoquímica de la molécula. Esta molécula es generada a partir de materias primas baratas y la síntesis tiene altos rendimientos, cosa que es importante al momento de una producción a una escala mayor. El rendimiento global para este compuesto es de 69%.

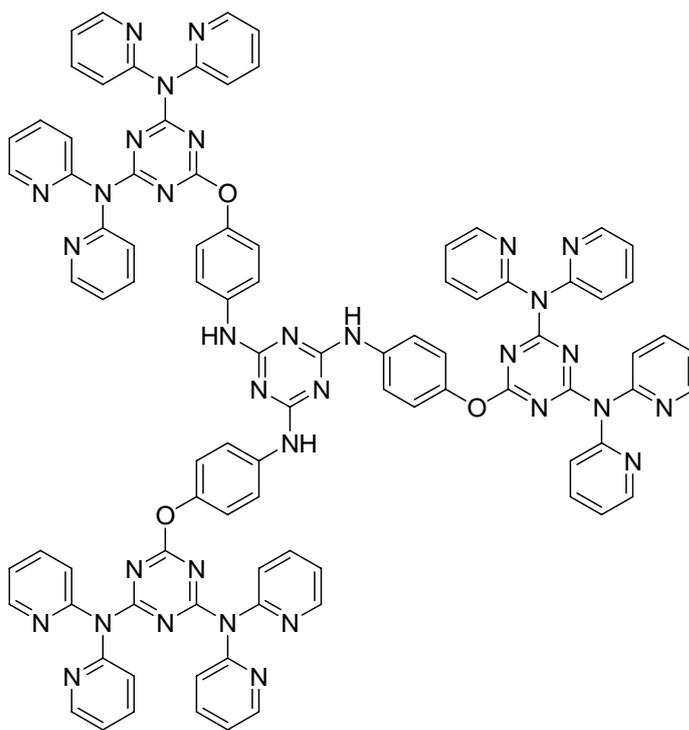


Figura 1.3.9 Dendrímtero de primera generación

## 1.4 METALODENDRÍMEROS

### 1.4.1 GENERALIDADES

Dentro de los dendrímeros, una de las clases que ha tenido mayor auge, son los que tienen metales incluidos: los metalodendrímeros. El empleo de metales en una estructura dendrímica ha tenido como resultado la obtención de moléculas con importantes propiedades físicas y químicas. Siendo estas propiedades muy diferentes a las que se presentan en el dendrímero sin metal o las presentadas por las subunidades metaladas que conforman al dendrímero.

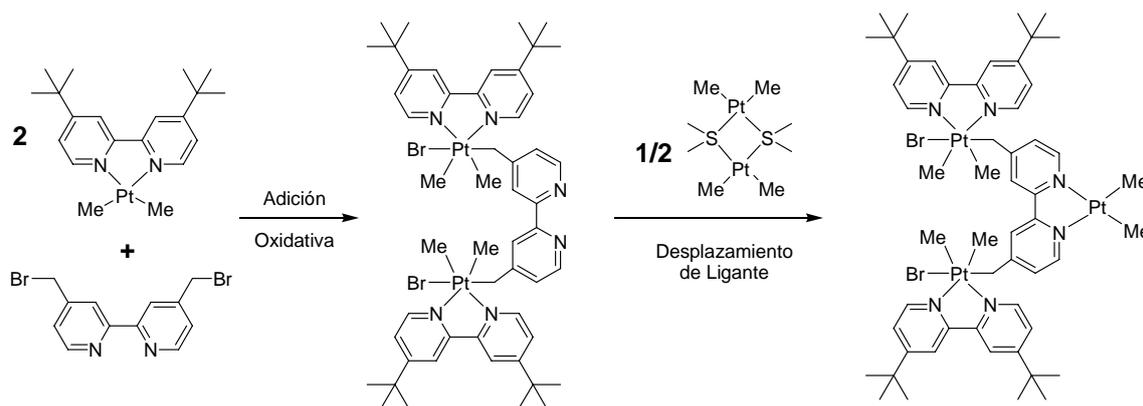
Dentro de las técnicas analíticas empleadas más usuales para la caracterización de este tipo de compuestos se encuentran la resonancia magnética nuclear, la cromatografía por permeación en gel y la espectrometría de masas.

Existen metalodendrímeros en los que el metal se encuentra localizado en el interior de éste, aquellos que tienen a los metales en la periferia y los que tienen de ambos modos al o a los metales, siendo en estos últimos donde se pueden encontrar a algún metal parte de una rama y por lo tanto, representando una generación más del dendrímero. Las propiedades evidentemente serán diferentes dependiendo de donde se encuentre el metal.

La forma básica de un metalodendrímero es aquella donde el metal conforma la rama o se usa como unidad repetitiva.<sup>48</sup> En la Figura 1.4.1 se aprecia la estructura de un metalodendrímero de platino, en el cual se han llevado a cabo reacciones repetitivas de adición oxidativa de bromuro de arilo sobre el metal para llevarlo de un estado de oxidación 2 a 4 (Esquema 1.4.1). Este tipo de síntesis puede ser convergente o divergente. El diseño de esta molécula también es aplicable a paladio (Figura 1.4.2)

---

<sup>48</sup> S. Achar, R.; J. Puddephatt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, (1994), 847.



Esquema 1.4.1 Reacción de adición oxidativa sobre el platino.

La otra forma de encontrar un metalodendrímtero es en donde el átomo

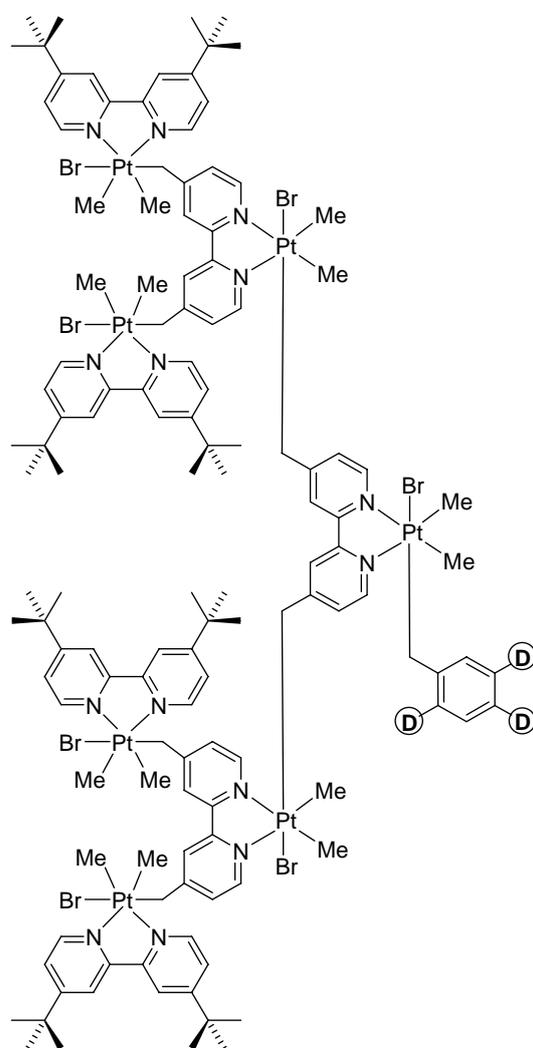


Figura 1.4.1 Primera generación de un metalodendrímtero

metálico ha sido colocado en los grupos funcionales o como grupo periférico. Con esta forma de construcción, al utilizar grupos repetitivos para sintetizar al dendrímtero, se puede colocar al metal en la generación deseada (Figura 1.4.2). Para este compuesto es posible apreciar la presencia de grupos organometálicos de rutenio en la parte terminal del metalodendrímtero.<sup>49</sup> Sin embargo existen compuestos en los que el metal se utiliza como centro o *core* del metalodendrímtero. Como ejemplo para esto, se tiene un compuesto también con rutenio, pero a diferencia del compuesto anterior, en éste, el metal está en el

<sup>49</sup> Y.-H. Liao, J. R. Moss, *Organometallics*, **15**, (1996), 4307.

centro de la molécula, funcionando como la parte de la raíz donde nace el metalodendrímtero.<sup>50</sup>

La diferencia es muy evidente, el acceso hacia el metal en el caso donde éste es el núcleo, es casi inaccesible. Por el contrario, si está en la periferia, es posible tener acceso al metal casi de inmediato.

En un caso un poco diferente, tenemos a un dendrímtero, el cual teniendo dimensiones y formas adecuadas, es capaz de encapsular a un metal dentro de su estructura. En muchos

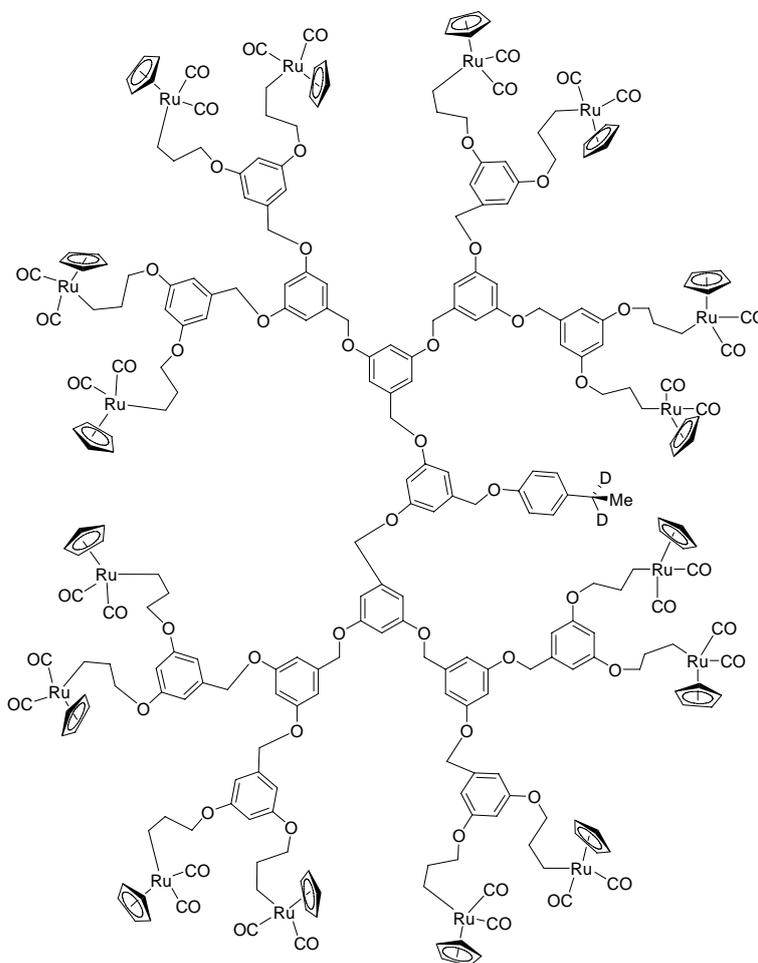


Figura 1.4.2 Metalodendrímtero de rutenio

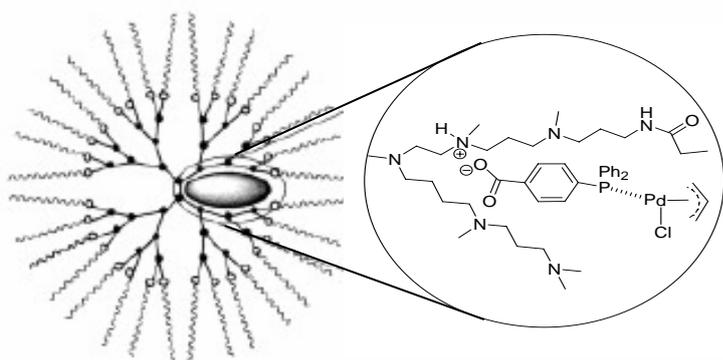


Figura 1.4.3 Paladio encapsulado dentro de un dendrímtero

casos estos puede darse por la formación de nanopartículas, por ejemplo de paladio, que entran en el dendrímtero para estabilizarse en un proceso catalítico (Figura 1.4.3).<sup>51</sup>

<sup>50</sup> Newkome, G.; Güther, R; Moorefield, C; Cardullo, F; Echegoyen, L; Pérez-Cordero, E; Luftmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, (1995), 2023.

<sup>51</sup> Ooe, M.; Murata, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K.. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, (2004), 1604.

## 1.4.2 APLICACIONES

Las aplicaciones que tienen los dendrímeros por sí solos son muchas, aunado esto a la presencia de un metal que puede modificar enormemente sus propiedades, se trata de un campo muy amplio para ser abarcado de manera completa. Por lo que se tocarán algunos ejemplos específicos.

Dentro de las áreas que los metalodendrimeros han tenido una vasta incursión es en el área biológica. Se han creado sensores bioenzimáticos basados en unidades de polimetilferrocenilo (Figura 1.4.4). Estos compuestos se utilizan para medir la producción de peróxido de hidrógeno de enzimas específicas como la glucosa oxidasa en reacciones catalíticas.<sup>52</sup> La metodología utilizada se basa en que el metalodendrimerero es depositado sobre la superficie de un electrodo de platino, con esto los grupos ferrocenil sirven como sensores y mediadores a la vez. Se han creado varias generaciones de estos dendrímeros para evaluar el efecto del número de la generación sobre el grueso de la capa depositada sobre el platino, la concentración, reproducibilidad, interferencias, etc.

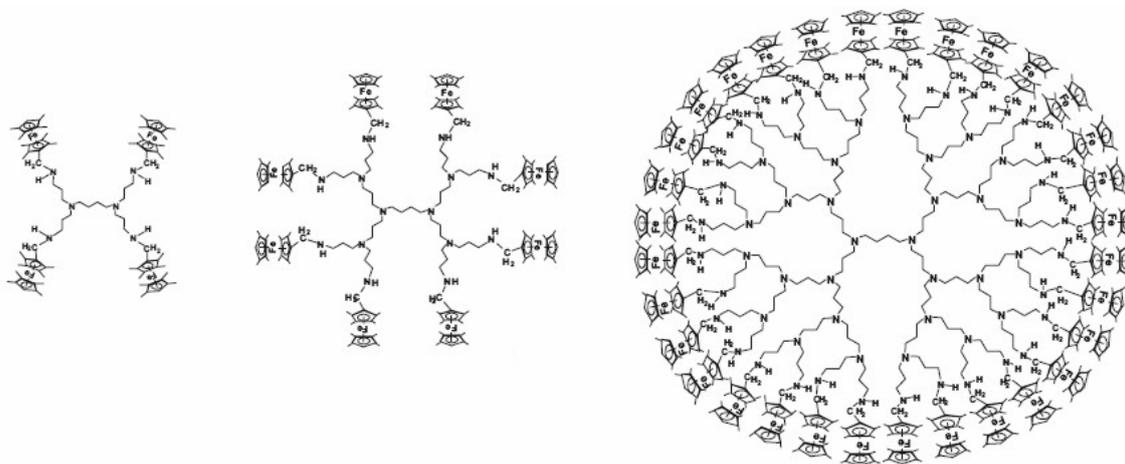


Figura 1.4.4 Generaciones consecutivas de Metalodendrimeros basado en polimetilferrocenilo.

Otra área importante es el diseño de nuevos materiales. Entre estos, se encuentra la síntesis de *dispositivos emisores de luz* (LED, por sus siglas en inglés). Los compuestos con metales de transición, han demostrado ser capaces de

<sup>52</sup> Losada . J. Zamora . M.. García Armada P.. Cuadrado I. Alonso . B. Casado C. M; *Anal Bioanal Chem* **385**, (2006), 1209

llevar a cabo reacciones fotoquímicas. Combinando las propiedades de emisores de luz con las de sensores, pueden crearse dispositivos detectores de compuestos que son de interés ambiental.<sup>53</sup>

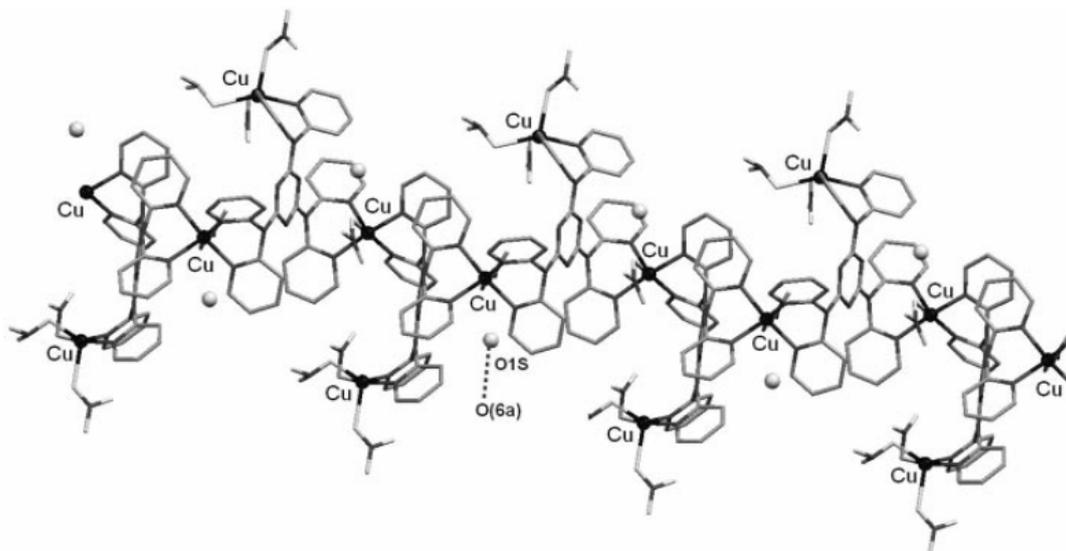


Figura 1.4.5 Compuesto supramolecular con propiedades emisoras de luz

Se tiene aplicaciones de estos compuestos en almacenaje de gases, ingeniería

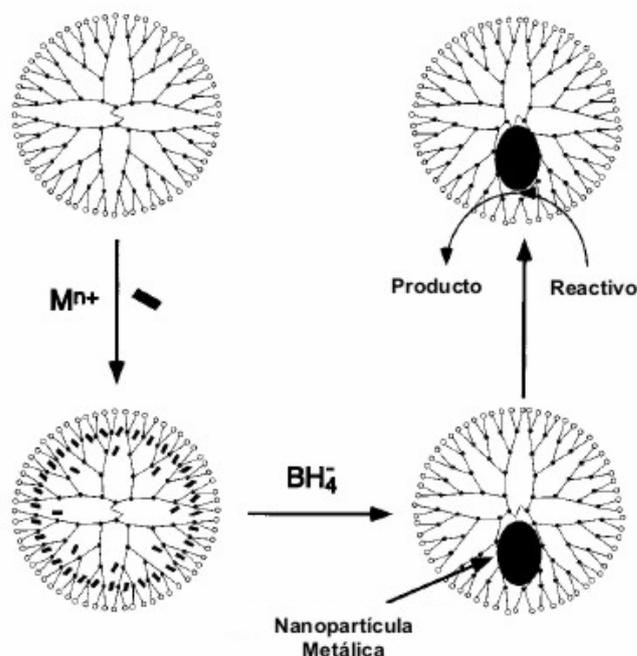


Figura 1.4.6 Catálisis mediante encapsulamiento del metal

de cristales y química supramolecular. Un ejemplo se presenta combinando un esqueleto de triazina y 2,2'-dipirilamina, para generar un compuesto que en estado sólido presenta un arreglo supramolecular (Figura 1.4.5).<sup>54</sup>

Sin embargo, estas propiedades dependen del metal utilizado. Con zinc por ejemplo, las propiedades

<sup>53</sup> Seward, C., Pang, J.; Wang, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 1390.

<sup>54</sup> Casellas, H.; Massera, Ch.; Gamez, P.; Manott, A.; Reedijk, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **14**, (2005), 2902.

emisoras se incrementan.

Una de las propiedades más empleada de los metalodendrimeros es su actividad catalítica. Como se mencionó anteriormente, un proceso catalítico puede suceder mediante la formación de nanopartículas del metal en cuestión, mientras que un dendrimer con la estructura adecuada puede contener a estas nanopartículas y proveer las condiciones necesarias, como solubilidad, para llevar a cabo la reacción de catálisis (Figura 1.4.6).<sup>55</sup> Con esto se confina a la nanopartícula y se evita la aglomeración del metal.

Continuando con la parte catalítica, la aplicación es muy diversa. Se ha empleado a los metalodendrimeros como multicentros catalíticos. El grupo de van Koten ha sido pionero en el empleo de metalodendrimeros en reacciones catalíticas, teniendo como ejemplo la utilización del metalodendrimer (Figura 1.4.7) como catalizador en la adición de Kharasch, que consiste en la adición de un carbono tetrahalogenado a una doble ligadura. Específicamente, este compuesto se probó en la reacción entre  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$

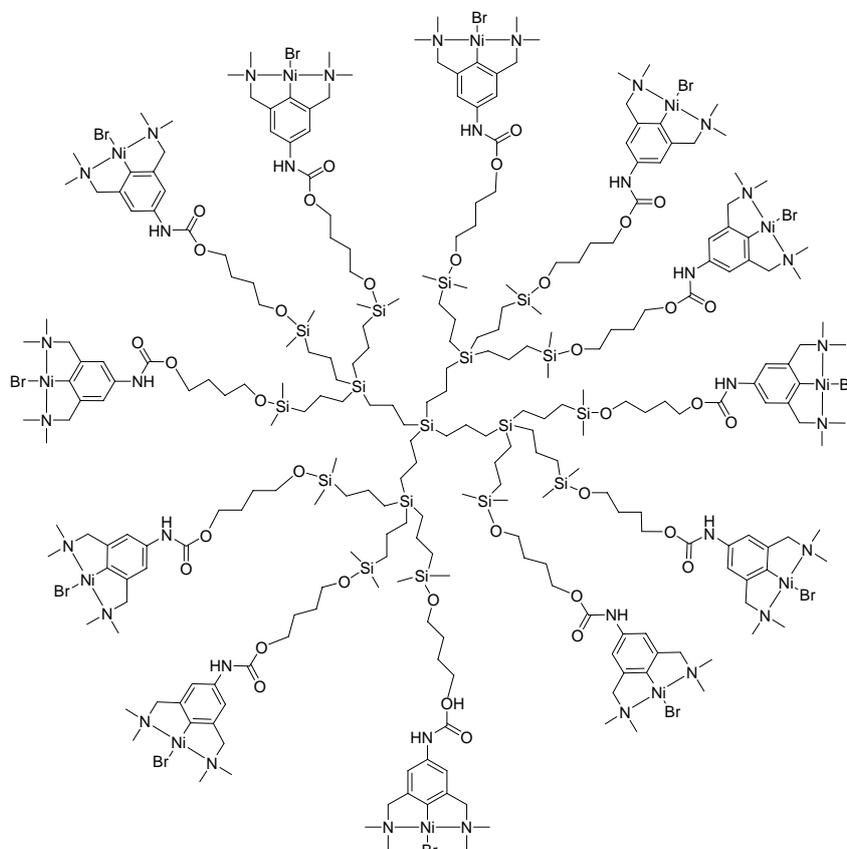


Figura 1.4.7 Metalodendrimer utilizado como catalizador en la adición de Kharasch.

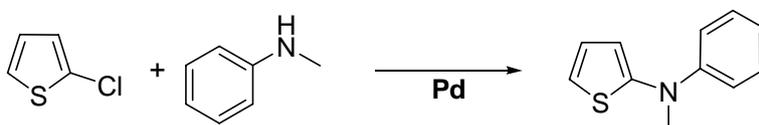
<sup>55</sup> Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K., *Acc. Chem. Res.*, **34**, (2001), 181.

## 1.5 ACOPLAMIENTOS C-C

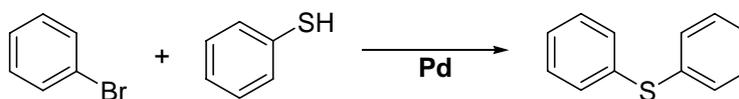
### 1.5.1 PALADIO

Las propiedades catalíticas del paladio son bien conocidas, por lo que se emplea en una variedad de reacciones.

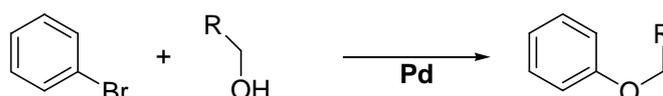
Como ejemplo tenemos la formación de enlaces C-N (Esquema 1.5.1),<sup>56</sup> C-S (Esquema 1.5.2),<sup>57</sup> C-O (Esquema 1.5.3)<sup>58</sup> y los ampliamente conocidos acoplamiento C-C.



Esquema 1.5.1 Aminación de heteroaril-haluros



Esquema 1.5.2 Reacción de tiolación



Esquema 1.5.3 Acoplamiento de haluros de arilo con alcoholes.

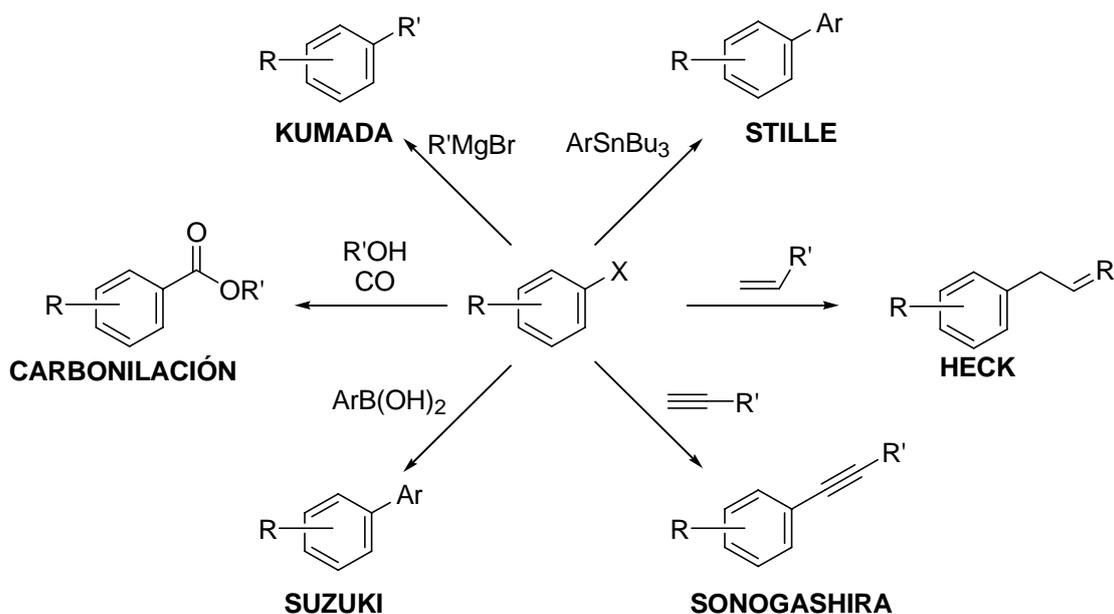
Dentro de los acoplamiento C-C existen muchas variedades clasificadas de acuerdo al sustrato que se utilice (Esquema 1.5.4).<sup>59</sup> Las reacciones que involucran formación de enlaces son fundamentales en la química orgánica. Muchas de las síntesis de productos a nivel industrial están basadas en la formación de enlaces C-C.

<sup>56</sup> Charles, M. D.; Schultz, P.; Buchwald, S. L., *Org. Lett.*, **7**, (2005), 3965.

<sup>57</sup> Itoh, T.; Mase, T. *Org. Lett.*, **6**, (2004), 4590.

<sup>58</sup> Vorogushin, A. V.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, (2005), 8146.

<sup>59</sup> Trzeciak, A.; Ziółkowski, J. *Coord. Chem. Rev.* **249**, (2005), 2308.



Esquema 1.5.4 Acoplamiento C-C catalizado por paladio en reacciones con halogenuros de arilo

Además de las obvias diferencias en cuanto a los reactivos usados, las condiciones de reacción varían también para cada una de ellas, así como el empleo de alguna base o el uso de algún co-catalizador.

Por otro lado, dendrímeros de primera generación (Figura 1.5.1) usados como ligantes en donde el paladio se puede coordinar en la periferia, se han probado en reacciones catalíticas, mostrando buenos rendimientos en la síntesis de polímeros de etileno.<sup>60</sup>

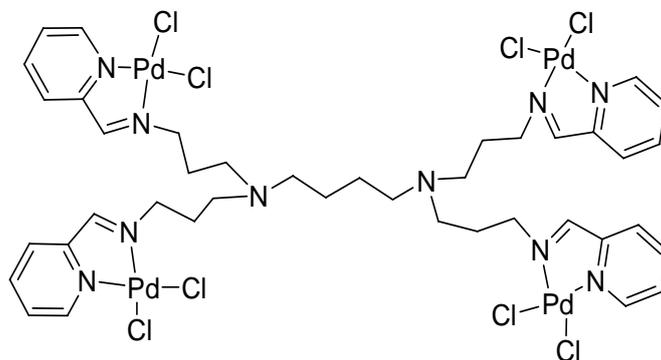


Figura 1.5.1 Metalodendrímero de primera generación.

<sup>60</sup> Smith, G; Chen, R; Mapolie, S. *J. Organomet. Chem.*, **673**, (2003), 111.

### 1.5.1 HECK-MIZOROKI

La reacción de Heck-Mizoroki, mejor conocida como la reacción de Heck, desde su descubrimiento en los años 60 ha sido una poderosa herramienta en materia de síntesis orgánica y consiste en la unión entre una  $\alpha$ -olefina y un halo-benceno. La mayoría de estos procesos se llevan a cabo con catalizadores a base de Pd(II) o Pd(0), en la presencia de exceso de fosfina como agente estabilizador. Desafortunadamente los intermediarios formados en el ciclo catalítico son inestables térmicamente o sensibles al oxígeno, disminuyendo el rendimiento del proceso.

En vista de estas deficiencias, lo que se ha buscado es la síntesis de compuestos que soporten condiciones aeróbicas sin presentar descomposición. Una de las respuestas llegó con el descubrimiento de los compuestos tipo pinza, que son capaces de soportar condiciones drásticas de reacción sin verse afectados en su estructura.<sup>9</sup>

Posteriormente, la incursión de carbenos *N*-heterocíclicos (Figura 1.5.2) ha traído una nueva ventana para la estabilización de estos compuestos en el proceso de catálisis.<sup>61</sup>

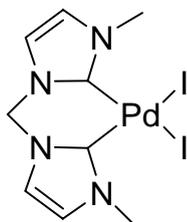


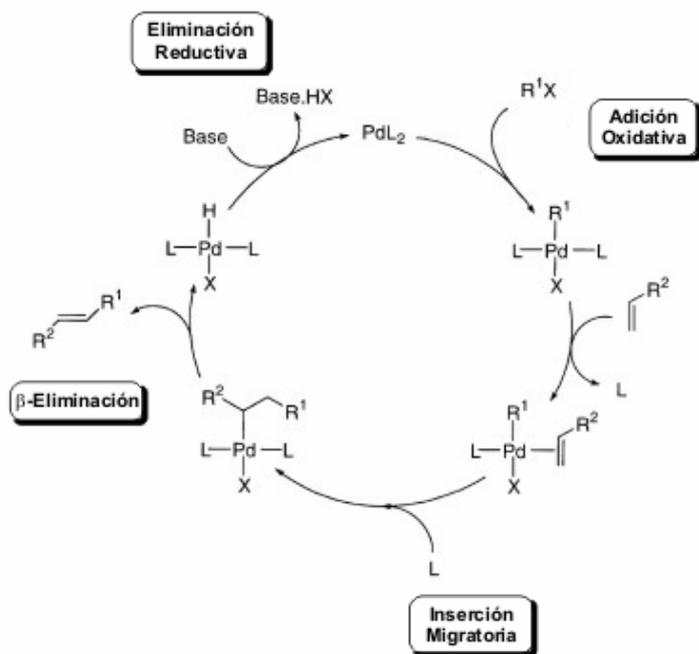
Figura 1.5.2 Carbeno de Paladio

Los carbenos *N*-heterocíclicos proveen de un enlace *C-M* que es capaz de retrodonar debido a la existencia de un orbital *p* del carbono vacío; lo que termina confiriendo mayor estabilidad a la molécula.

Para el caso particular de la reacción de Heck, el ciclo catalítico más ampliamente aceptado contemplaba el cambio constante en el estado de oxidación del paladio (0) a (II) (Esquema 1.5.5).

El uso de dendrímeros como estabilizadores de los intermediarios en los ciclos de reacción se ha estudiado recientemente. Debido estas investigaciones se sabe que los dendrímeros pueden mejorar las propiedades catalíticas de los precursores catalíticos. Particularmente, los casos donde el proceso catalítico de la reacción de Heck procede de la formación de nanopartículas de paladio(0),

<sup>61</sup> Herrmann, W.; Öfele, K; Preysing, V; Schneider, S. *J. Organomet. Chem.*, **687** (2003), 229.



Esquema 1.5.5 Mecanismo tradicional del ciclo de catalítico en la reacción de Heck

siendo ésta la especie activa durante el proceso. Como se mencionó anteriormente, los dendrímeros evitan la aglomeración de estas nanopartículas, que es lo que lleva a la precipitación del metal y la formación del negro de paladio, especie inactiva en la reacción de Heck.<sup>62</sup>

Una de las estrategias

para el diseño de compuestos altamente activos en la reacción de Heck involucra la unión de estos tres tipos mencionados. Se trata de metalodendrímeros que contienen al metal en sitios que conforman compuestos tipo pinza, aquí, uno de los primeros ejemplos (Figura 1.5.3).<sup>63</sup>

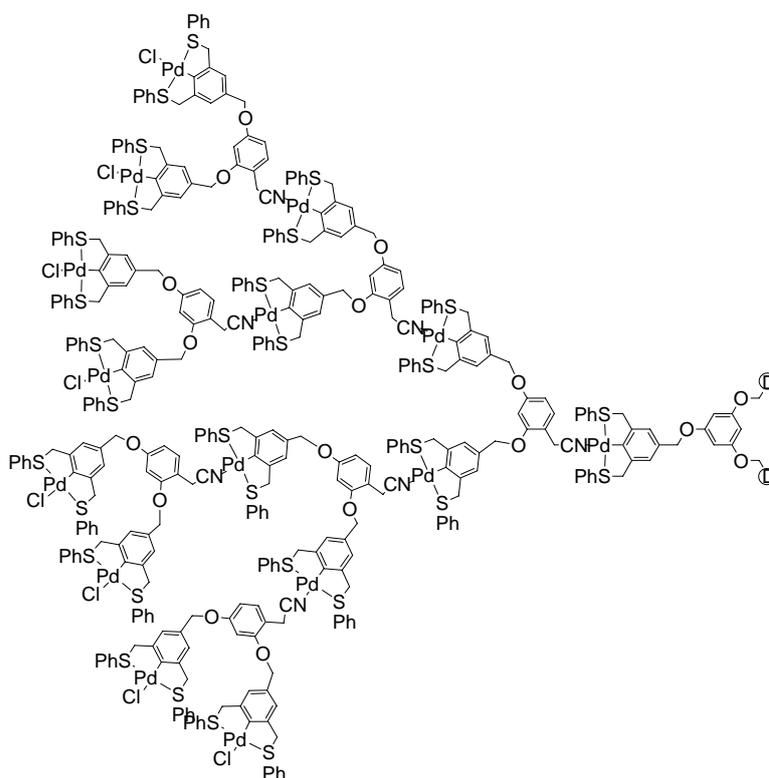


Figura 1.5.3 Metalodendrímero con sitios periféricos de compuestos tipo pinza

<sup>62</sup> A. Trzeciak, J. Ziołkowski, *Coord.Chem.Rev.* **249**, (2005), 2308.

<sup>63</sup> Gorman, C. *Adv. Mater.* **10**, (1998), 295.

### 1.5.1 SUZUKI-MIYAURA

Los acoplamientos de Suzuki-Miyaura, así como la reacción de Heck, se basan en el acoplamiento C-C, para el caso de Suzuki, entre un halo-benceno, con un ácido aril-borónico. A pesar de que las condiciones de reacción son diferentes, los mecanismos de reacción son muy similares, por lo que usualmente se emplean los mismos catalizadores en la reacción de Heck y en la reacción de Suzuki.

Una ventaja de este proceso, es que las condiciones de reacción más suaves que en otras reacciones de acoplamiento C-C. Por esto, la reacción de Suzuki se ha empleado para desarrollar compuestos organometálicos incorporados a biomoléculas. Para esto se han utilizado moléculas tales como aminoácidos, fosfatos, carbohidratos y nucleósidos. Esta reacción es útil particularmente en procesos donde, la pureza enantiomérica es vital.<sup>64</sup>

Por otro lado, se sabe que moléculas como las fosfinas dendriméricas son capaces de estabilizar efectivamente a las nanopartículas,<sup>65</sup> evitando descomposición. Si se compara con las unidades monoméricas, éstas son incapaces de llevar a cabo los procesos con la misma eficiencia que los análogos dendriméricos, ya que no cuentan con el tamaño y la forma para albergar a los metales (Figura 1.5.4).

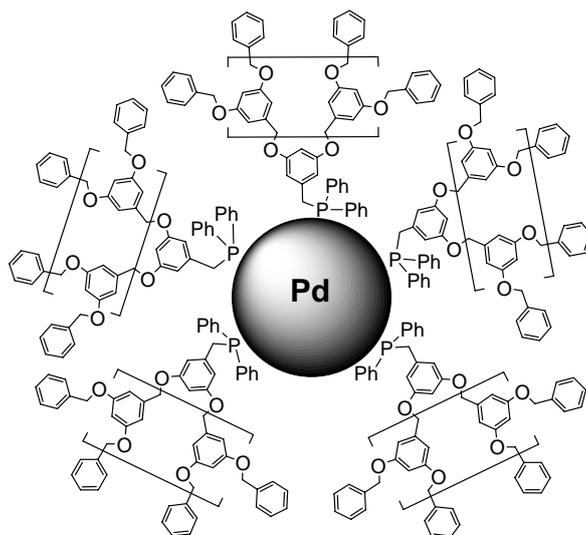


Figura 1.5.4 Nanopartícula de paladio

<sup>64</sup> Guillena, G. *Journal of Organometallic Chemistry*, **668** (2003) 34.

<sup>65</sup> Wu, L.; Li, B.-L.; Huang, Y.-Y.; Zhou, H.-F.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Org. Lett.*, **8**, (2006), 3605.

# OBJETIVOS E HIPÓTESIS

---

## 2.1 OBJETIVO GENERAL

-  Observar el efecto que tiene un metalodendrímico en reacciones de acoplamiento C-C, catalizadas por paladio.

### 2.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES

-  Sintetizar y caracterizar el núcleo de un dendrímico.
-  Llevar a cabo la síntesis y caracterización de dendrímeros de primera generación, los cuales deberán poseer sitios periféricos capaces de fungir como ligantes.
-  Sintetizar y caracterizar metalodendrímeros de paladio, con los compuestos propuestos en el punto anterior.
-  Analizar la eficiencia y estabilidad de estos metalodendrímeros en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.

## 2.2 HIPÓTESIS

-  Un dendrímico al funcionar como ligante del átomo de paladio, incrementará su estabilidad y mejorará sus propiedades catalíticas. Como consecuencia de esta estabilidad, este nuevo complejo será más eficiente en reacciones de acoplamiento carbono-carbono, comparado con entidades monoméricas.

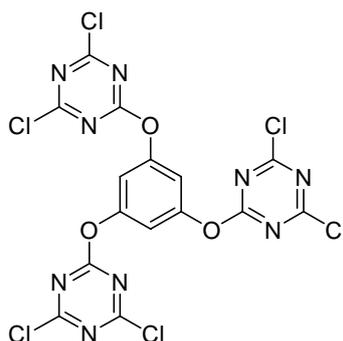
# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

## 3.1 SÍNTESIS DEL NÚCLEO

### 3.1.1 D1

Para la síntesis de la molécula que funcionaría como centro, núcleo o *core* del dendrímero se seleccionó el compuesto 1,3,5-trihidroxibenceno y la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina como materias primas (Figura 3.1.1).



**Figura 3.1.1.** 1,3,5-tri-[(4',6'-dicloro-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno. **Compuesto D1.**  
Core, núcleo o centro del dendrímero.

El 1,3,5-trihidroxibenceno es capaz de formar tres enlaces *O-C* al fungir como nucleófilo frente a la triazina en presencia de una base. Estas materias primas presentan moléculas de conformación geométrica plana, sin embargo la formación del enlace  $\sigma$  *O-R* provoca que los grupos R rompan con la planaridad cuando se forma los éteres. Adicionalmente se aprovechó el control que se puede tener con la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, en la sustitución de los cloros controlada por la temperatura.

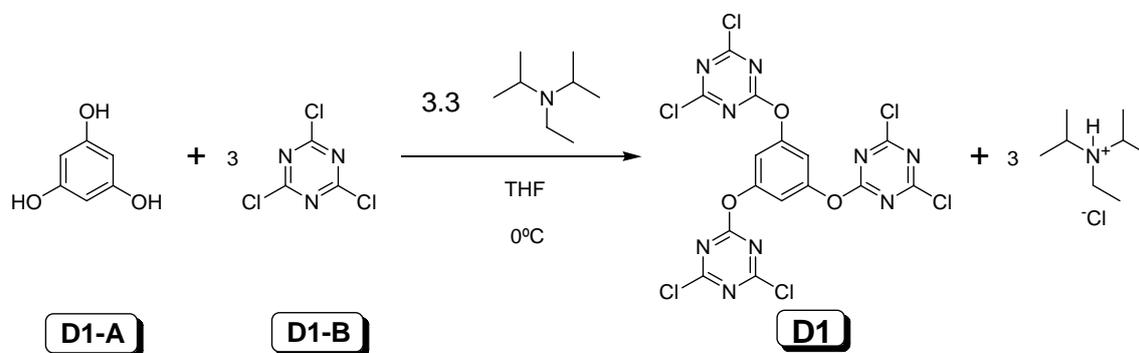
Al buscar información sobre este compuesto en la literatura no se encontró información; sin embargo en búsquedas subsecuentes en el transcurso de la investigación, se encontró una patente<sup>65</sup> conteniendo información del compuesto **D1**. Sin embargo, el procedimiento detallado para la síntesis de este compuesto, como era de esperarse, no está disponible de forma gratuita.

Para llevar a cabo la desprotonación se utilizó de *N,N*-diisopropil-etilamina (DIPEA) como base; se añade gota a gota por 8 horas a una disolución de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina en THF en baño de hielo/agua y una vez terminada la

<sup>65</sup> MDPI Center. *Registry Number: 681459-62-1, 2006.*

adición se deja llegar a T.A. (Esquema 3.1.1) El rendimiento de la reacción mejora si se utiliza baño carbónico (CO<sub>2</sub> sólido en acetona líquida) debido a que la temperatura es considerablemente menor (cercana a -70 °C), por lo que permite a la reacción llevarse a cabo más lentamente, además de tardar más tiempo en llegar a T.A., con lo que se evita una mayor formación de subproductos.

Una vez que el medio de reacción llega a T. A. se filtra al vacío para separar el clorhidrato de la *N,N*-diisopropil-etilamina (es un precipitado blanco) y se procede a evaporar el disolvente de las aguas madres. Lo que se obtiene es un compuesto impuro el cual se purifica a través de una columna de sílica con una mezcla de hexano/acetato de etilo 1:1 como eluyente.



**Esquema 3.1.1** Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-dicloro-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno.  
**Compuesto D1.**

Se evapora la mezcla de disolventes y se obtiene un producto cristalino mediante recristalización por par de disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano). El compuesto obtenido se caracteriza por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, EM-IE, AE, IR y UV, obteniendo los resultados que se detallan a continuación.

## RMN-<sup>1</sup>H

Para el espectro de protón del compuesto 2,2'2''-[1,3,5-tris(oxi)-bencen]-tris-[(4,6-dicloro)-1,3,5-triazina] se esperaba una sola señal en el área característica de los protones aromáticos. El espectro en CDCl<sub>3</sub> (Figura 3.1.2) muestra una señal en 7.16 ppm perteneciente a los protones **a** del anillo central. Las señales en 7.25, 5.29 y 0.84 ppm pertenecen al cloroformo, diclorometano y hexano

respectivamente. En el espectro análogo de la materia prima 1,3,5-trihidroxibenceno se observa la señal de los protones **a** con un  $\delta = 9.04$  ppm.

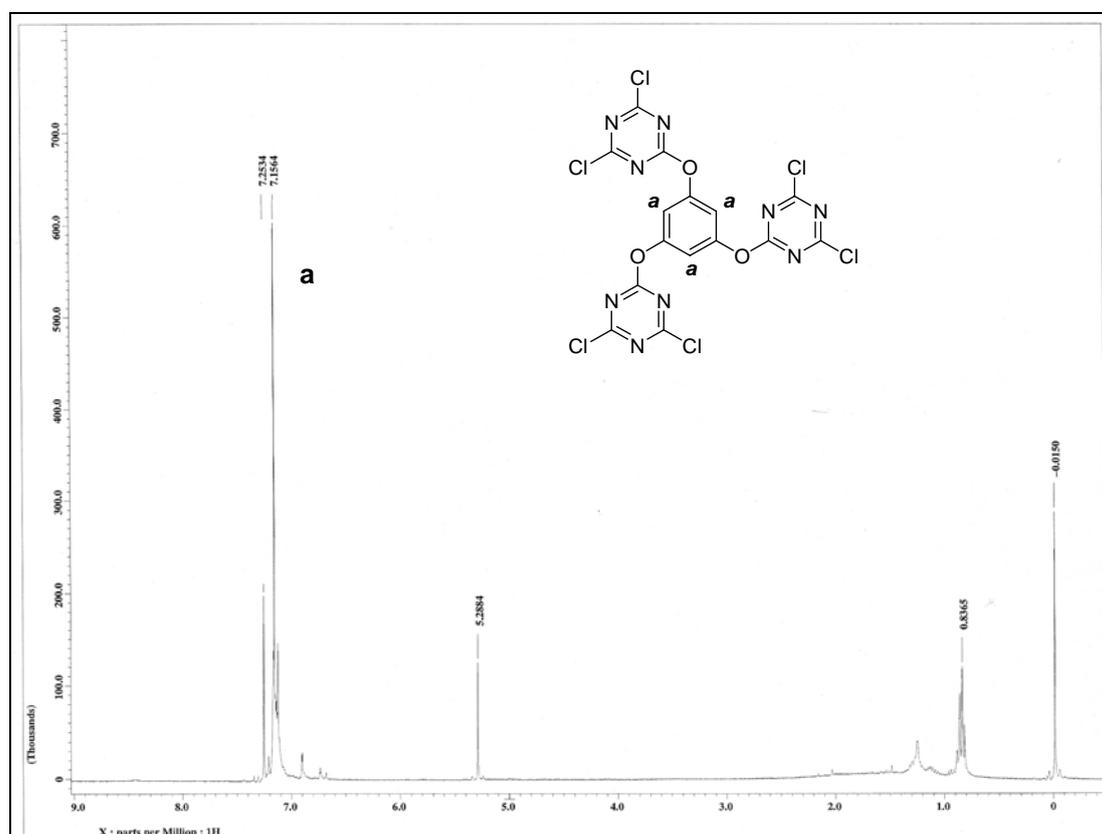


Figura 3.1.2 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto D1 en CDCl<sub>3</sub>

### RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} es posible identificar cuatro señales correspondientes a los 4 diferentes tipos de átomos de carbono presentes en la molécula, que se asignaron de acuerdo a lo mostrado en la Figura 3.1.3.

Es posible apreciar que para el carbono **1**, a pesar de ser uno de los dos menos abundantes, es el que presenta la señal de mayor intensidad debido a que a diferencia del resto de los otros carbonos. Éste carbono *sp*<sup>2</sup> está unido a hidrógeno y aunque el resto también son carbonos *sp*<sup>2</sup>, están unidos a átomos de cloro, para los más abundantes, y el resto a nitrógeno y oxígeno, por lo que su tiempo de relajación es mayor y presentan señales menos intensas. Se observan las tres señales clásicas del cloroformo centradas en 77.1 ppm.

De acuerdo a lo observado en los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  de **D1-A** y **D1-B**, al compararlo con el espectro del producto se aprecia que con respecto a **D1-B**, en un principio tenía un sólo tipo de carbono con un  $\delta = 149.7$  ppm, y ahora posee dos tipos de carbono con un  $\delta = 173.6$  y  $170.4$  ppm, esto es debido a que sólo ha sido sustituido uno de los cloros.

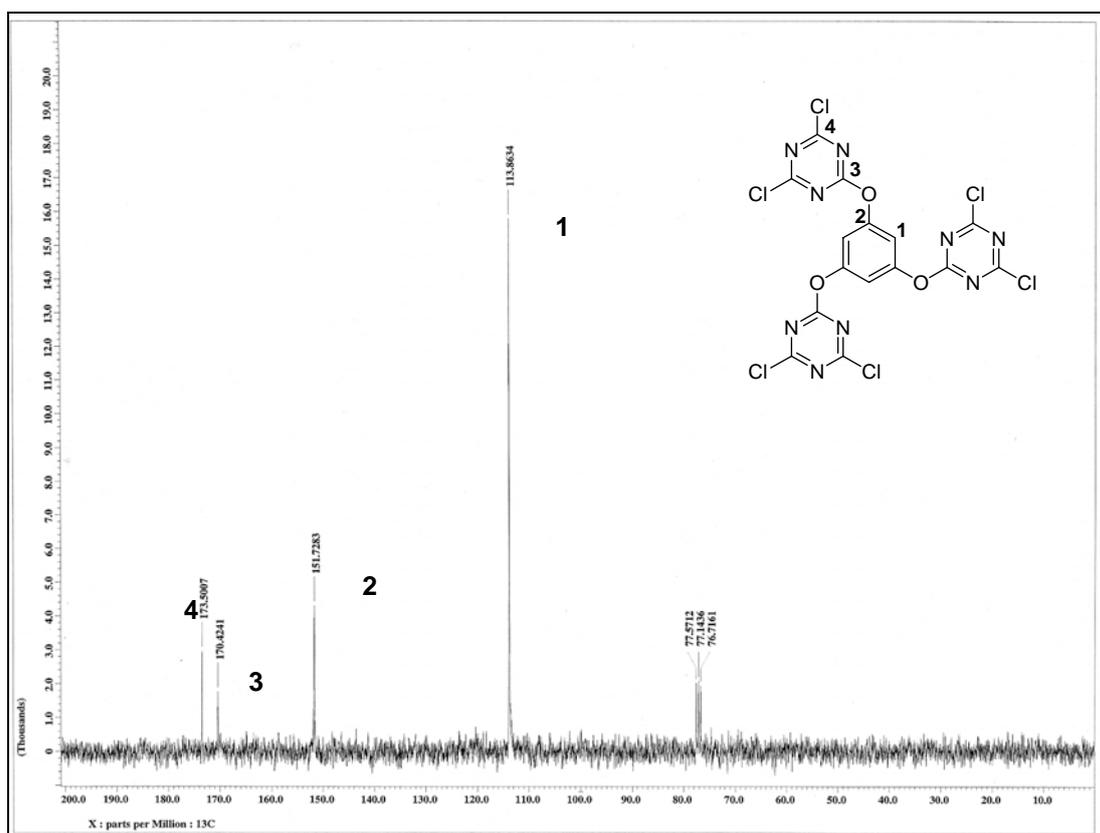


Figura 3.1.3 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **D1** en  $\text{CDCl}_3$

Tabla 3.1.1 Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D1**

C	$\delta(\text{ppm})$
1	113.9
2	151.7
3	170.4
4	173.6

En este caso, se asignan las señales de acuerdo a cada carbono por su abundancia relativa al resto, así como por la densidad electrónica circundante. Se designa

la señal desplazada a campo más bajo para el carbono **4**, ya que siendo el doble de la señal **3**, corresponde a la relación de estos carbonos en la molécula. Al estar unidos a 2 nitrógenos, es lógico que pensar que deberán ser los núcleos

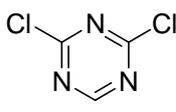
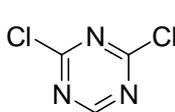
que aparezcan a campo aún más bajo que en la materia prima, debido a la presencia de los oxígenos. Lo mismo sucede con los carbonos de **D1-A**, al unirse con la triazina, sus carbonos son desplazados hacia campo bajo; pasan de  $\delta$  94.6 y  $\delta$  159.4 ppm a  $\delta$  113.9 y  $\delta$  151.7 ppm respectivamente.

## EM

El estudio por EM por la técnica de IE, evidencia la presencia del compuesto esperado.

En la ampliación de una zona específica (Figura 3.1.4) del espectro de EM-IE, se pueden ver las señales correspondientes al ión molecular en 569 m/z y a las pérdidas señaladas en la siguiente tabla:

**Tabla 3.1.2** Fragmentos perdidos en el experimento de FAB+ para el compuesto **D1**

m/z	569	534	385	350
Fragmento perdido	e <sup>-</sup>	Cl	Cl y 	2 Cl y 

Los iones observados corresponden a pérdidas probables debido a la estructura de la molécula.

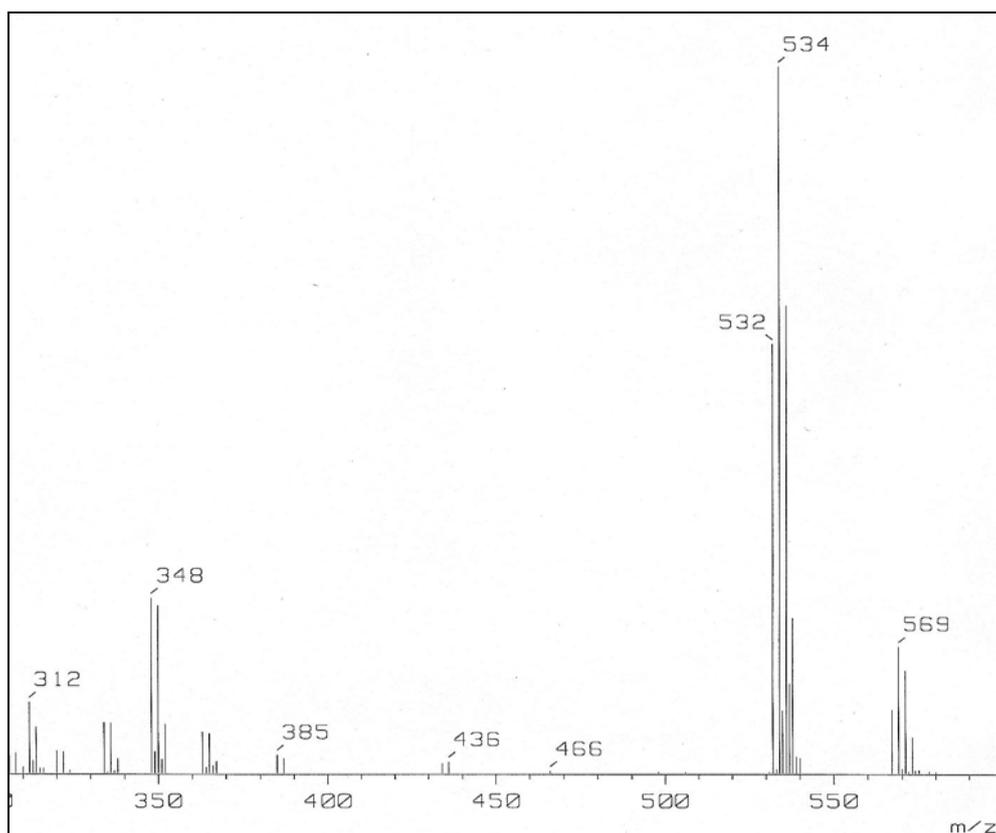


Figura 3.1.4 Ampliación del espectro de IE del compuesto **D1**

Las distribuciones isotópicas que presentan las señales obtenidas experimentalmente corresponden a las calculadas. Para este cálculo se utilizó el programa integrado en el ChemOffice2002®. Todas estas señales son indicativas de la presencia del compuesto deseado.

## AE

Los resultados experimentales de análisis elemental se compararon con el cálculo teórico. Los porcentajes teóricos calculados fueron: C=31.61, H=0.53, N=22.12 y los porcentajes experimentales obtenidos fueron: C=32.84, H=0.67, N=22.53. La diferencia de ambos resultados es posible que se deba a la descomposición que sufre el compuesto, ya que, si es expuesto al aire o a la luz (siendo un compuesto fotosensible), con el transcurso del tiempo el producto comienza a descomponer, por lo que es necesario almacenarlo bajo nitrógeno y sin presencia de luz. La descomposición es promovida por la presencia del segundo cloro de **D1-B**, ya que éste puede reaccionar y ser removido a una temperatura cercana a la ambiental<sup>37</sup> y por lo tanto reaccionar con el agua y el

oxígeno de la atmósfera, generando compuestos secundarios. Esto de acuerdo a lo mencionado en la página 22.

## IR

El espectro de infrarrojo ofrece como información más importante la ausencia de los grupos hidroxilo, por lo que en el espectro la banda ancha clásica perteneciente a la vibración *O-H* ya no está presente. Además, se aprecian el par de bandas en 1259 y 1294  $\text{cm}^{-1}$  del estiramiento asimétrico y otra en 1039  $\text{cm}^{-1}$  por el estiramiento simétrico, de los éteres.

## UV

En espectroscopía de UV se observa sólo un máximo en  $\lambda=207.0$  nm. Siendo éste, diferente a los que presentan **D1-A**:  $\lambda=267$  y  $\lambda=242$  y **D1-B**:  $\lambda=245$ . Esto es debido a la formación de un sólo cromóforo. Los experimentos se realizaron en THF para **D1-A** y **D1-B** y en MeOH para **D1**.

## Propiedades Físicas

Se midió el punto de fusión del producto el cual fue de 160 °C, aunque lo que se observa a esa temperatura es su descomposición antes de que llegase a fundir. Es un polvo cristalino de color blanco soluble en los disolventes orgánicos comunes y es sensible al aire.

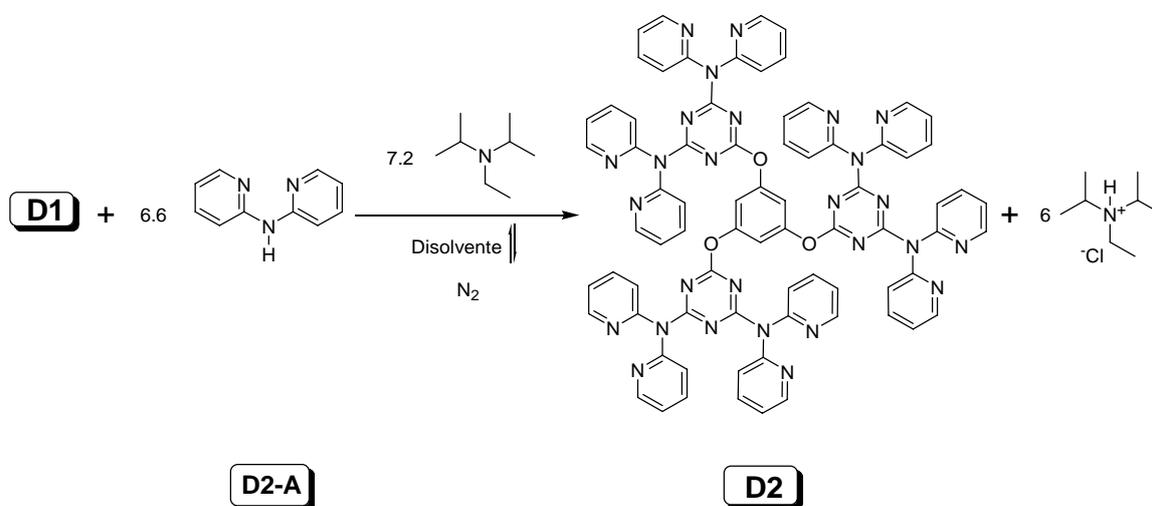
Bajo atmósfera de nitrógeno es estable por meses. El rendimiento de la reacción fue de 66% calculado con base en el 1,3,5-trihidroxibenceno.

## 3.2 DENDRÍMEROS

### 3.2.1 D2

#### 2,2'-dipiridilamina

Debido a los antecedentes encontrados<sup>4</sup> al usar la 2,2'-dipiridilamina (**D2-A**), se decidió llevar a cabo la reacción entre ésta y el compuesto **D1**. Si bien la 2,2'-dipiridilamina por sí sola es capaz de formar compuestos de coordinación con algunos metales de transición formando anillos *quelatos* de 6 miembros, está demostrado que un compuesto que posea varias terminaciones de esta molécula puede formar varios quelatos. Además, se aprovecha el carácter nucleófilico del nitrógeno de la amina, que posee un hidrógeno ácido, el cual puede ser removido al utilizar una base para atrapar el HCl formado después de la sustitución nucleofílica generando de manera sencilla y rápida el producto **D2** (Esquema 3.2.1), bajo las condiciones de reacción adecuadas.



**Esquema 3.2.1** Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-{2'',2'''}-dipiridil-amin)-1',3',5'-triazin]-oxi-benceno. **Compuesto D2**.

Utilizando un ligero exceso de **D2-A** se hizo reaccionar con **D1** en presencia de base, utilizando nuevamente DIPEA, en exceso con relación a **D2-A**, y como disolvente THF. Se llevó a reflujo y se mantuvo por 48 horas. La reacción se realizó bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez transcurrido el tiempo indicado la mezcla de reacción se deja llegar a T.A. y se introduce en baño de hielo/agua

para inducir la precipitación del clorhidrato de la *N,N*-diisopropil-etilamina (DIPEA-H<sup>+</sup>-Cl), el cual se filtra al vacío para separarlo. Se evapora el disolvente y se lava con un poco de etanol. Se redissuelve y el compuesto se precipita por par de disolventes (MeOH/H<sub>2</sub>O), se filtra al vacío y se obtiene un polvo cristalino de color amarillo muy pálido.

Se repitió el mismo procedimiento cambiando el disolvente por tolueno y el tiempo de reacción por 24 horas. Esto con el fin de mejorar el rendimiento, ya que la temperatura de ebullición del tolueno es mayor que la del THF.

Una vez transcurrido el tiempo la mezcla de reacción se deja que alcance la T.A. y se evapora el disolvente, ya que DIPEA-H<sup>+</sup>-Cl permanece soluble en el medio de reacción (Esquema 3.2.1). El producto es un aceite que es redissuelto en metanol y se precipita adicionando agua, lavando al mismo tiempo el subproducto [DIPEA-H<sup>+</sup>-Cl]. El producto es filtrado al vacío y

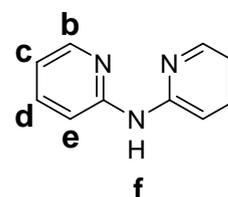


Figura 3.2.1 2,2'-  
dipiridilamina **Compuesto**  
**D2-A**

lavado con agua, se transvasa y se deja secando al vacío y con calentamiento. Con este método el rendimiento mejoró considerablemente y el precipitado ahora es de color blanco. Es muy probable que este cambio de color se deba a la eliminación de impurezas que permanecían junto al compuesto en el primer método. O simplemente a un diferente tamaño de partícula debido al cambio del disolvente que funciona como medio de reacción.

Se analizó el producto por métodos espectroscópicos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, EM-FAB+, EM-ESI, AE, IR y UV, obteniendo los resultados que se detallan a continuación.

## RMN-<sup>1</sup>H

Al observar las señales correspondientes a la materia prima **D2-A** (Figura 3.2.1) y compararlas con las del compuesto **D2** (Figura 3.2.2) se observa que las señales para los protones (Figura 3.2.3) correspondientes a los anillos piridínicos tienen notables diferencias. Por principio en el espectro de **D2-A** las señales correspondientes a los protones **d** y **e** están traslapadas, esto se puede

ver por medio de las integrales; sin embargo en el compuesto **D2** es posible identificar a los 4 diferentes protones, que presentan la multiplicidad esperada de acuerdo a su posición en el anillo.

El desdoblamiento se puede explicar por un diagrama de árbol para cada protón (Esquema 3.2.2). Además, en el espectro de **D2** ya no aparece la señal

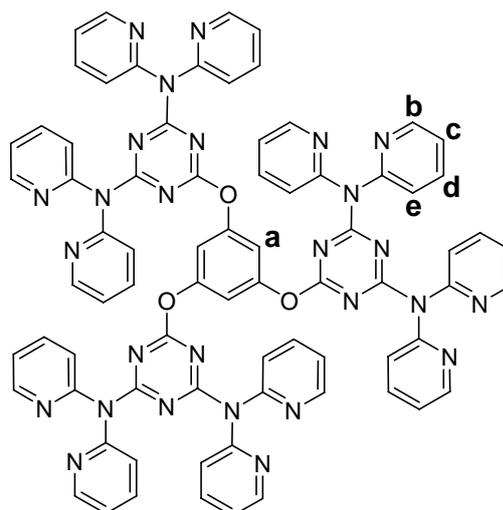


Figura 3.2.2. 1,3,5-tri-[(4',6'-{2'',2'''}-dipiridil-amin)-1',3',5'-triazin]-oxil-benceno, **Compuesto D2**.

correspondiente al protón **f**, que aparecía en 9.20 ppm e integraba para 1. Las constantes de acoplamiento, sin embargo, son parecidas, encontrando valores de:  $^3J_{b-c} = 4.95$  Hz;  $^3J_{d-e} = 7.98$  Hz y  $^3J_{d-c} = 7.43$  Hz. En tanto que para  $^4J_{b-d} = 1.93$  Hz y  $^4J_{c-e} = 1.10$  Hz, esto datos son para la nueva molécula **D2**.

En la ampliación del espectro, en la región de 6.6 a 8.4 ppm se omiten las  $^4J$ , pero sí se muestra la integración de cada señal; siendo consistente con la estructura de **D2**, ya que existen 4 protones piridínicos por cada protón del núcleo. La indicación de los protones por medio de letras corresponde a la Figura 3.2.2.

Tabla 3.2.1 Desplazamientos en ppm de los protones pertenecientes al compuesto **D2** en  $CDCl_3$

H	$\delta$ (ppm)
a	6.71
b	8.33
c	7.04
d	7.56
e	7.39

Al observar el espectro completo se puede apreciar la presencia de agua en el compuesto, sin embargo, éste se fue secando con el tiempo y la presencia de agua no significó

descomposición. En la Tabla 3.2.1 se resume el desplazamiento de cada uno de los protones **a**, **b**, **c**, **d** y **e**. La señal del protón **d** es el más claro ejemplo de cómo se pueden encimar un par de señales. El espectro muestra lo que aparentemente es un triplete en 7.56 ppm, sin embargo, realmente es un doble-doble traslapado

debido a la semejanza de  $J$  (Esquema 3.2.2). En este caso en particular, aunque  $c$  y  $e$ , que son los protones con los que  $d$  se acopla a 3 enlaces de distancia, son muy parecidos, queda claro que no son exactamente iguales, por lo que cada  $J$  es un poco diferente.

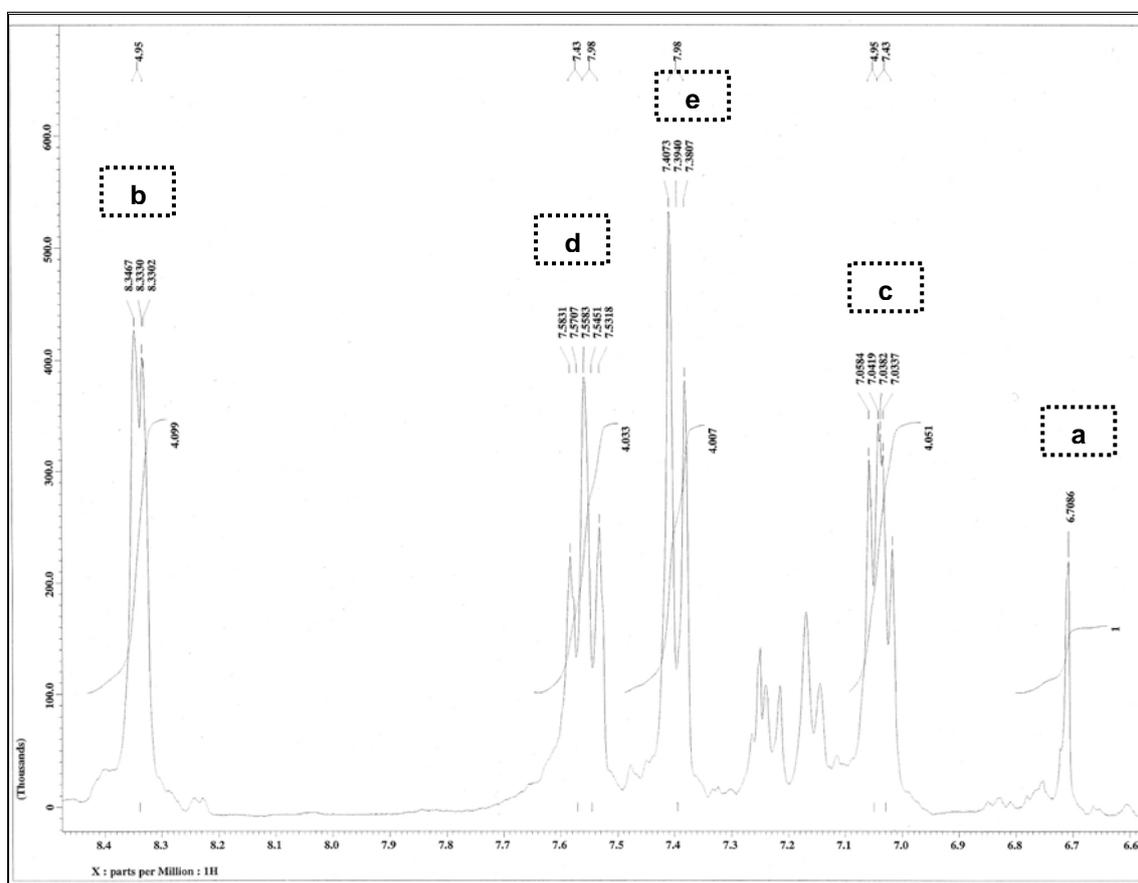
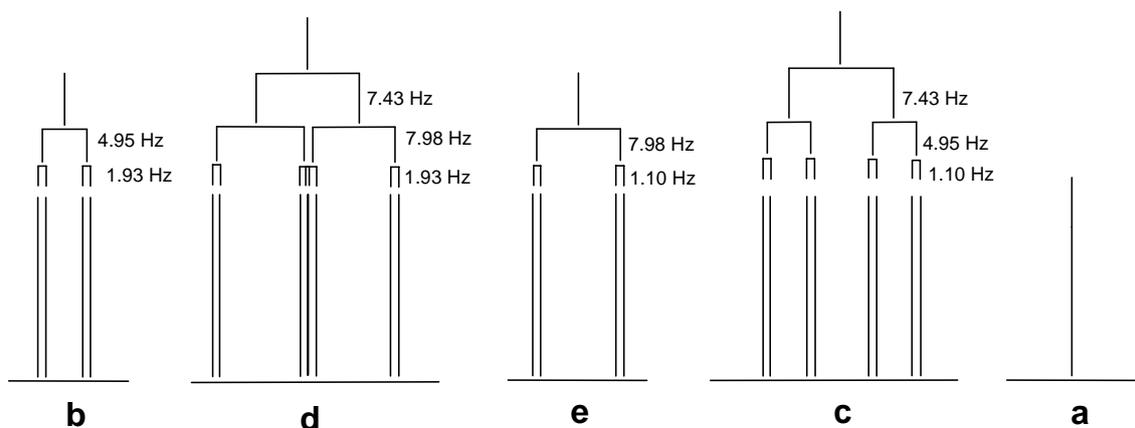


Figura 3.2.3 Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto D2 en CDCl<sub>3</sub>



Esquema 3.2.2 Representación mediante un diagrama de árbol con los valores de las  $J$  obtenidas para el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto D2, sintetizado en este trabajo

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 

El espectro del análisis de carbono  $^{13}\text{C}$  por RMN arrojó los datos esperados para una molécula con la estructura propuesta. Se pueden observar 9 señales provenientes de 9 diferentes tipos de carbono presentes en la molécula. Los cuales se asignan a continuación por medio de las siguientes figuras (3.2.4 y 3.2.5).

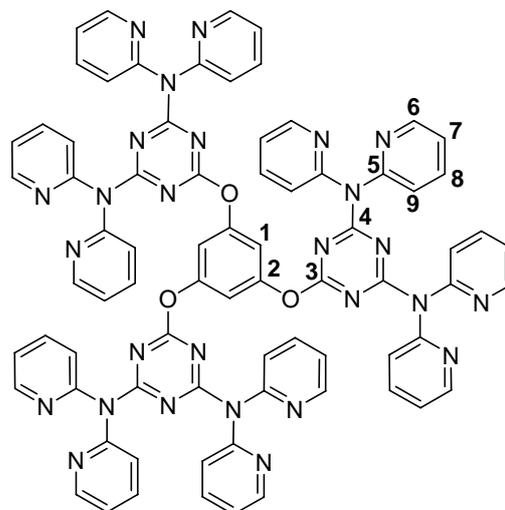


Figura 3.2.4. 1,3,5-tris-[(4',6'-{2'',2'''}-dipiridilamin)-1',3',5'-triazin)-oxi]-benzene **Compuesto D2**

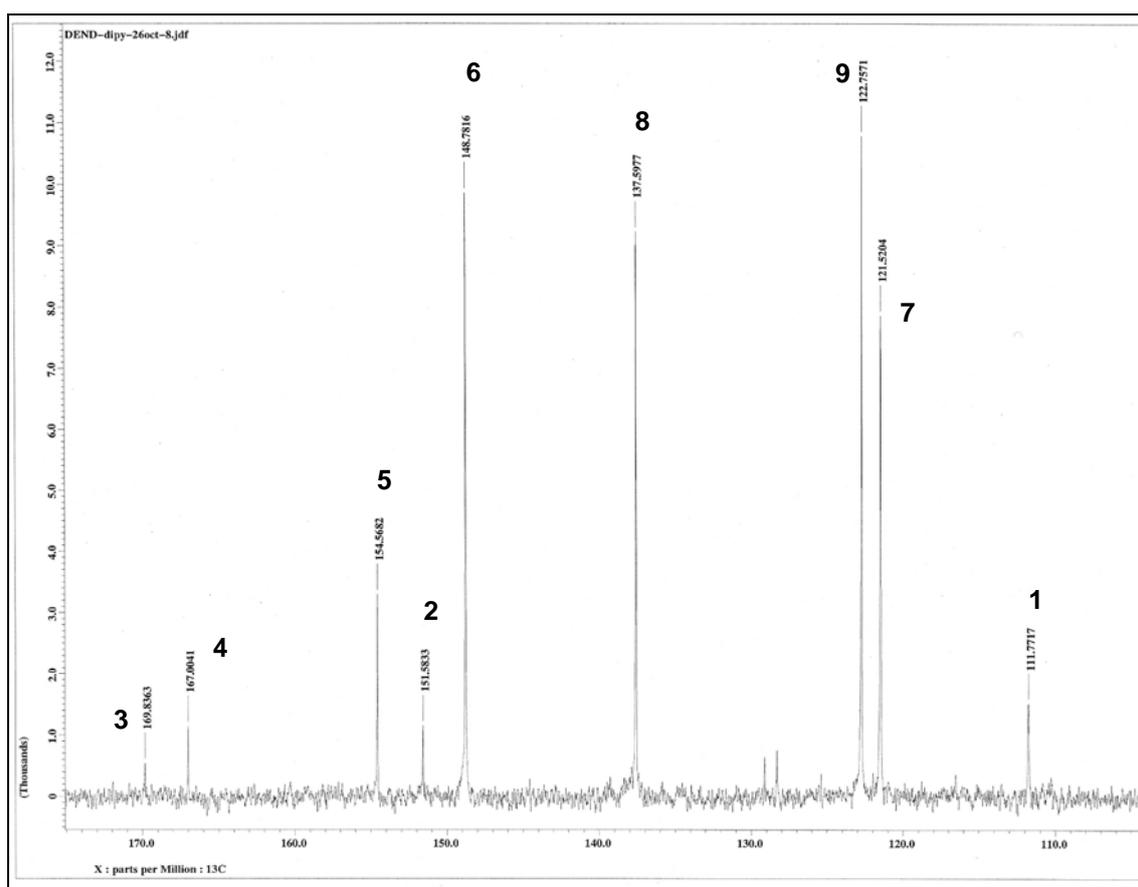


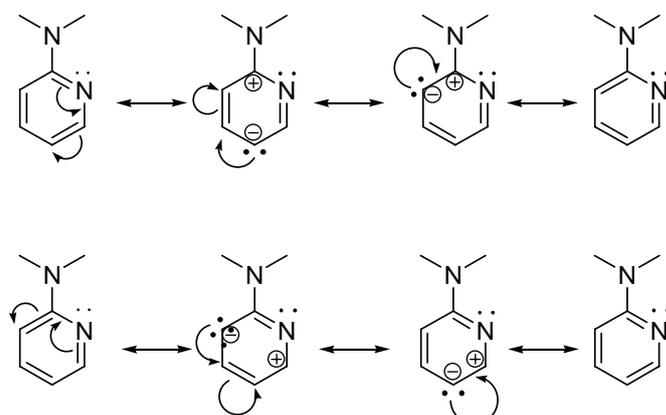
Figura 3.2.5 Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **D2** en  $\text{CDCl}_3$

Se puede apreciar como los carbonos aparecen de acuerdo a lo esperado y se resumen en la Tabla 3.2.2.

**Tabla 3.2.1** Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D2** en CDCl<sub>3</sub>

C	δ(ppm)
1	111.8
2	151.6
3	169.8
4	167.0
5	154.6
6	148.8
7	121.5
8	137.6
9	122.7

Los que pertenecen a la triazina (**3** y **4**) están desplazados a campo bajo, más que cualquier otro y con intensidades pequeñas por ser carbonos *sp*<sup>2</sup> unidos a 3 heteroátomos. Además, se aprecia que respecto a **D1**, estas señales están a la inversa, ya que **3** aparece ahora en campo más bajo que **4**, lo que nos indica que el átomo sustituyente en este carbono (**4**) ha sido cambiado. No obstante, este cambio también afecta al resto de los núcleos, ya que **3** también es desplazado 1 ppm. Las señales de los carbonos **1** y **2** provenientes del anillo aromático central, aparecen similar desplazamiento químico que en el compuesto **D1**; sin embargo, así como **3**, **1** es desplazado 2 ppm hacia campo bajo. En este caso, éstos, con intensidades menores en relación al resto de los carbonos, debido a que son los menos abundantes de la molécula.



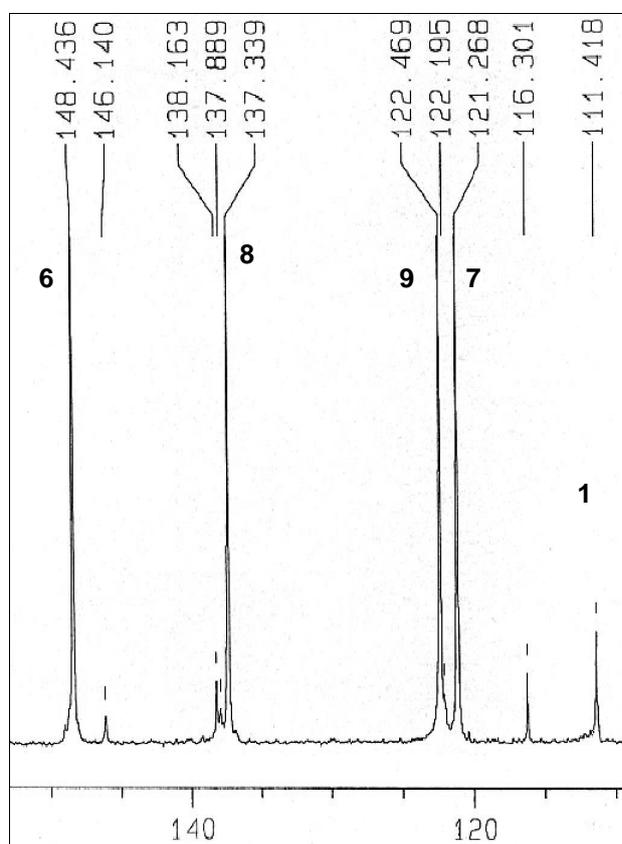
**Figura 3.2.6** Estructuras de resonancia para una piridina 2-sustituída

Para los carbonos pertenecientes a los anillos piridínicos, se puede apreciar al comparar el espectro de RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de la materia prima **D2-A**, con los de **D2**, los carbonos **5**, **6** y **8** prácticamente mantienen su  $\delta$ . Sin embargo, los carbonos **7** y **9** una vez que se lleva a cabo la reacción modifican su  $\delta$  alrededor de 9 y 6 ppm respectivamente. Esto es debido a que ocupan las posiciones *orto* y *para* respecto al carbono unido al nitrógeno de la amina y son las posiciones que se ven modificadas por la aromaticidad del anillo y la

presencia del nitrógeno en él (Figura 3.2.6). Observando el espectro de **D2** se aprecia que la única señal presente aparte de las antes mencionados, es la del TMS.

### DEPT [ $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ]

En el experimento DEPT se pueden ver las señales correspondientes a carbonos primarios y terciarios ( $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}$ , respectivamente) de una forma distintiva (positivos) de los carbonos secundarios ( $\text{CH}_2$ ) (negativos) y los carbonos cuaternarios ( $\text{C}$ ) desaparecen.



**Figura 3.2.7** Ampliación del espectro del experimento DEPT- $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ] en RMN para el compuesto **D2** en  $\text{CDCl}_3$

Para esta molécula se tienen la existencia de carbonos terciarios y cuaternarios, aunque en este caso sería más correcto llamarlos carbonos  $sp^2$  o  $sp^3$ , ya que técnicamente no están unidos a 3 o 4 átomos de carbonos, según el caso. Sin embargo, efectivamente son del tipo  $\text{CH}$  o  $\text{C}$ ; por lo que es posible asignar las señales de acuerdo a esta característica. Este experimento aplicado al compuesto **D2** ofreció los siguientes resultados.

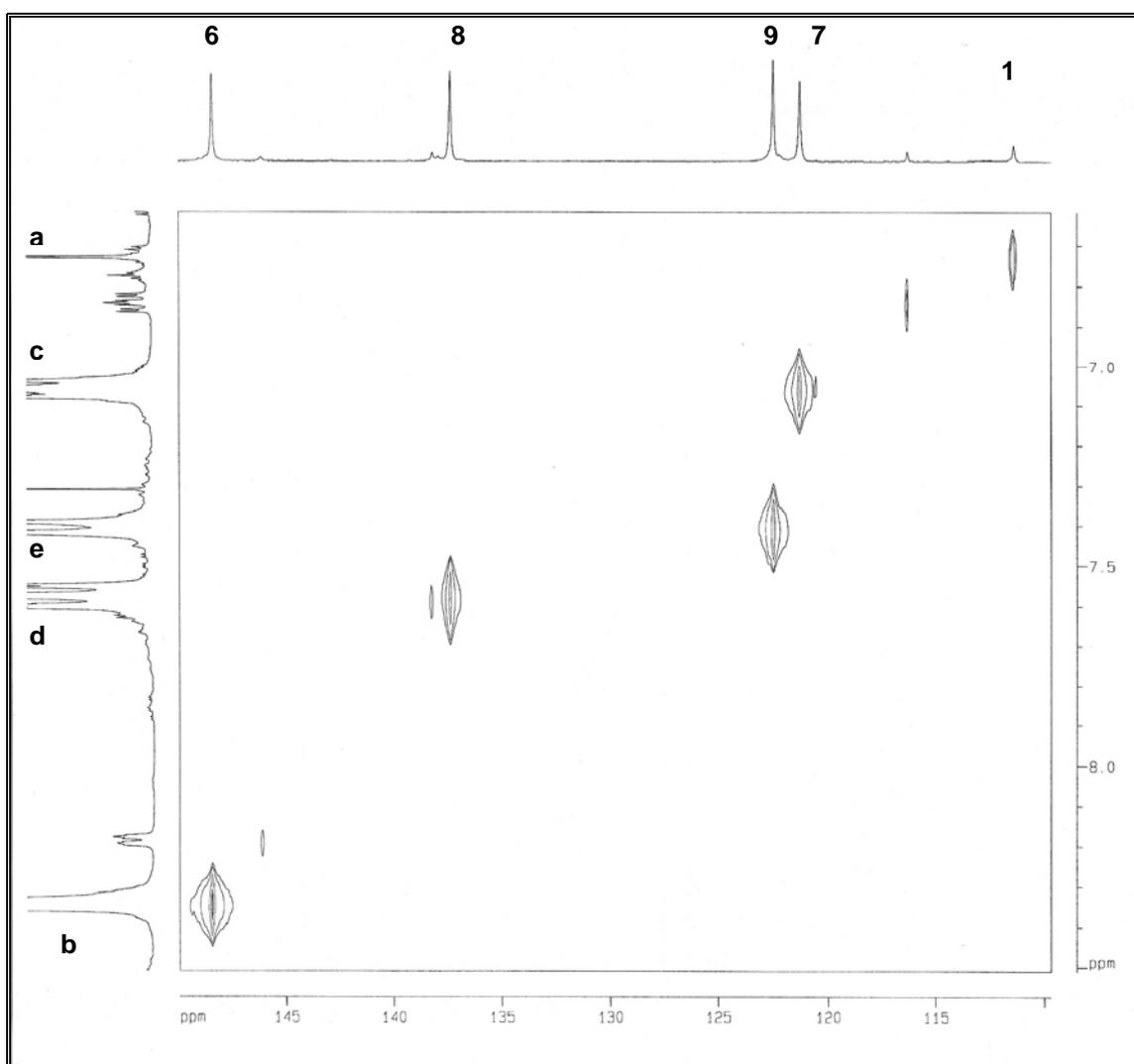
En la Figura 3.2.7 se muestra una ampliación del espectro del compuesto **D2** comprendiendo la zona de 100 a 160 ppm aproximadamente, debido a que es en esta zona donde se encuentran las señales. Éstas, corresponden a los carbonos terciarios de las piridinas y del núcleo (carbonos tipo  $\text{CH}$ ), las señales de los carbonos tipo  $\text{C}$  o que no tienen hidrógenos unidos directamente, han desaparecido.

Aunque es posible asignar las señales a cada carbono correspondiente, el experimento DEPT se utilizó para obtener un espectro de un experimento HETCOR, que se muestra a continuación.

### HETCOR [ $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ]

En el experimento de correlación  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , es posible observar los acoplamientos  $\text{C-H}$  a un enlace de distancia, por lo que se puede asignar cual protón está enlazado directamente con cada carbono.

Por lo que se realizó un experimento HETCOR [ $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ] al compuesto **D2**. Figura 3.2.8.



**Figura 3.2.8** Ampliación del espectro del experimento HETCOR- $[^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}]$  en RMN para el compuesto **D2** en  $\text{CDCl}_3$

## EM

Se realizó el estudio del compuesto obtenido por espectrometría de masas. Se utilizaron dos técnicas. Primero se analizó por el método de FAB+ (Bombardeo de Átomos Rápidos) y posteriormente por ESI (Ionización por Electropray), también en modalidad positiva. Se detallan los resultados a continuación.

Al realizar la fragmentación por FAB+ se logró observar el pico correspondiente al ion molecular y picos que corresponden a la pérdida de algunos fragmentos.

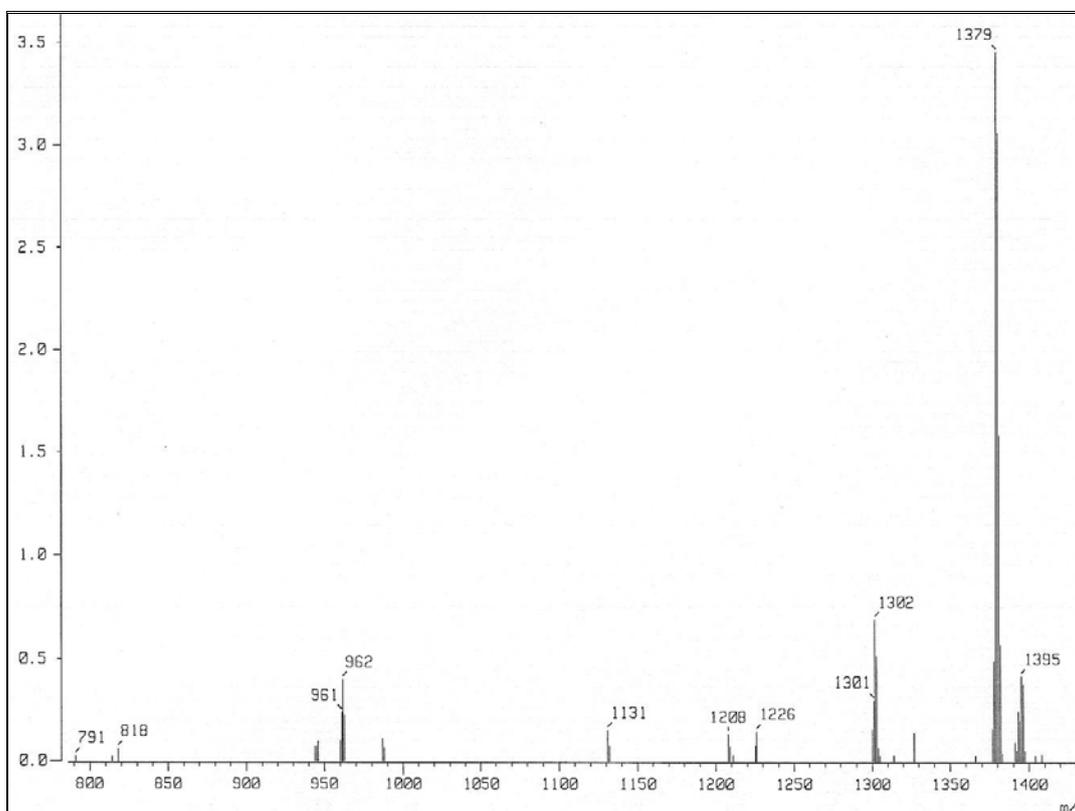
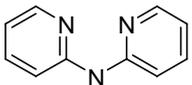
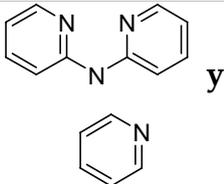
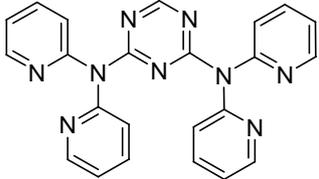


Figura 3.2.9 Ampliación del espectro de FAB+ del compuesto D2

En la Tabla 3.2.3 se identifican las señales según la relación masa /carga, a los fragmentos que corresponden. Se indica m /z y el fragmento que perdió.

Tabla 3.2.3 Fragmentos perdidos en el experimento de FAB+ para el compuesto D2

m/z	1378	1302	1226
Fragmento perdido	e <sup>-</sup>		2 
m/z	1208	1131	961
Fragmento perdido		 y 	

Por el método de ESI se encontraron diferentes patrones de fragmentación. Ya que este tipo de análisis es de naturaleza más suave que el análisis por FAB+, energéticamente hablando, la molécula generalmente no se fragmenta tanto. Se utilizó acetonitrilo como disolvente.

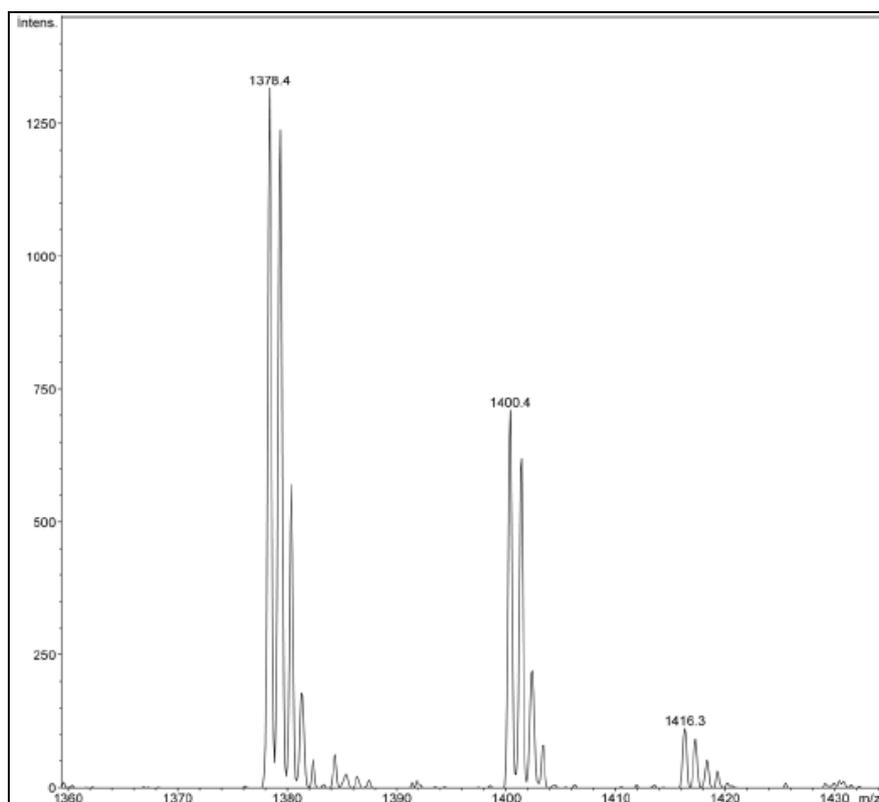


Figura 3.2.10 Ampliación del espectro de ESI del compuesto D2

En la figura anterior se puede apreciar una señal correspondiente al ion molecular con 1378 m/z. La distribución isotópica de las señales obtenidas

experimentalmente, es consistente con las calculadas con el programa integrado en el ChemOffice2002®. Se observan dos señales que presentan exactamente la misma isotopía que el ion molecular, estos picos corresponden a la suma de 22 y 38 unidades. Esto se debe a la presencia de sodio y potasio; ya que en este tipo de análisis es muy común la presencia de sales inorgánicas, en especial de sales de sodio encontradas muchas veces del material de vidrio utilizado en el sistema de introducción de la muestra.<sup>66</sup> Esto, con la respectiva pérdida de un protón al intercambiarse por el catión metálico (Esquema 3.2.3).

Este tipo de relación hallada para el ion molecular está presente en otras señales del espectro de ESI. Para la señal de mayor intensidad, localizada en 589 m/z se observa un pico con isotopía idéntica 22 unidades adelante.

Una señal inesperada que indudablemente es producto del compuesto **D2**, es una señal en 2756 m/z; señal que corresponde a dos veces el peso molecular del compuesto.

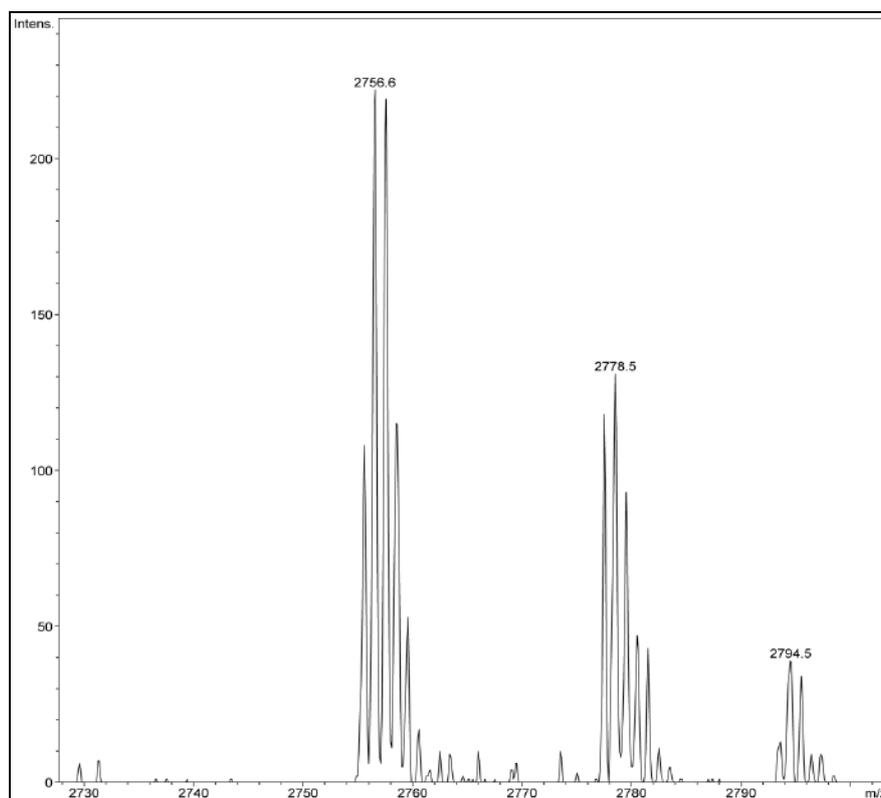
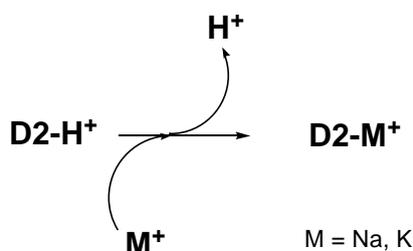


Figura 3.2.11 Ampliación del espectro de ESI del compuesto **D2**

<sup>66</sup> Treger, J; *Internat. J. Mass Spectrom.* **200**, (2000), 387.

La distribución isotópica obtenida experimentalmente coincide con la calculada con ChemOffice2002®, esto es, para dos moléculas de **D2**. Análogamente, también posee dos señales con isotopía idéntica correspondientes a la suma de 22 y 38 unidades  $m/z$ .



**Esquema 3.2.3** Descripción de la pérdida de un protón y la ganancia de un catión de sodio o potasio en el experimento ESI para generar nuevos iones.

## AE

Se calculó el porcentaje de cada elemento en la molécula y se comparó con el porcentaje obtenido experimentalmente arrojando una diferencia que no es significativa. Los datos teóricos son: C=65.35, H=3.73, N=27.44 en tanto que los porcentajes experimentales fueron: C=64.98, H=3.67, N=26.91; todos expresados en porcentaje.

## IR

En el espectro de **D2** la señal más importante que nos brinda el espectro es la banda en  $1386\text{ cm}^{-1}$  más intensa que el resto, debido a la vibración *C-N*. Y las señales en  $3055$  y  $3007\text{ cm}^{-1}$  provenientes de las vibraciones *C-H* de una piridina.

## UV

Por medio del análisis de UV podemos observar que para la molécula **D2** existen tres máximos localizados en  $\lambda=281$ ,  $\lambda=242\text{ nm}$  y  $\lambda=205\text{ nm}$ . Esto es diferente al compuesto **D1** que sólo tiene un máximo. Esto es indicativo de que las propiedades como cromóforo han sido modificadas encontrando al menos

tres grupos independientes en la molécula. La determinación se realizó en MeOH.

### **Propiedades Físicas**

Al medir el punto de fusión del producto se observó que parecía perder disolvente en el proceso, esto fue a una temperatura por encima de los 100 °C. Al continuar con el proceso se observó que el producto se quedó con apariencia chiclosa alrededor de los 265 °C, la causa probable sea que descompone a esa temperatura.

Es un polvo cristalino de color blanco soluble en los disolventes orgánicos comunes. Aunque el color depende también del disolvente del cual se obtenga el precipitado, esto es debido a que se cambia el tamaño de partícula o inclusive la presencia de algunas impurezas que no permanecen presentes al cambiar de disolvente. El compuesto es estable al aire.

El rendimiento de la reacción en THF es de 37% con base en **D1**.

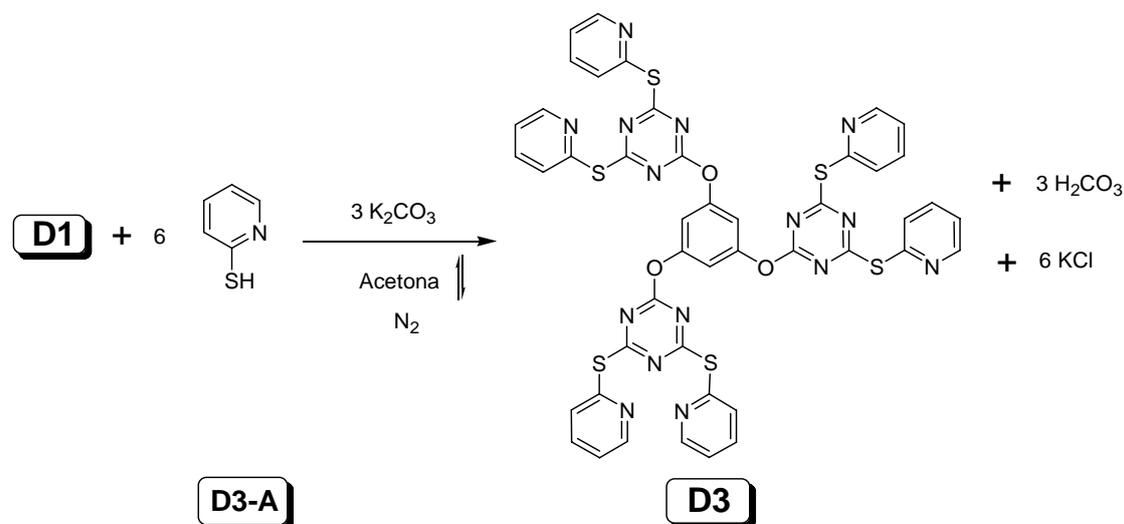
El rendimiento de la reacción en Tolueno es de 54% con base en **D1**.

### 3.2.2 D3

#### 2-mercapto-piridina

De forma similar, la 2-mercapto-piridina posee un hidrógeno ácido fácilmente removible por medio del uso de una base. Como se vio en la página 8 de la parte introductoria, el empleo de estos reactivos en presencia de triazina, da a lugar a la formación de un ligante tridentado tipo pinza el cual reacciona con un compuesto de paladio para dar lugar a un compuesto iónico.<sup>15</sup>

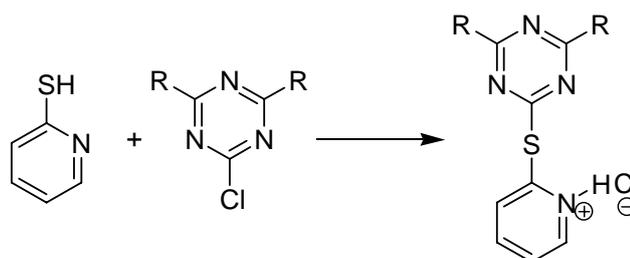
Con la experiencia previa adquirida en el laboratorio se llevó a cabo la reacción entre **D1** y la 2-mercapto-piridina (**D3-A**) en ausencia y en presencia de base (Esquema 3.2.4). Como en las reacciones anteriores se agregó un ligero exceso del nucleófilo y cuando se usó, también de la base. En este caso la base que se utilizó fue  $K_2CO_3$  y ambas reacciones se realizaron en acetona como disolvente, llevando a reflujo por 24 horas y bajo atmósfera de nitrógeno.



Esquema 3.2.4 Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-{2''-piridil-tiolil}-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno. Compuesto **D3**.

Para la reacción en ausencia de base se obtiene un precipitado amarillo, después de retirar el disolvente se obtiene un sólido de consistencia chiclosa. Esto es debido a que el HCl formado como subproducto de la reacción no es retirado del compuesto y permanece formando una sal, en este caso es muy probable que la basicidad del nitrógeno de la piridina funcione como receptor del protón (Esquema 3.2.5). En cambio, para la reacción llevada a cabo en

presencia de base, el producto se obtiene en forma de un precipitado amarillo, el cual se mantiene en suspensión, por lo que es fácilmente decantado para separarlo de la base, la



Esquema 3.2.5 D3-A como nucleófilo y base.

cual permanece insoluble en el fondo del matraz, neutralizando el HCl remanente. Se filtra al vacío y se observa un precipitado cristalino de color amarillo. El rendimiento es mejor en presencia de base. El sólido obtenido (**D3**) se analizó por métodos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , EM-FAB+, EM-ESI, AE, IR y UV, obteniendo los resultados que se detallan a continuación.

## RMN- $^1\text{H}$

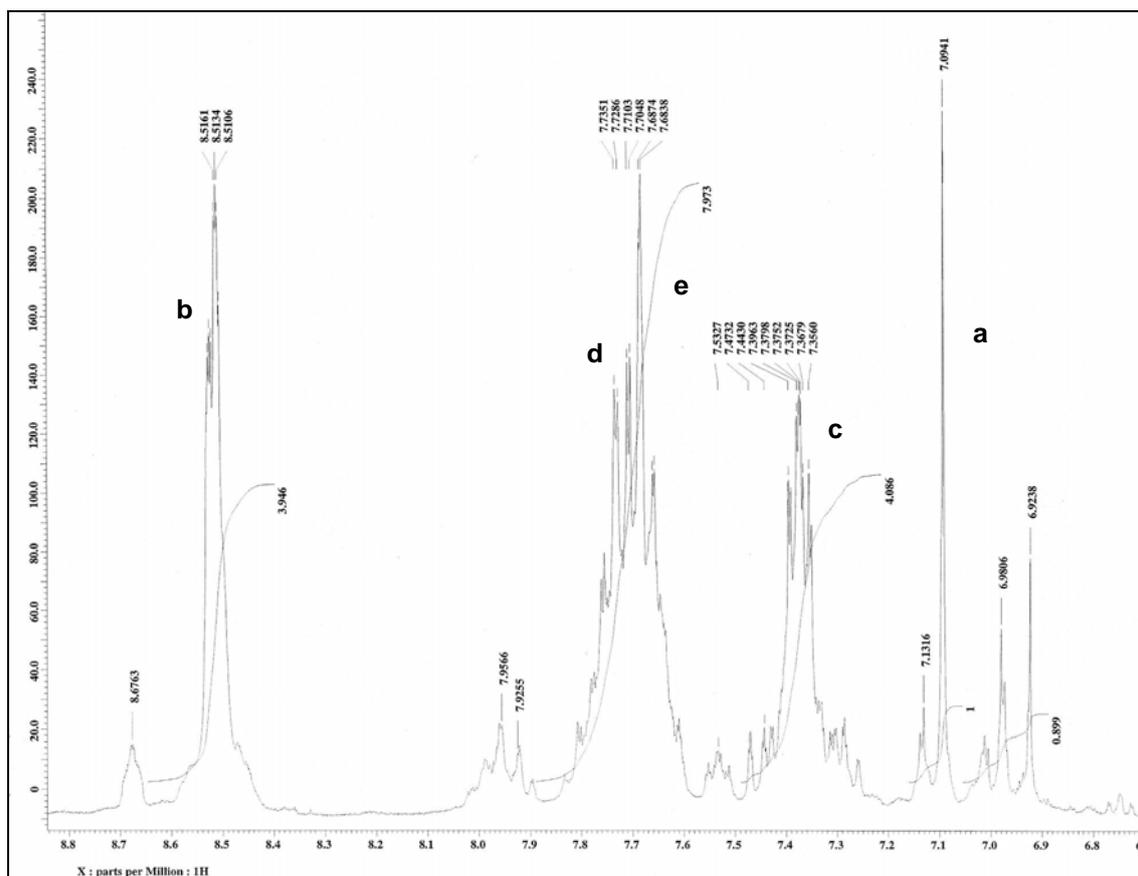


Figura 3.2.12 Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **D3** en  $\text{CDCl}_3$

De acuerdo a lo apreciado en la figura anterior, es posible ver cuatro grupos de señales, tres de las cuales pertenecen a los protones piridínicos. Se esperan desdoblamientos similares a los del compuesto **D2**, debido a que los anillos aromáticos son igualmente, piridinas *orto* substituidas.

Estos desdoblamientos generan traslapes que se pueden explicar por un diagrama de árbol como en el ejemplo anterior, sin embargo, en este caso es más complicado, ya que como puede verse en el espectro (Figura 3.2.12), aún para los 3 protones (**a**) del anillo central, la presencia de **D3-A** provoca que éstos ya no sean iguales y el

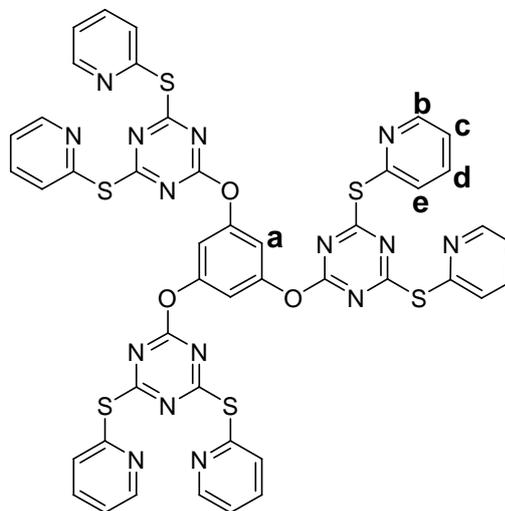


Figura 3.2.13 1,3,5-tri-[(4',6'-{2''-piridil-tiolil}-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno **Compuesto D3**

desplazamiento químico no sea el mismo. Además, el que en esta molécula el átomo en la posición *orto* al nitrógeno piridínico sea un azufre en lugar de nitrógeno (Figura 3.2.13), afecta no sólo los  $\delta$  sino también las multiplicidades de los protones.

Sin embargo, las integrales nos proporcionan la información necesaria para saber a cual protón es debida cada señal; esto aunado a las constantes de acoplamiento. De acuerdo a los valores obtenidos, las  $^3J$  modifican su valor en **D3** respecto a **D3-A**, aunque las  $^4J$  permanecen iguales. Esto es en este caso, general para los 4 tipos de protones piridínicos.

Analizando un poco más por separado cada señal podemos darnos cuenta de que el protón **b** se mueve alrededor de 1 ppm hacia campo más bajo, esto es debido a que es una posición que ocupa en el anillo de una piridina y esto aunado a la presencia del átomo de azufre. De acuerdo a las estructuras resonantes mostradas en el Figura 3.2.6 de la página 54, se puede observar que la posición del protón **b** es la que soporta la carga positiva; la otra posición que tiene la misma característica es en el carbono enlazado directamente al azufre.

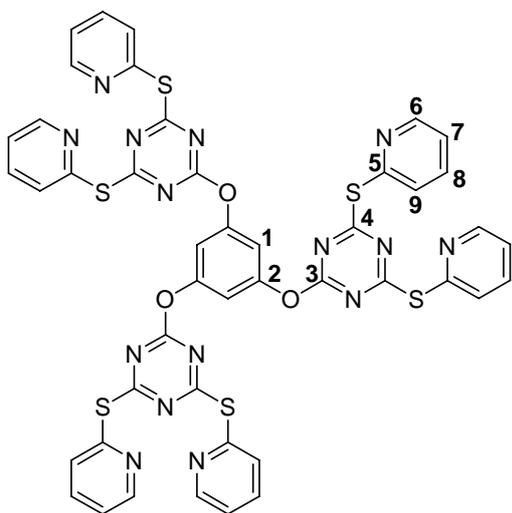
**Tabla 3.2.4** Desplazamientos en ppm de los protones pertenecientes al compuesto **D3** en CDCl<sub>3</sub>

H	δ(ppm)
a	7.12
b	8.50
c	7.36
d	7.72
e	7.72

Recordando el caso anterior (sección 3.2.1), donde los protones **d** y **e** de la materia prima **D2-A** se traslapan, apareciendo con el mismo δ, sin embargo, cuando se forma el dendrímico **D2**, estos protones se separan y se muestran con diferente δ y se pueden identificar. En el caso de **D3** sucede lo contrario. Para la materia prima **D3-A**, los protones **d** y **e** son claramente identificables debido a que tiene diferente δ, no obstante, cuando se ha formado el dendrímico **D3**, los protones **d** y **e** presentan el mismo δ y sus señales se presentan traslapadas en el espectro. Así mismo, en este compuesto la señal de los protones del núcleo se ha desplazado y se ha ensanchado.

### RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}

Para el análisis del espectro de carbono-13, se han asignado en forma similar el número del carbono, debido a la similitud con la molécula **D2**.



**Figura 3.2.14** 1,3,5-tri-[(4',6'-{2''-piridil-tiolil}-1',3',5'-triazin)-oxil]-benceno **Compuesto D3**

Se esperaban en principio 9 señales. Sin embargo como se aprecia en el espectro de <sup>1</sup>H, pueden existir señales que estén traslapadas o al menos muy cercanas.

Los carbonos pertenecientes a la triazina tienen entorno químico diferente en esta molécula, respecto a **D1** (comparativamente a **D2**). Esto hace aún más evidente el efecto que tiene la presencia del azufre, quien

tiene un mayor efecto de “desprotección” sobre los otros átomos enviándolos hacia campo más bajo (Figura 3.2.15). El caso más notorio es el de **4**, que ahora

aparece en 182 ppm, moviéndose alrededor de 10 ppm. Esto es claramente la comprobación de la formación del enlace C-S.

En general vemos un patrón de aparición para los carbonos, similar al compuesto **D2** pero con desplazamiento químico diferente. Siendo el más evidente el anteriormente mencionado.

**Tabla 3.2.5** Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D3** en CDCl<sub>3</sub>

C	$\delta(\text{ppm})$
1	113.4
2	152.0
3	167.7
4	182.5
5	150.8
6	150.3
7	124.9
8	138.2
9	131.0

La Tabla 3.2.5 resume lo que se ve en el espectro. Ahora los carbonos **5** y **6** se presentan muy cercanos en la zona de aparición del carbono **2**, provocando señales casi traslapadas. Sin embargo, aún es posible diferenciarlas de **2** por su intensidad; ya que **2** es menos abundante que **5** y

**6**, muestra una señal menos intensa.

Tanto en los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H, se observan pequeñas señales que corresponden a impurezas que provienen de la formación de subproductos. Éstos, corresponden muy probablemente a moléculas en las cuales no se ha llevado a cabo completamente la sustitución de los cloros y por la tanto y debido a su naturaleza muy semejante, es difícil su separación del producto mayoritario. Existen técnicas para proceder a una separación de este tipo de compuestos con naturaleza muy similar como la cromatografía de exclusión o permeación en gel, las cuales sin embargo, tienen un alto costo económico.<sup>67</sup>

<sup>67</sup> Cho, S. Y.; Chang, Y.; Kim, J. S.; Lee, S. C.; Kim, C. *Macromol Chem Phys* **202**, (2001), 263.

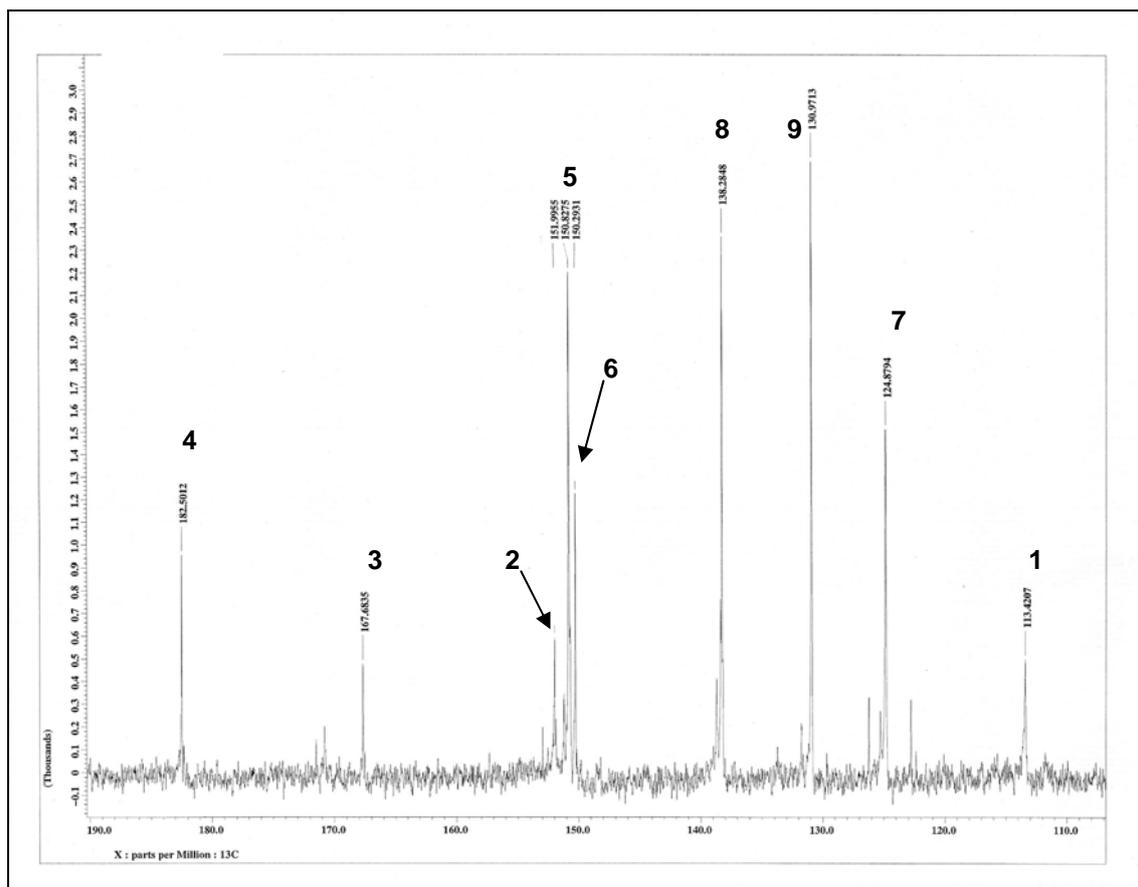


Figura 3.2.15 Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **D3** en  $\text{CDCl}_3$

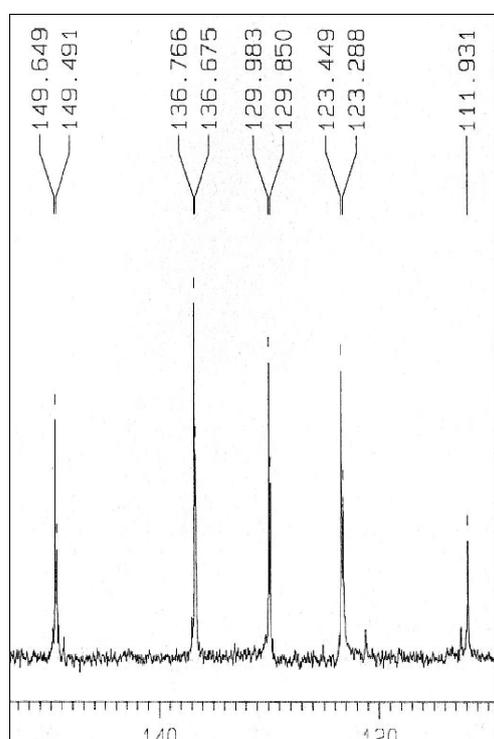


Figura 3.2.16 Ampliación del espectro del experimento DEPT- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  en RMN para el compuesto **D3** en  $\text{CDCl}_3$

Además, a pesar de que **5** y **6** pertenecen a una piridina 2-sustituida, como en el caso de **D2**, sus  $\delta$  cambian, ya que ahora para **D3** aparecen con  $\delta$  muy similar, a diferencia de **D2** que sus señales están bastante separadas.

### DEPT [ $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ]

Siguiendo lo realizado para el compuesto **D2**, se ha llevado a cabo para **D3** un experimento DEPT con el fin de corroborar las posiciones de los carbonos (Figura 3.2.16). Se observa

que los carbonos que permanecen son los carbonos tipo CH (1, 6, 7, 8 y 9). Se ha conjuntado este resultado con un experimento HETCOR.

### HETCOR [ $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ]

En la Figura 3.2.17 es posible observar por medio del experimento HETCOR que las señales están correctamente asignadas y que el protón **d** está traslapado con el protón **e**. Estos corresponden a los carbonos señalados en el espectro, por lo que se corrobora que la fórmula es correcta para este compuesto.

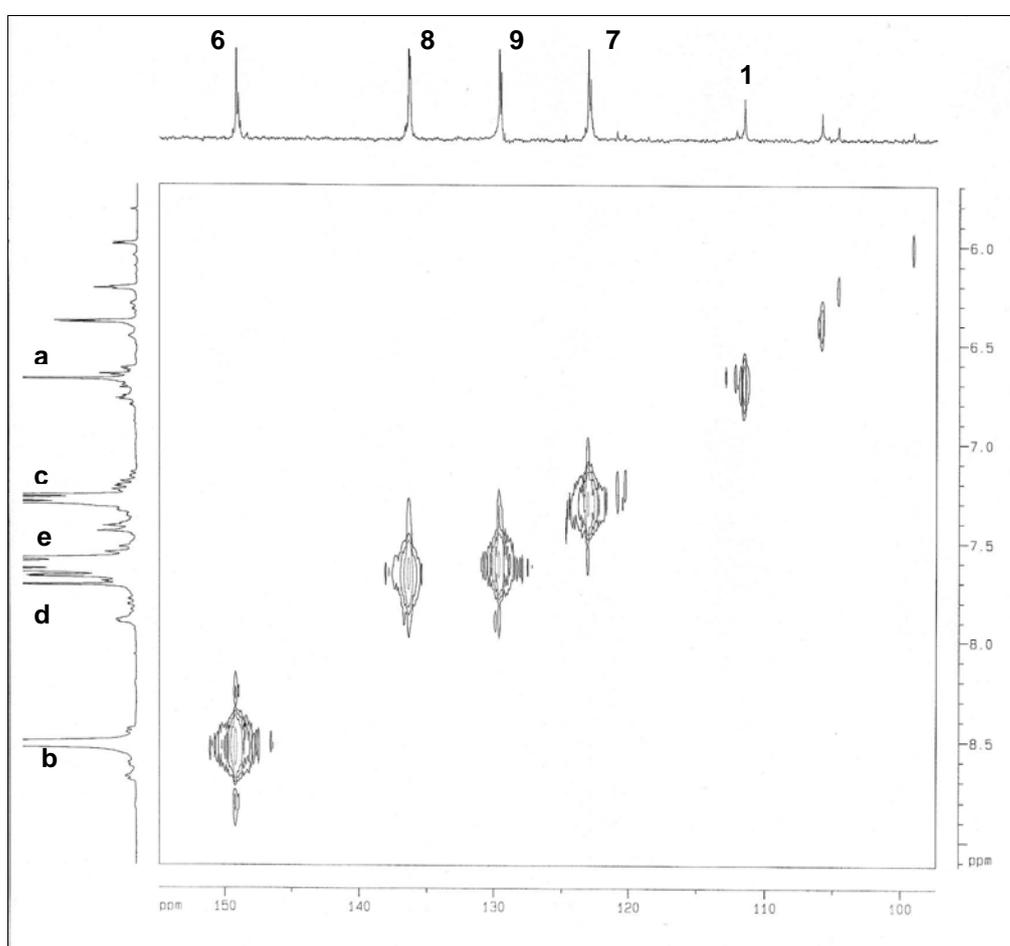


Figura 3.2.17 Ampliación del espectro del experimento HETCOR- $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  en RMN para el compuesto **D3** en  $\text{CDCl}_3$

### EM

Así como en el caso anterior, se llevaron a cabo análisis por medio de las técnicas denominadas FAB+ y por ESI en modo positivo para analizar la información que podían brindar cada una de éstas.

En teoría, ambas técnicas deben ser eficientes para la elucidación de compuestos de este tipo, ya que por su tamaño y por lo tanto, peso molecular, no es posible su caracterización por la técnica de IE, debido a las limitantes de esta técnica mencionada, a pesar de la naturaleza orgánica del compuesto.

Aunque siempre una limitante será el comportamiento del compuesto, ya sea al momento de la disolución o al estar en fase gas, ambas necesarias para estas técnicas, así como su estabilidad y facilidad para ionizarse.

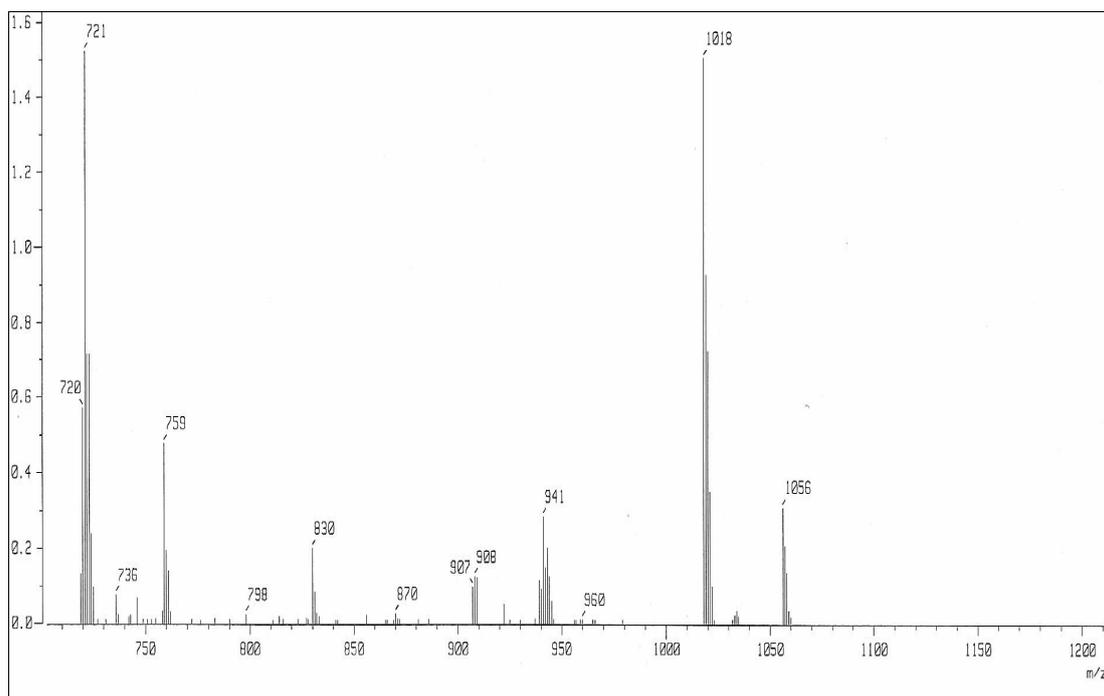
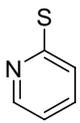
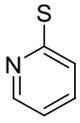
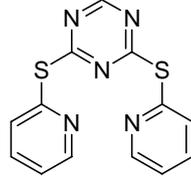


Figura 3.2.18 Ampliación del espectro de FAB+ del compuesto D3

Se puede apreciar que existe un pico con un PM superior, que corresponde al intercambio de un protón por un catión potasio, esto llevado a cabo por la molécula sin fragmentar. El resto de los picos o señales encontradas son indicativas de la presencia de la molécula propuesta. Además la distribución isotópica experimental corresponde a un compuesto con fórmula mínima igual a:  $C_{45}H_{27}N_{15}O_3S_6$ , que es la fórmula exacta del compuesto D3. Se calculó la distribución isotópica con ChemOffice2002® y es semejante a la experimental.

Para el análisis por FAB+ encontramos el ión molecular así como la pérdida de algunos fragmentos (Figura 3.2.18), los cuales se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 3.2.6 Fragmentos perdidos en el experimento de FAB+ para el compuesto D3

m/z	1056	1018	941
Fragmento perdido	H <sup>+</sup> (+ K <sup>+</sup> )	e <sup>-</sup>	
m/z	908	830	721
Fragmento perdido		 y 	

Para el análisis por medio de ESI se encontró que el ion molecular es muy pequeño, sin embargo, existen otros picos que son elucidables.

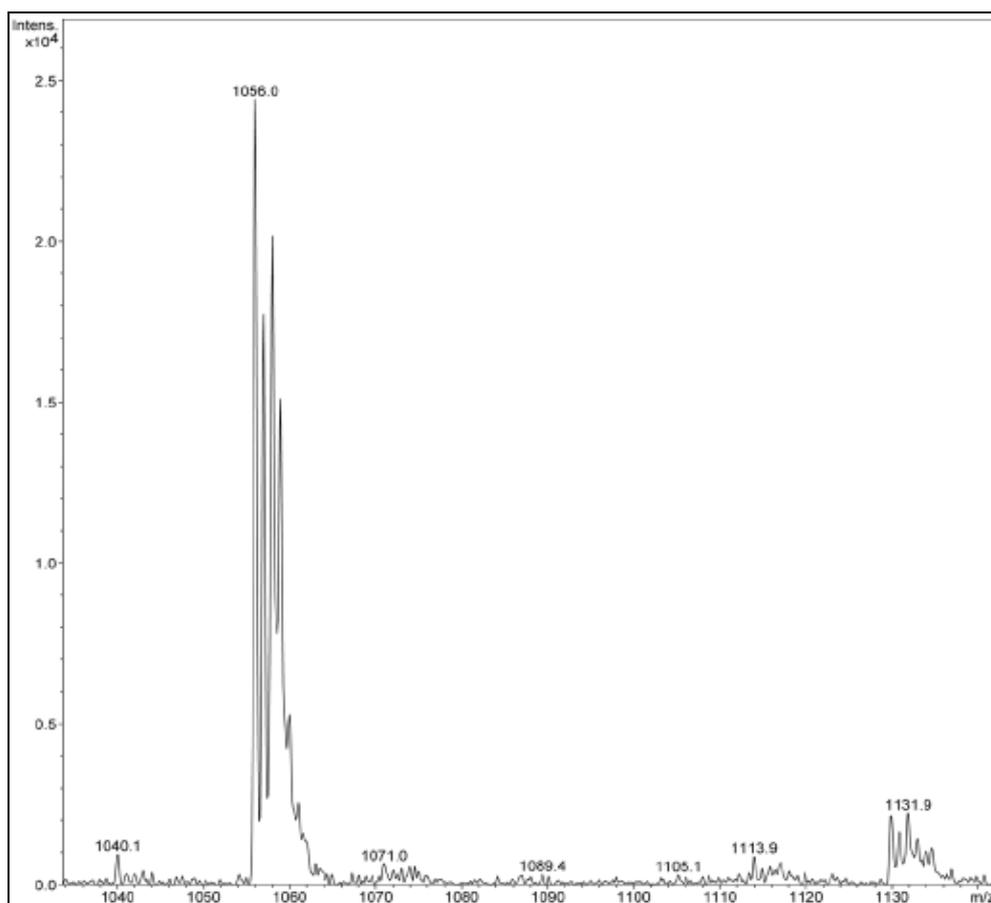


Figura 3.2.19 Ampliación del espectro de ESI del compuesto D3

El pico correspondiente a la pérdida de un protón y ganancia de un catión potasio es el pico base del espectro. Esta señal aparece en 1056 m/z (Figura 3.2.19). Se puede apreciar con una intensidad muy pequeña el pico correspondiente a la pérdida de un protón y ganancia de un catión sodio en 1040 m/z (Figura 3.2.19).

El otro pico importante es el que parece en 721 m/z, el cual es de intensidad pequeña y que corresponde a la pérdida de  $C_{13}H_8N_5S_2$  (Tabla 3.2.6), sin embargo los picos correspondientes a la adición de los cationes sodio (743 m/z) y potasio (759 m/z) con la respectiva pérdida previa de un protón, son señales que aparecen en este espectro, teniendo esta última señal  $.3/5$  de la intensidad del pico base (Figura 3.2.20)

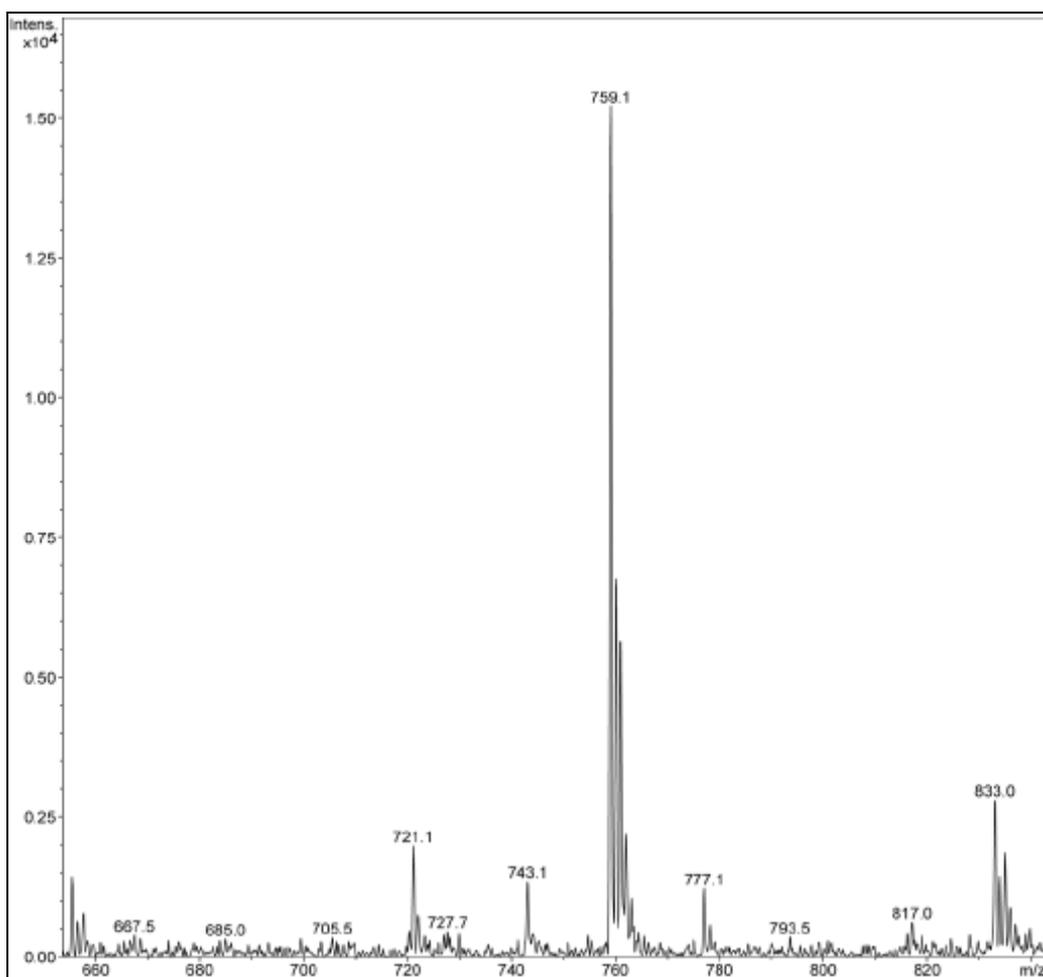


Figura 3.2.20 Ampliación del espectro de ESI del compuesto D3

## AE

Como en el caso de la molécula anterior, se calculó el porcentaje de cada elemento y se comparó con el porcentaje obtenido experimentalmente, arrojando como en casos anteriores, diferencias no significativas. Los datos teóricos son: C=53.08, H=2.67, N=20.63, S=18.90 en tanto que los porcentajes experimentales calculados fueron: C=53.79, H=2.84, N=21.01 y S=18.59.

## IR

Se aprecia la aparición de dos nuevas bandas en 849 y 766  $\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes a las vibraciones C-S. Se localizan las señales en 3049 y 2992  $\text{cm}^{-1}$  provenientes de las vibraciones C-H de una piridina. Y se nota la ausencia de las vibraciones S-H que deberían aparecer en la zona de 2600 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que se comprueba que no existe en la muestra materia prima.

## UV

Por medio del análisis de UV podemos observar que para la molécula **D3** existen cuatro máximos, localizados en  $\lambda=273$  nm,  $\lambda=250$  nm y  $\lambda=206$  nm. El otro máximo se localiza en  $\lambda=351$  nm, lo cual es una absorbancia pequeña en comparación a los otros tres. Sin embargo, todo esto es diferente a las señales arrojadas por **D1** y **D2**. Esto es indicativo de que es un cromóforo diferente a los otros dos. El disolvente utilizado fue MeOH.

## Propiedades Físicas

Al determinar su punto de fusión no se observó descomposición hasta llegar a los 185-188 °C, intervalo en donde la muestra, como en el caso de **D2**, se vuelve de aspecto chicloso.

El producto es un polvo cristalino de color amarillo soluble en los disolventes orgánicos comunes. Es estable al aire.

Sin utilizar  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base, el rendimiento fue de 59 %, con base en **D1**.

Utilizando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base, el rendimiento fue de 94 %, con base en **D1**.

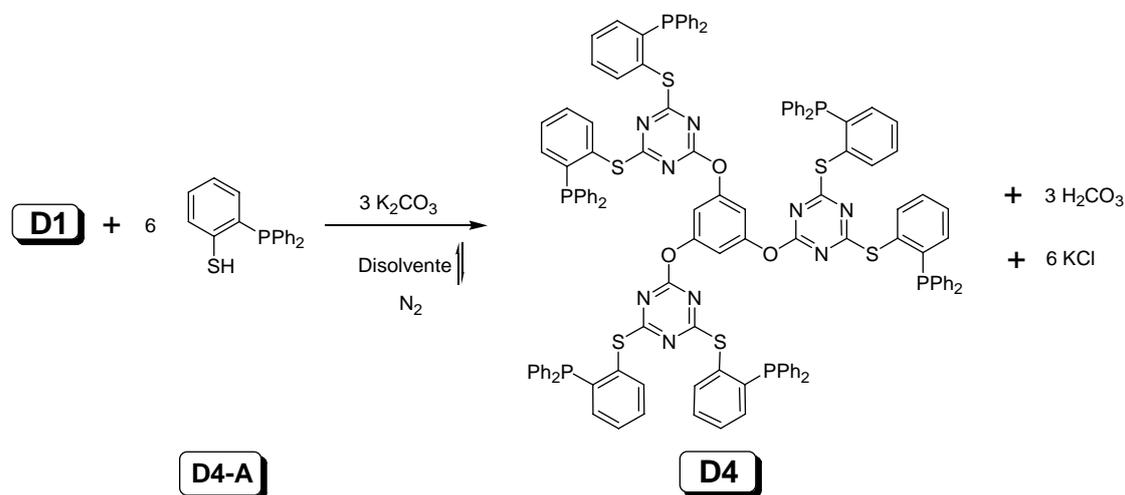
### 3.2.3 D4

#### 2-difenil-fosfino-tiofenol

La molécula de 2-(difenil-fosfino)-tiofenol (**D4-A**) ha sido usada en nuestro grupo de trabajo con anterioridad en la síntesis de complejos metálicos. Se ha observado que la desprotonación de la molécula puede llevar a la formación de un metalociclo de cinco miembros, esto en presencia de metal.

Sin embargo, en esta ocasión fue utilizado de forma análoga a **D3**, usando base para generar un nucleófilo que pudiera sustituir los cloros de la triazina (Esquema 3.2.6). Primeramente se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que **D3**, la misma base y mismo disolvente. Pero, al hacer una inspección rápida mediante el análisis de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se apreció que aún existía materia prima sin reaccionar; por lo que se cambió, como en el caso de **D2**, el disolvente por tolueno intentando que más moléculas de **D4-A** reaccionaran con **D1** por el incremento de temperatura en el reflujo.

Se utilizó  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base y se usó la línea de vacío para preparar el compuesto bajo atmósfera de nitrógeno.



Esquema 3.2.6 Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-{2''-[difenil-fosfino]-tiofenil}-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno. **Compuesto D4**

Cuando la reacción se llevó a cabo en acetona como disolvente, se observa un precipitado blanco y una disolución amarilla. Se filtra al vacío para separar ambas fases y se evapora el disolvente de la disolución, obteniendo un

precipitado amarillo. Al realizarla en tolueno, se repite el mismo procedimiento excepto que la disolución no es amarilla, sino incolora. Se filtra y se evapora el tolueno del medio, obteniendo un precipitado gris claro cristalino. Al realizar el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para cuantificar la proporción de  $^{31}\text{P}$  de materia prima, se encontró que había muy poca. Se redisolvió en diclorometano y se precipitó con hexano, obteniendo el compuesto deseado. En este caso el cambio de color es muy probablemente, como en el caso de **D2**, debido a la eliminación de impurezas antes presentes en el primer método.

El sólido obtenido (**D4**) se analizó por métodos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , EM-FAB+, EM-ESI, AE, IR y UV, obteniendo los resultados que se detallan a continuación.

## RMN- $^1\text{H}$

Se llevó a cabo el experimento en  $\text{CDCl}_3$  y lo que se obtuvo fue una señal ancha en la zona de los aromáticos por arriba de 7.00 ppm, esperado para este compuesto ya que sólo hay de este tipo de protones. Sin embargo, a diferencia de **D2** y **D3**, en el compuesto **D4** todos los protones son muy parecidos y no es posible distinguirlos, ya que los protones de las fosfinas aparecen en la misma zona, traslapando sus señales

Se puede apreciar alrededor de 6.80 ppm una señal ancha que integra para 1 protón mientras que la señal centrada aproximadamente en

7.20 ppm y con una anchura de 4.00 ppm, integra para más de 25 protones, esto es correspondiente a la existente entre los protones del nucleófilo y los protones del núcleo.

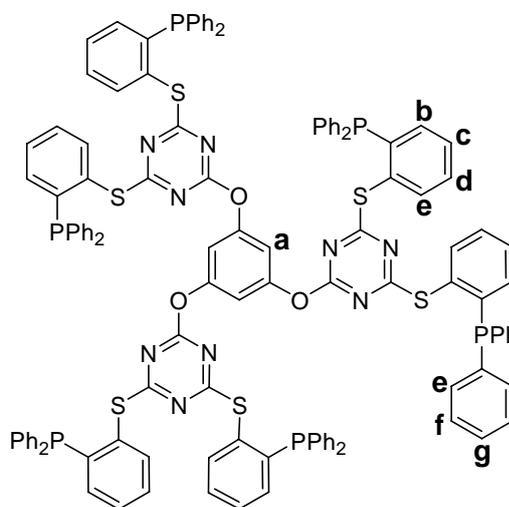


Figura 3.2.21 1,3,5-tri-(4',6'-[2''-[difenil-fosfino]-tiofenil]-1',3',5'-triazin)-oxi-benceno.  
Compuesto **D4**

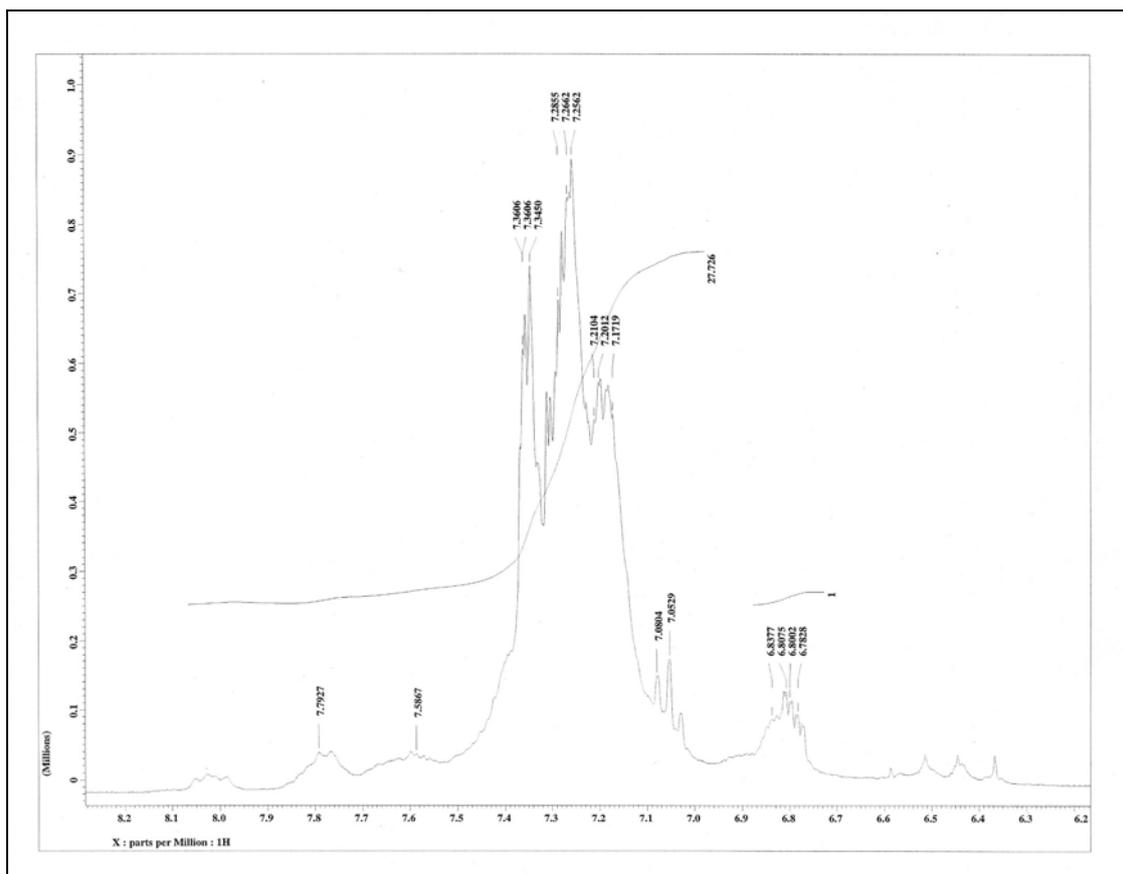


Figura 3.2.22 Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **D4** en  $\text{CDCl}_3$

### RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de  $^{31}\text{P}$  es el que nos proporciona una mejor idea y de un modo más simple, de lo que está sucediendo. Se puede ver que la señal para la materia prima **D4-A** en  $^{31}\text{P}$  se localiza en -12.2 ppm cuando está libre. Comparando esto con el espectro del producto (Figura 3.2.23) se observa que hay una nueva señal en -9.9 ppm, siendo indicativo de que **D4-A** ha reaccionado con **D1** para darnos un nuevo compuesto hexafosfinado (**D4**). Sin embargo, por este mismo espectro es que fue posible darse cuenta de que aun existía materia prima libre sin reaccionar. Y comparando los espectros de  $^{31}\text{P}$  del compuesto

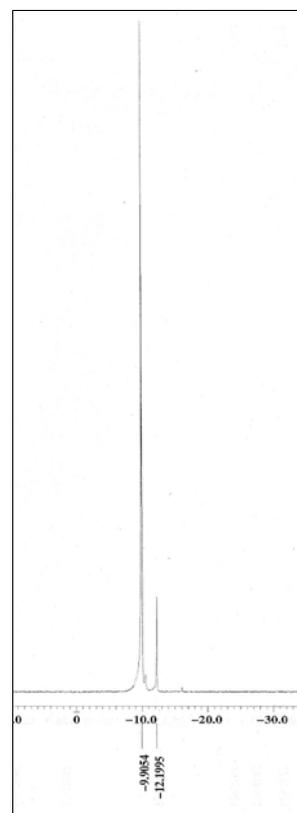


Figura 3.2.23 Ampliación del espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **D4** en  $\text{CDCl}_3$

obtenido de acetona *vs* el obtenido de tolueno se tiene que la relación entre señales es más grande para el segundo. Por esto, se afirma que la reacción se lleva a cabo de manera más eficiente y limpia en tolueno, esto, a pesar de que el rendimiento sea menor. Se infiere por la información del espectro que todos los núcleos de fósforo son equivalentes en la molécula.

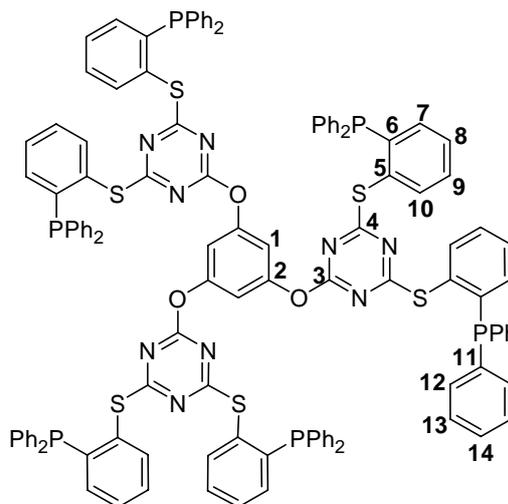


Figura 3.2.24 1,3,5-tris-[(4',6'-{2''-[difenil-fosfino]-tiofenil}-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno. Compuesto D4

### RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro de carbono brinda información suficiente para elucidar la estructura del compuesto (Figura 3.2.24) y asignar las señales de los carbonos correspondientes (Figura 3.2.25).

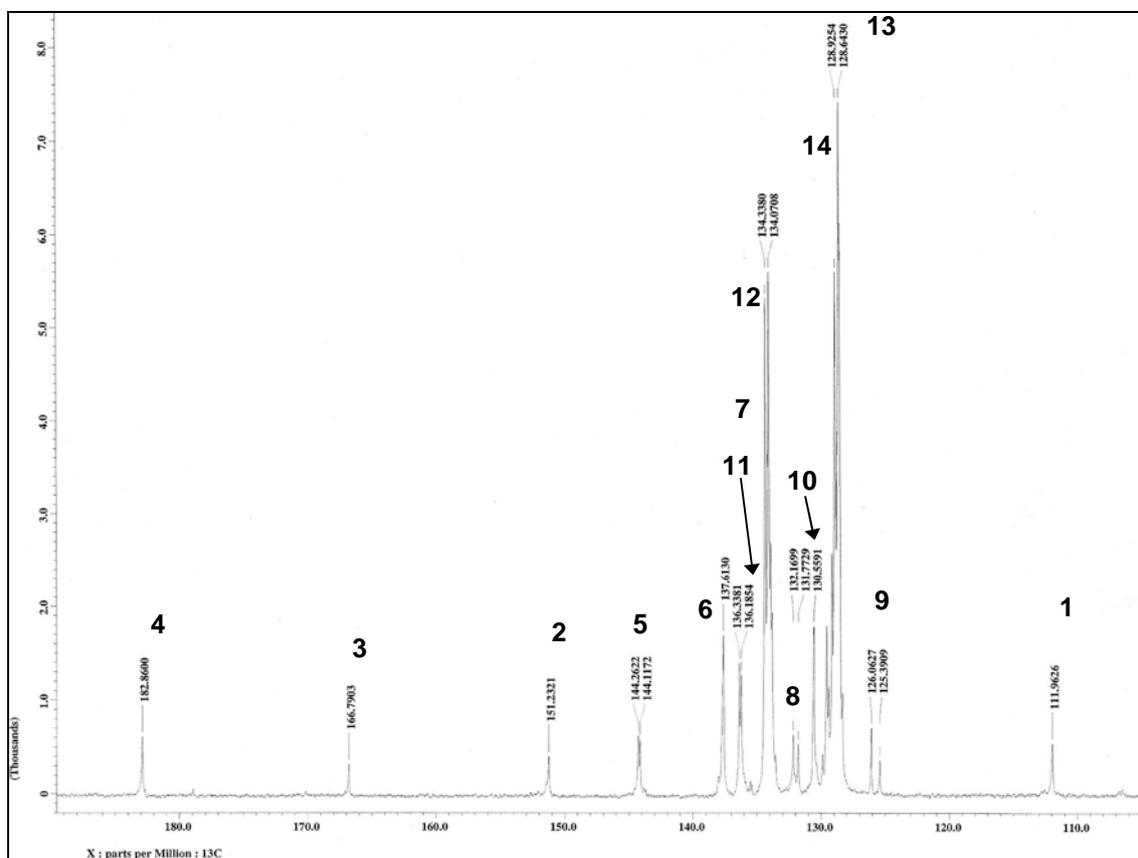


Figura 3.2.25 Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto D4 en  $\text{CDCl}_3$

Es posible diferenciar claramente a los núcleos de carbonos más representativos para la molécula. El carbono **4** es el que se haya más desplazado a campo bajo, esto es concordante con lo esperado por ser el carbono con mayor cantidad de sustituyentes más electro-atractores. Similar al compuesto **D3**, se observa como el átomo de la triazina que se une al azufre tiene un desplazamiento considerable, esto indica la formación del enlace C-S por la sustitución de los átomos de cloro.

Los carbonos del **1** al **6** son fácilmente reconocibles por su desplazamiento, sin embargo, los que pertenecen a las fosfinas se ven traslapados unos con otros dado que son muy similares entre sí y tienen el mismo entorno químico.

Las intensidades de **3**, **4** y **5** son similares a la de **1**, y aunque este último existe en menor proporción, la similitud en las intensidades es debida a que **1** es carbono terciario a diferencia de los mencionados primero, que son carbonos cuaternarios y tienen un tiempo de relajación mayor.

Con la Tabla 3.2.7 se exhibe con mayor claridad el  $\delta$  y el carbono al cual, se le es asignado.

**Tabla 3.2.7** Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D4** en  $\text{CDCl}_3$

C	$\delta(\text{ppm})$	C	$\delta(\text{ppm})$	
1	112.0	8	131.2	EM En la espectrometría de masas se utilizó la técnica de FAB+ y ESI como en los
2	151.2	9	126.1	
3	166.8	10	130.6	
4	182.9	11	136.3	
5	144.3	12	134.4	
6	137.6	13	128.6	
7	136.2	14	128.9	

casos anteriores. Se resumen los resultados a continuación.

Primero se describe el espectro de FAB+ (Figura 3.2.26), en el cual, es posible observar que el ion molecular experimentalmente obtenido, tiene la misma distribución isotópica que la calculada (ChemOffice2002®). Generalmente los equipos que realizan análisis EM-FAB+ tienen dificultades con moléculas de peso molecular por arriba de 1500 Da, a pesar de que en teoría pueden detectar compuestos de hasta 3000 Da; sin embargo la molécula **D4** fue exitosamente

caracterizada por medio de FAB+ brindando señales para algunos fragmentos, así como el ion molecular antes citado.

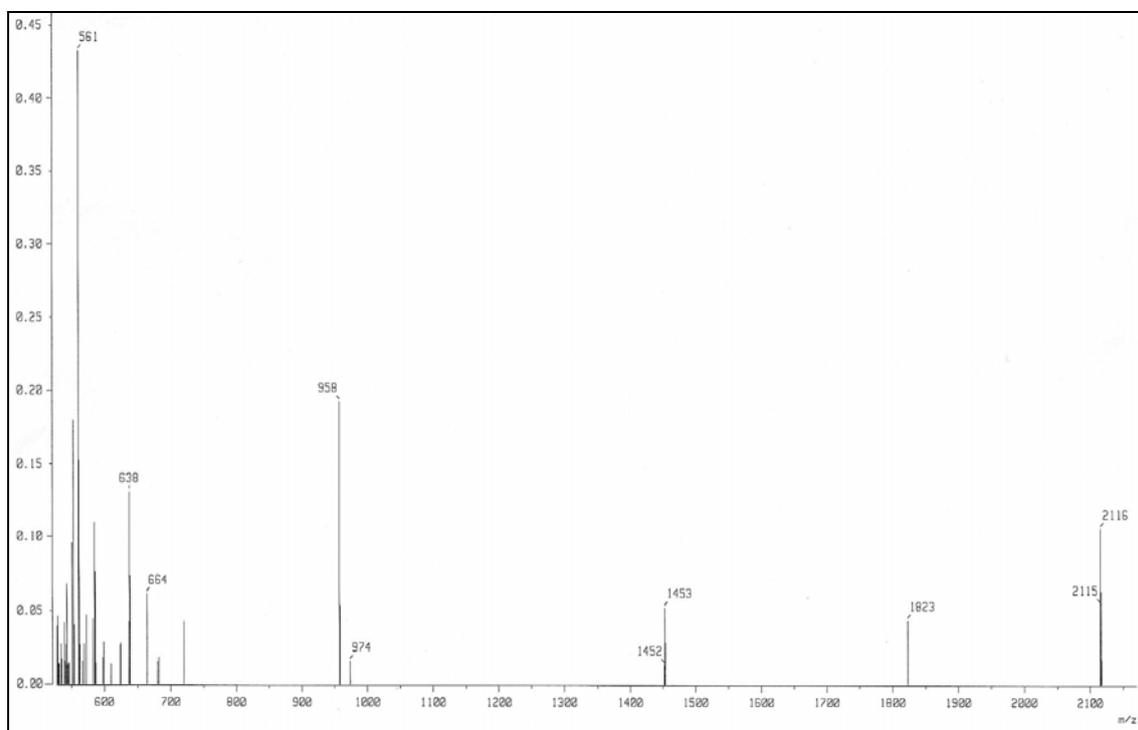


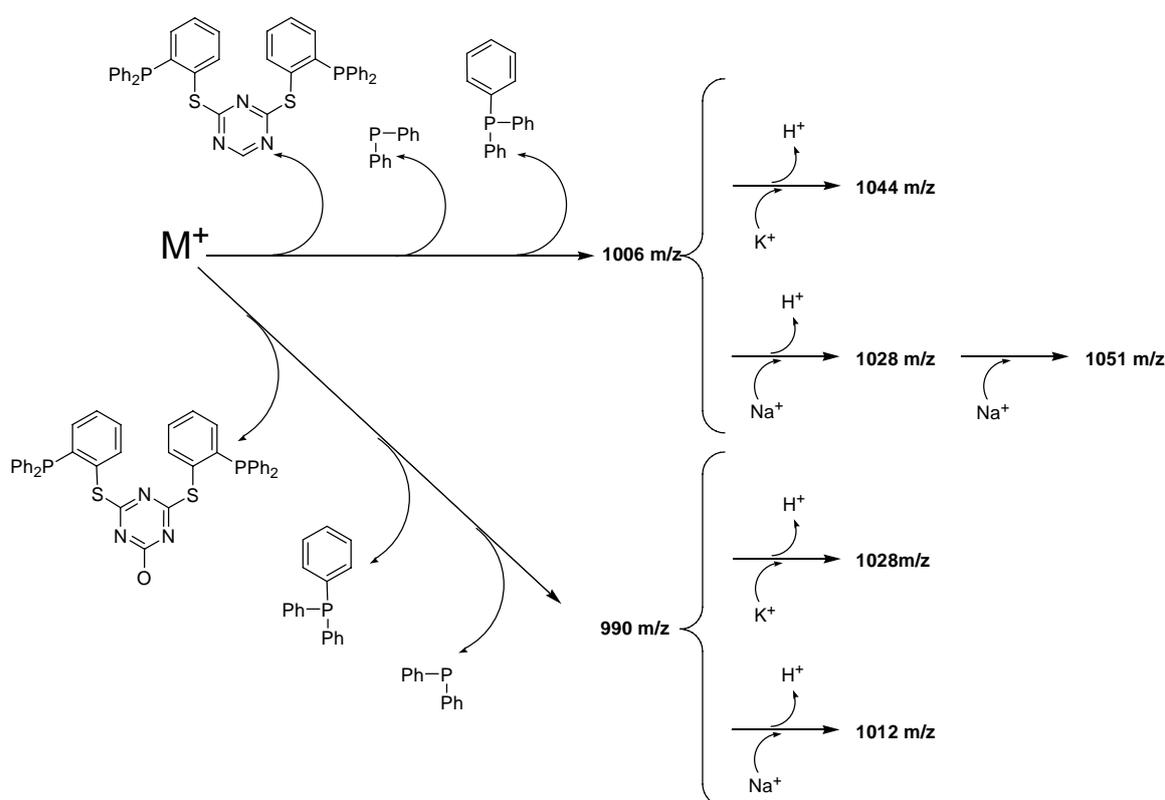
Figura 3.2.26 Ampliación del espectro de FAB+ del compuesto D4

Tabla 3.2.8 Fragmentos perdidos en el experimento de FAB+ para el compuesto D4

<b>m/z</b>	2116	1823	1453
<b>Fragmento perdido</b>	e <sup>-</sup>		
<b>m/z</b>	974	958	
<b>Fragmento perdido</b>	 y PPh <sub>2</sub>	 y PPh <sub>2</sub>	

Por la técnica ESI, el espectro obtenido es muy diferente. El pico base aparece en 1028 m/z. Esta señal está dada por dos diferentes tipos de fragmentación y relacionadas a su vez con la adición de cationes de sodio y potasio. Estas pérdidas de fragmentos están indicadas en el Esquema 3.2.7 para mayor claridad, precediendo al espectro en cuestión.

La diferencia está dada por la pérdida del oxígeno en el fragmento de mayor peso molecular.



Esquema 3.2.7 Análisis de la fragmentación del compuesto **D4** y la adhesión de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>

Las señales observadas en el espectro de la Figura 3.2.27 se explican de acuerdo a lo descrito en el Esquema 3.2.7.

Esto es, se observan señales en el espectro con valores de m/z que son indicativos de la pérdida de los fragmentos indicados. Debido a la estructura de la molécula, estos fragmentos pueden ser separados de ésta. Además, como en los casos anteriores, la pérdida de un protón por la adhesión de un catión (Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>), explica de manera coherente el resto de las señales mostradas.

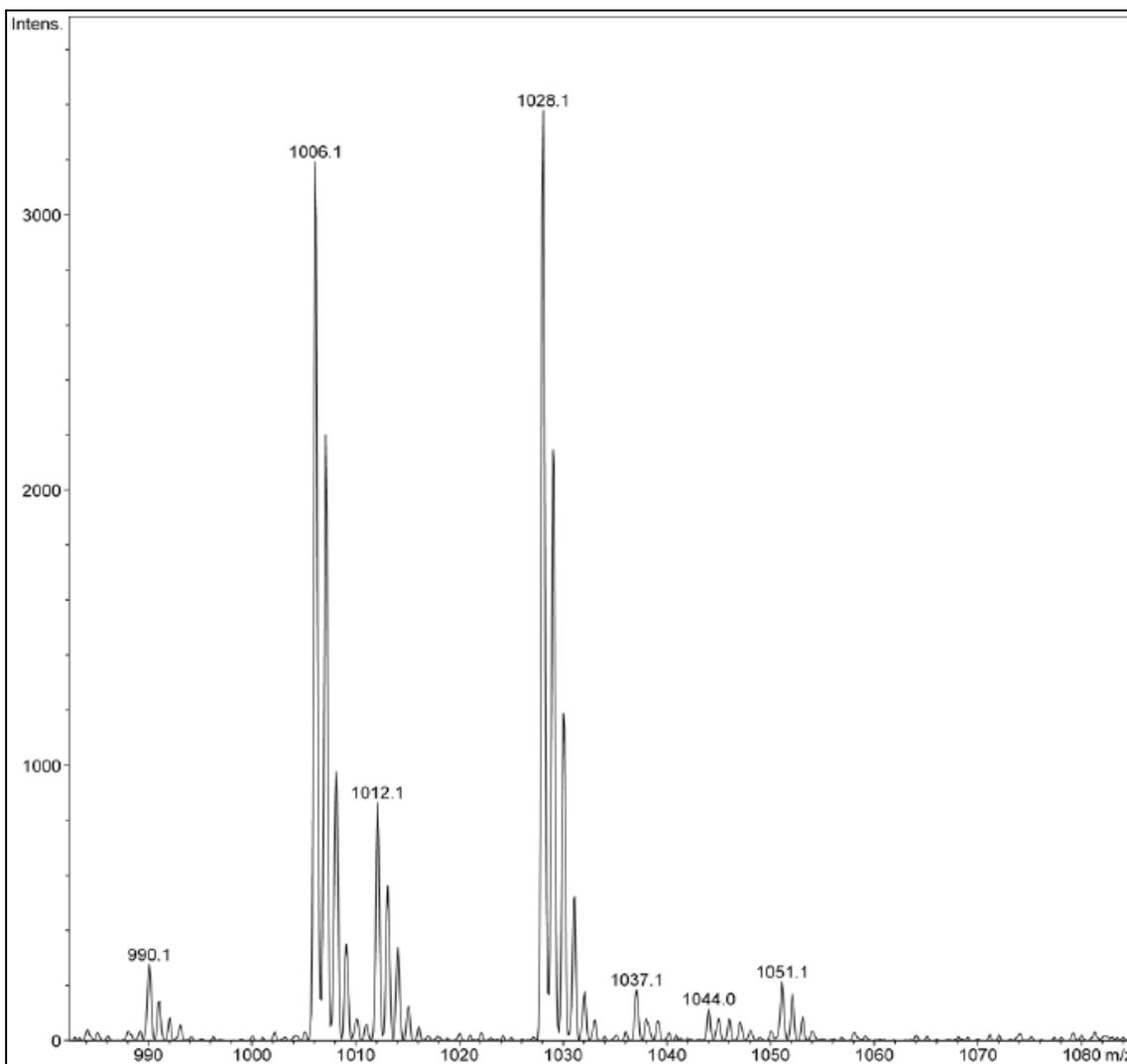


Figura 3.2.27 Ampliación del espectro de ESI del compuesto D4

## AE

En este caso los datos experimentales coinciden con los teóricos en C, H y N, sólo el S se despega un poco del valor teórico, pero no es significativo.

Los datos teóricos son C=69.27, H=4.14, N=5.95, S=9.09 en tanto que los porcentajes experimentales fueron: C=68.82, H=4.16, N=6.01 y S=9.42.

## IR

Como en el espectro del compuesto D3, para D4 las señales que se buscaron fue la vibración C-S y se encontraron dos bandas de intensidad media a intensa, situadas en 745 y 696  $\text{cm}^{-1}$ . Es posible ver que en este caso la señal para la

vibración *S-H* tampoco está presente, puesto que no hay señales en el intervalo de 2600 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

## UV

El análisis de UV para **D4** nos indica que existen dos máximos, localizados en  $\lambda=260$  nm y  $\lambda=207$  nm. El máximo en 207 nm es muy cercano al de **D3**, sin embargo el espectro en sí es muy diferente debido a que los anillos conjugados pertenecen a sistemas diferentes en comparación con las moléculas anteriores. La medición se realizó en MeOH como disolvente.

## Propiedades Físicas

Al medir el punto de fusión del producto se observó que el producto quedó con apariencia chiclosa al poco tiempo, ya que cuando la temperatura alcanzó los 167 °C, la muestra se tornó chiclosa, similar a lo ocurrido con **D2** y **D3**.

Es un polvo cristalino de color blanco soluble en los disolventes orgánicos comunes. Aunque el color depende también del disolvente del cual se obtenga el precipitado, esto es debido a que se cambia el tamaño de partícula o inclusive la presencia de algunas impurezas que no permanecen presentes al cambiar de disolvente. El producto es estable al aire.

El rendimiento de la reacción en acetona es de 91% con base en **D1**. En apariencia es mayor, sin embargo el grado de pureza es menor en relación al sintetizado en tolueno.

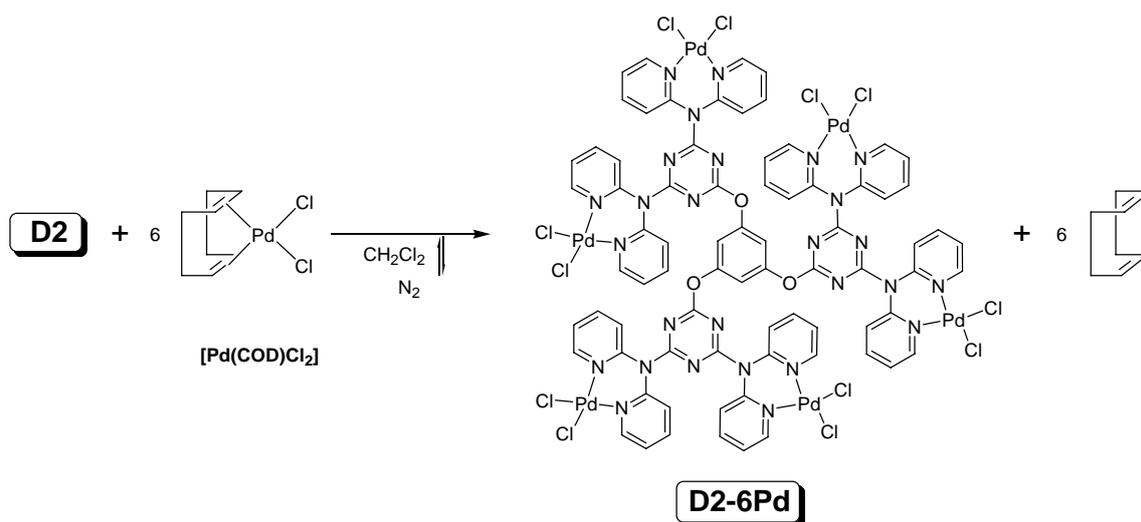
El rendimiento de la reacción en Tolueno es de 63% con base en **D1**.

### 3.3 METALODENDRÍMEROS

Una vez sintetizados los dendrímeros, se procedió a probar su funcionalidad como ligantes. Para esto, se hizo reaccionar cada dendrímero con materias primas de paladio.

#### 3.3.1 D2-6Pd

El compuesto **D2**, posee varios sitios disponibles y diversas formas para albergar a los metales de transición. Por esto, la reacción se hizo con estequiometría de 1:6, con la intención de que se coordinaran los átomos de paladio de la forma mostrada en el Esquema 3.3.1.



**Esquema 3.3.1** Síntesis del compuesto hexakis-[(1,3,5-tri-{{4',6'-(2'',2''')-dipiridil-amin)-1',3',5'-triazin}-oxi}-bencen)-dicloro-paladio(II)] **Compuesto D2-6Pd**.

La reacción se llevó a cabo en diclorometano a reflujo para favorecer la coordinación del metal al complejo. Después de 24 horas, se obtiene un precipitado amarillo. Se deja llegar la reacción a T.A. y se filtra al vacío. Es posible percibir el olor característico del COD, indicativo de que se ha llevado un intercambio de ligante, ya que este olor se presenta solo cuando el COD está libre y no coordinado al metal. Se utilizó la línea doble de vacío para prevenir cualquier descomposición del metal.

Debido a la conformación que posee **D2** se proponen algunas posibilidades de formación de complejos.

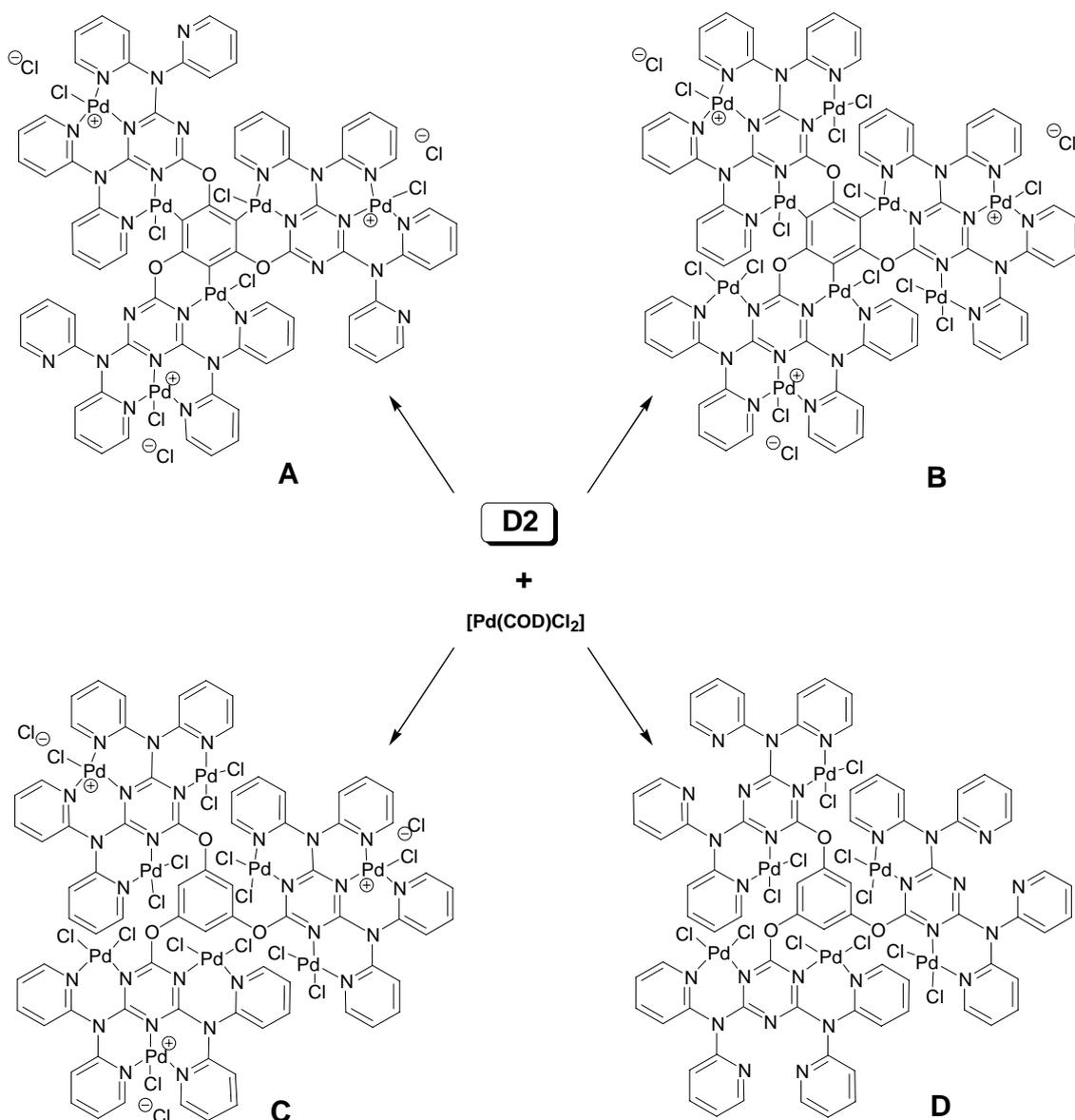


Figura 3.3.1 Posibles estructuras alternas de **D2** al reaccionar con paladio

Se descarta la formación de los compuestos con las estructuras **A** y **B** propuestas en la figura 3.3.1, primero por la materia prima de paladio utilizada y segundo por las condiciones de la reacción. De acuerdo a lo descrito por Suning Wang<sup>68</sup> y colaboradores, la activación del enlace *C-H* del anillo central está promovida por la presencia del grupo acetato como ligante iónico del

<sup>68</sup> Seward, C.; Jia, W.; Wang, R.-Y.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **43** (2004), 978.

Pd(II). En ese caso, el ion acetato es el que toma el protón del anillo bencénico (Figura 3.3.2) provocando un ataque por parte del carbono hacia el átomo de paladio, con la generación de ácido acético como subproducto. Además esto sólo ocurre cuando la relación estequiométrica es 1:1 de paladio y de ligante. Cuando se pretende llevar a cabo con más de un equivalente de metal frente a uno de ligante; la activación de los enlaces *C-H* se logra bajo condiciones más drásticas, ya que se necesita un reflujo en benceno durante varios días.

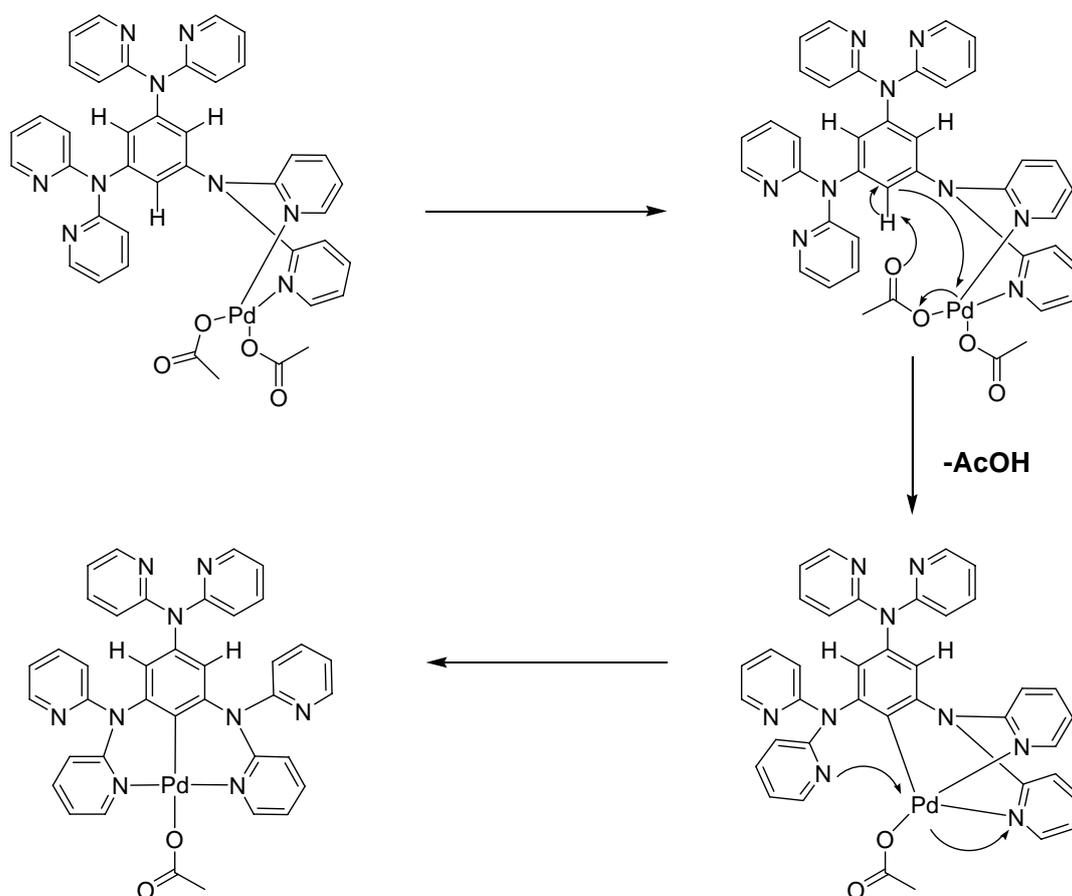
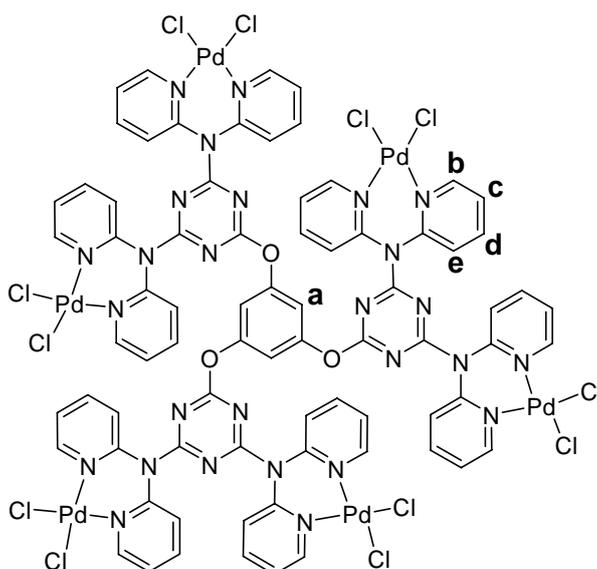


Figura 3.3.2 Activación del enlace C-H, de acuerdo Suning-Wang<sup>37</sup>

Por otro lado, para las estructuras **C** y **D** se presentan con dos y hasta tres átomos de nitrógeno de la triazina formando enlaces de coordinación. Esto puede ser posible, sin embargo, la formación de dos enlaces no está favorecida ya que al formar un enlace de coordinación uno de los nitrógenos de la triazina, el segundo átomo tendrá mucho menos disponible su par de electrones para formar un enlace de coordinación; y desde luego para el tercer nitrógeno le será

aún más difícil llevar a cabo la donación de su par libre, descartando por esta otra razón la formación de **A** y **B**; aunque para **A** se presenten las cantidades estequiométricas necesarias para su formación, lo mismo que para **C**.

Por lo que la estructura más favorecida es la formación de anillos quelato (Figura 3.3.3) por parte de las piridinas exclusivamente, ya que aunado a lo anterior, esta estructura presenta menor impedimento estérico y anillos menos tensionados que las anteriores.



**Figura 3.3.3** . hexakis-[(1,3,5-tri-[[4',6'-(2'',2''')-dipiridil-amin)-1',3',5'-triazin]-oxi]-bencen)-dicloro-paladio(II)] **Compuesto D2-6Pd**

Para corroborar que la estructura de **D2-6Pd** es la propuesta en el Esquema 3.2.1 se caracterizó mediante RMN de  $^1\text{H}$ , y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , EM-ESI, AE, IR y UV.

## RMN- $^1\text{H}$

Por principio, el experimento debió realizarse en  $\text{DMSO-d}_6$ , debido a la insolubilidad del compuesto en  $\text{CDCl}_3$ .

Al coordinarse al metal, los anillos piridínicos pierden la capacidad de girar libremente en el eje que forma el enlace  $\sigma$   $\text{C-N}_{\text{amina}}$ . Por lo que, al adoptar conformaciones espaciales diferentes, proveniente también de las repulsiones estéricas por parte de los átomos de paladio, la molécula pierde simetría y los protones ya no son equivalentes. Esto provoca que las señales en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 3.3.4) se hagan anchas y no sea posible distinguir la

multiplicidad de cada uno, como para **D2**. Sin embargo, si es posible integrar por partes y se muestra que en la zona de 9.00 a 8.60 ppm se presenta un grupo de protones cuya integración es para 3.84 ( $\approx 4$ ), en la zona de 8.50 a 7.40 ppm se encuentran un cúmulo de señales cuya integral equivaless a 12.21 protones ( $\approx 12$ ), correspondientes a los protones piridínicos. Esto es correcto si comparamos con **D2**, en donde aparecen 16 protones de las piridinas en relación a uno del anillo central del núcleo; se observa que la integral para la señal de 7.30 a 7.00 ppm es igual a 1.0, la cual sirve de referencia para las otras.

Se puede observar como los protones son desplazados a campo bajo en relación al ligante libre. Esto es debido a la formación del enlace *N-Pd*, que afecta el entorno químico de los protones, inclusive los del anillo central del núcleo.

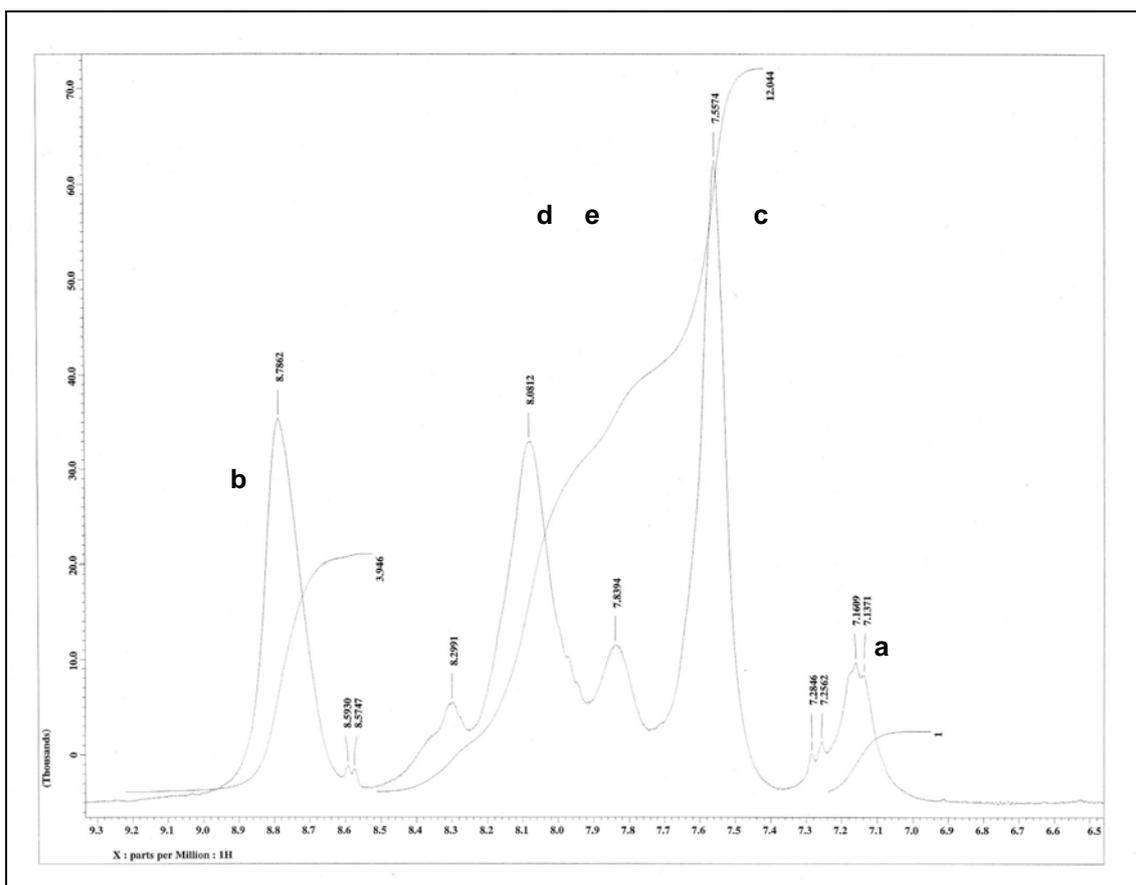


Figura 3.3.4 Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **D2-6Pd** en  $\text{DMSO-d}_6$

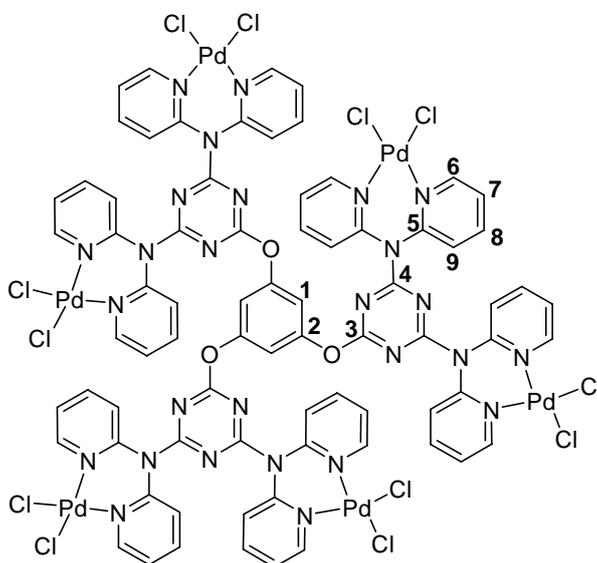
**Tabla 3.3.1** Desplazamientos en ppm de los protones pertenecientes al compuesto **D2-6Pd** en DMSO- $d_6$

H	$\delta(\text{ppm})$
a	7.33
b	8.50
c	7.36
d	7.72
e	7.72

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  para **D2-6Pd** se observa también un ensanchamiento de señales. Sin embargo, en este caso si es

posible la asignación de las señales a los carbonos correspondientes (Figuras 3.2.31y 3.2.32).



**Figura 3.3.5** hexakis-[(1,3,5-tri-[[4',6'-(2'',2''')-dipiridil-amin)-1',3',5'-triazin]-oxi]-bencen)-dicloro-paladio(II)] **Compuesto D2-6Pd**

Se pueden apreciar las señales correspondientes a los carbonos del compuesto **D2-6Pd**, siendo los carbonos más abundantes los que poseen las señales más intensas y por lo tanto son los que se pueden observar mejor. Se aprecia el desplazamiento de los carbonos de los anillos piridínicos, confirmando la presencia del metal y por lo tanto la formación del complejo.

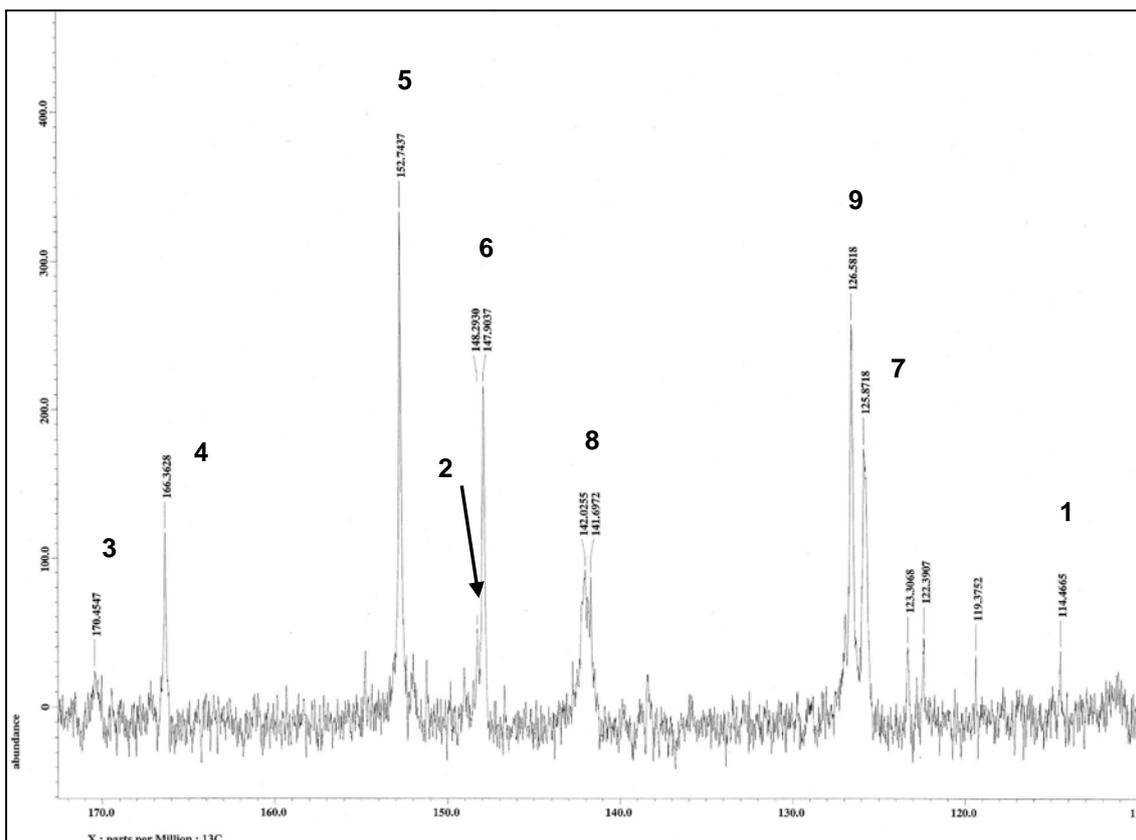


Figura 3.3.6 Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **D2-6Pd** en  $\text{DMSO-d}_6$

En la siguiente tabla se pueden apreciar mejor el orden y los valores en ppm asignados a los carbonos del compuesto **D2-6Pd**.

Tabla 3.3.2 Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D2-6Pd** en  $\text{DMSO-d}_6$

C	$\delta(\text{ppm})$	C	$\delta(\text{ppm})$
1	114.5	6	147.8
2	148.3	7	125.8
3	170.4	8	142.1
4	166.4	9	126.6
5	152.8		

## EM

Como en los casos anteriores, la primera opción para realizar el análisis de espectrometría de masas fue por el método de FAB+, sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios.

Por medio del método ESI en su modalidad positiva, fue posible la corroboración del peso molecular del compuesto. En la ampliación del espectro

(Figura 3.3.7) se observa el ion de relación  $m/z = 2405.5$  que corresponde a la pérdida de un átomo de cloro, así como la distribución isotópica para un catión con fórmula mínima =  $C_{75}H_{51}Cl_{11}N_{27}O_3Pd_6^+$ . En la Figura 3.3.8 se aprecia la isotopía y la relación  $m/z$  correspondiente a pérdida de 6 átomos de cloro para la molécula **D2-6Pd**, correspondiendo a un catión de relación  $m/z = 2229.7$  y con fórmula mínima =  $C_{75}H_{51}Cl_6N_{27}O_3Pd_6^+$ . Como se puede observar, en ambos casos, se requiere la presencia de 6 átomos de paladio para obtener esas masas moleculares y también para obtener las distribuciones isotópicas experimentales observadas, que son iguales a las calculadas teóricamente con ChemOffice2002®.

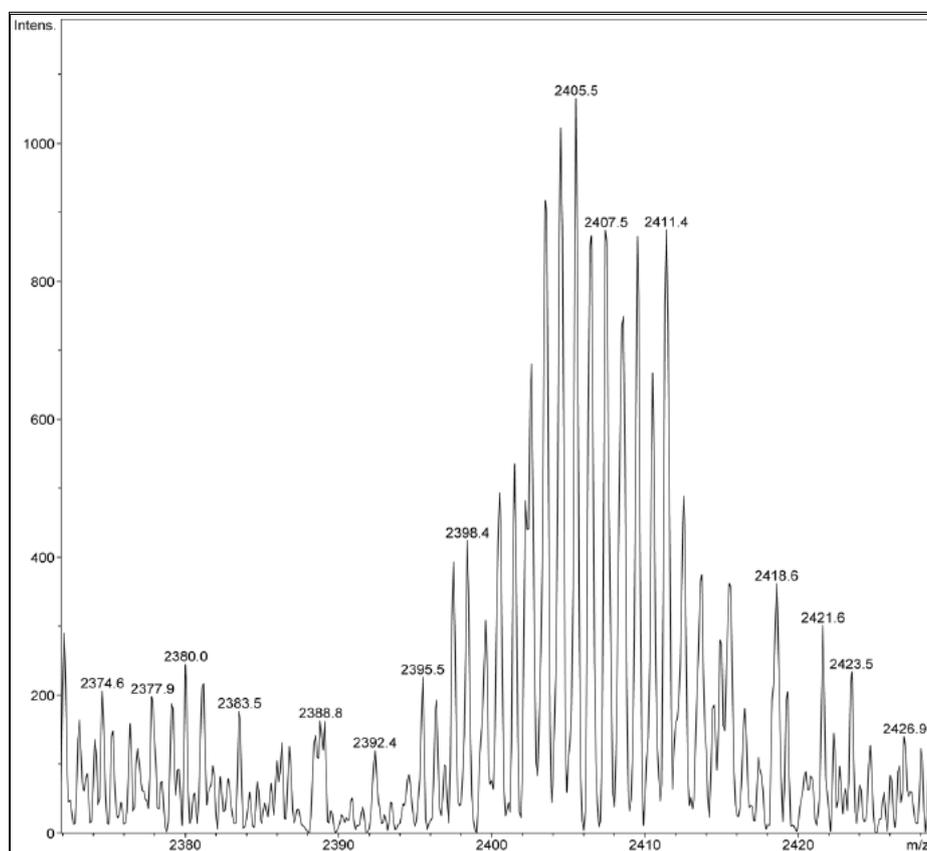


Figura 3.3.7 Ampliación del espectro de ESI del compuesto **D2-6Pd**

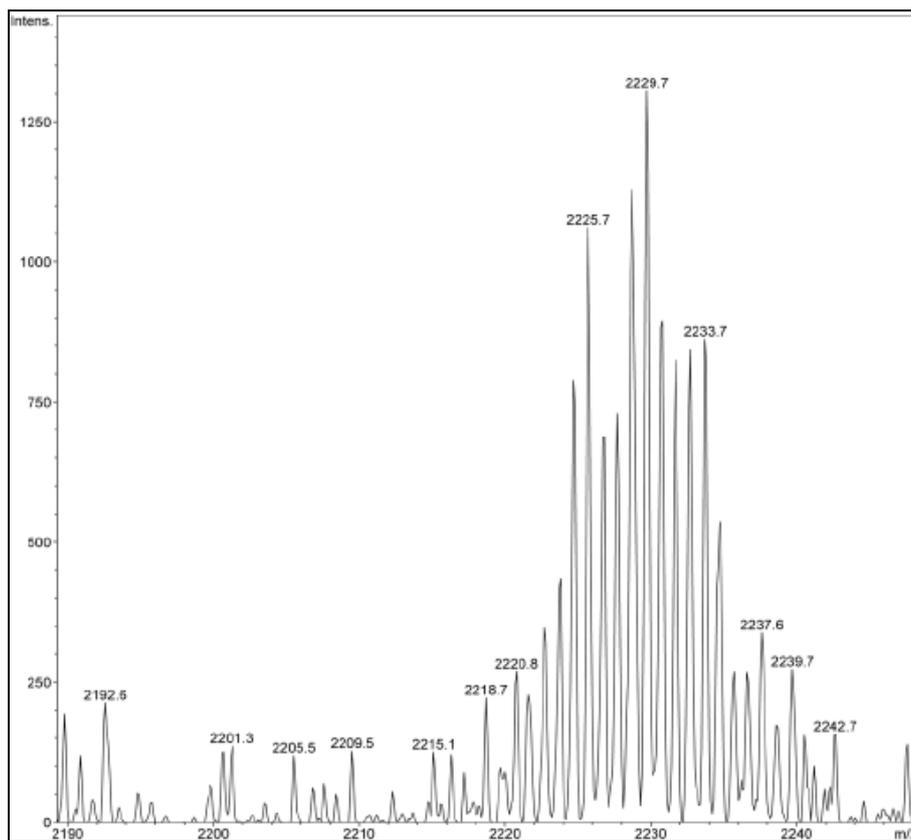


Figura 3.3.8 Ampliación del espectro de ESI del compuesto **D2-6Pd**

## AE

Los resultados de análisis elemental para este compuesto son favorables para corroborar la estructura propuesta. Los datos teóricos son C=36.88, H=2.10 y N=15.48 en tanto que los porcentajes experimentales calculados fueron: C=36.46, H=2.18 y N=15.73.

## IR

En este caso en el análisis de infrarrojo se puede observar que las señales de la vibración  $C-N_{amino}$  no se ven modificadas en cuanto a la zona en que aparecen ( $1385\text{ cm}^{-1}$  para **D2-Pd** y  $1386\text{ cm}^{-1}$  para **D2**), no obstante esta señal es mucho más intensa en el complejo. Las señales pertenecientes a las vibraciones  $C-H$  de una piridina para el caso del complejo son desplazadas a zonas de mayor energía ( $3111$  y  $3082\text{ cm}^{-1}$ ), esto es sin duda por la presencia del metal enlazado al nitrógeno de la piridina.

## UV

Al comparar el espectro en la región de ultravioleta del complejo *vs* el del ligante libre, es posible apreciar una diferencia en las señales. Cabe aclarar que para **D2-6Pd** se realizó la medición en DMF.

Recordando; para **D2** se hallaron tres máximos y la medición fue realizada en MeOH. Para **D2-6Pd** halló un solo máximo en  $\lambda=290$  nm. Ninguna de las señales del compuesto antecesor del complejo son exactamente iguales, el máximo del complejo tiene valores similares a uno del ligante, sin embargo difiere en 10 nm. El resto del espectro no es posible verlo debido a la absorción cercana a 200 nm de la DMF.

## Propiedades Físicas

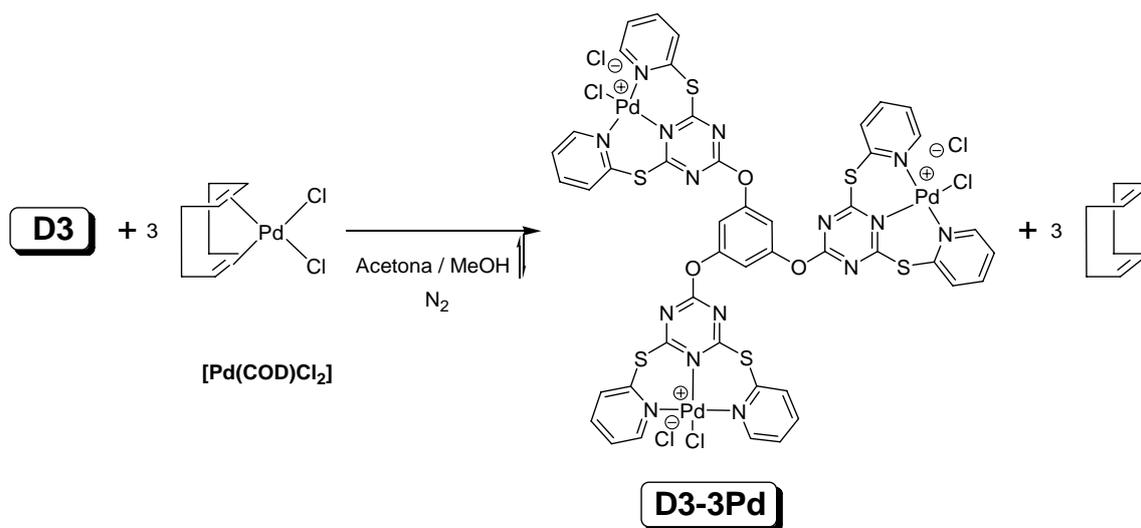
El producto es un compuesto sólido de color amarillo insoluble en la mayoría de los disolventes comunes con excepción de DMSO y DMF, ambos a T.A. Es estable al aire.

El punto de fusión para este compuesto no fue posible medirlo, ya que antes de fundir descompone a 370 °C.

El rendimiento de la reacción en diclorometano fue de 40%, con base en **D2**.

### 3.3.2 D3-3Pd

El compuesto **D3**, posee varios sitios disponibles para coordinarse y diversas formas para albergar a los metales de transición. Por esto y debido a los antecedentes, la reacción se hizo en estequiometría de 1:3, con la intención de que los átomos de paladio, se coordinaran de la forma mostrada en el esquema siguiente.



**Esquema 3.3.2** Síntesis del compuesto *tris-[(1,3,5-tri-[[4',6'-(2''-piridil-tiolil)-1',3',5'-triazin]-oxi]-bencen)-dicloro-paladio(II)]*, **Compuesto D3-3Pd**

La reacción se lleva a cabo en una mezcla de disolventes acetona/MeOH a reflujo y se deja reaccionar por 24 horas. Se obtiene un precipitado color rojo, el cual se filtra al vacío y se lava con acetona y metanol.

Así como **D2**, para **D3** se han detectado diversas formas posibles en que pudiera reaccionar frente al metal, debido a su estructura rica en átomos donadores de pares electrónicos.

A continuación se proponen estructuras alternas (Figura 3.3.9) a la presentada en el Esquema 3.3.2 debido a las múltiples posibilidades de coordinación que se tienen con el átomo de paladio, consecuencia de la estructura del ligante **D3**.

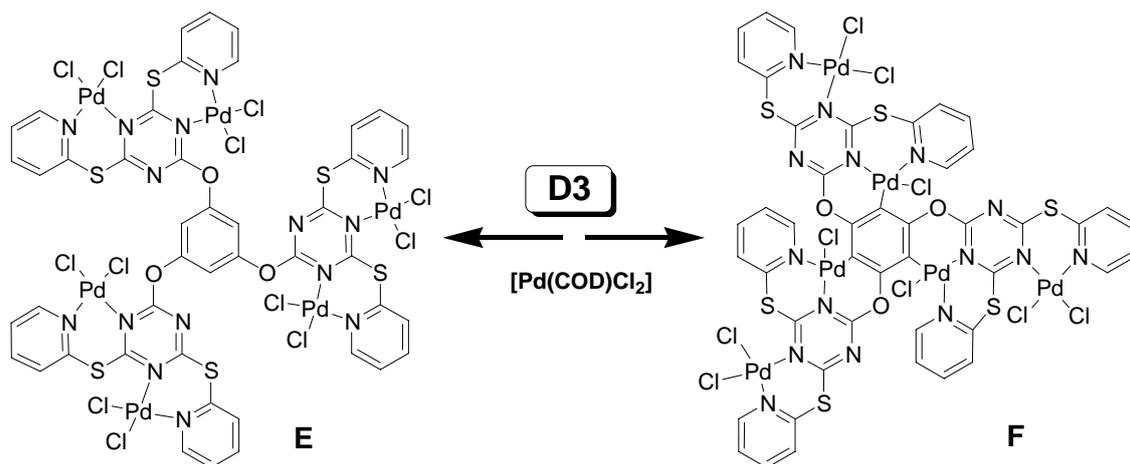


Figura 3.3.9 Posibles estructuras alternas de **D3** al reaccionar con paladio

Como en el caso de **D2-6Pd**, se pueden descartar las estructuras con más de 3 átomos de paladio por molécula por motivos de impedimento estérico y sobre todo las condiciones de reacción necesarias para llevar a cabo la activación del enlace *C-H*, esto para **F**. Y en ambos casos (**E** y **F**) el llevar a cabo la coordinación de 2 átomos de nitrógeno de la triazina, no está favorecida.<sup>68</sup> Sin considerar por un momento lo antes mencionado; para **E**, el impedimento estérico no parece ser un problema. No obstante, sin tomar en cuenta la estequiometría de 1:3, se debe recordar que la formación de dos metalociclos es preferida por el metal, a la sola formación de un metalociclo; esto es, un ligante tipo pinza tiene preferencia sobre un ligante quelato. Para **D2-3Pd** se tienen 3 sitios para una coordinación de tipo pinza.

Para poder descartar las estructuras alternas, se realizaron pruebas de caracterización por RMN de <sup>1</sup>H, y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, EM-ESI, AE, IR y UV.

## RMN-<sup>1</sup>H

Tabla 3.3.3 Desplazamientos en ppm de los protones pertenecientes al compuesto **D2-6Pd** en DMSO-d<sub>6</sub>

H	δ(ppm)
a	6.78
b	8.63
c	7.43
d	7.83
e	7.83

Para el espectro de protón, como en el caso de ligante, no es posible distinguir las señales por separado. Las señales que se presentan en el espectro son anchas

y con una multiplicidad muy complicada.

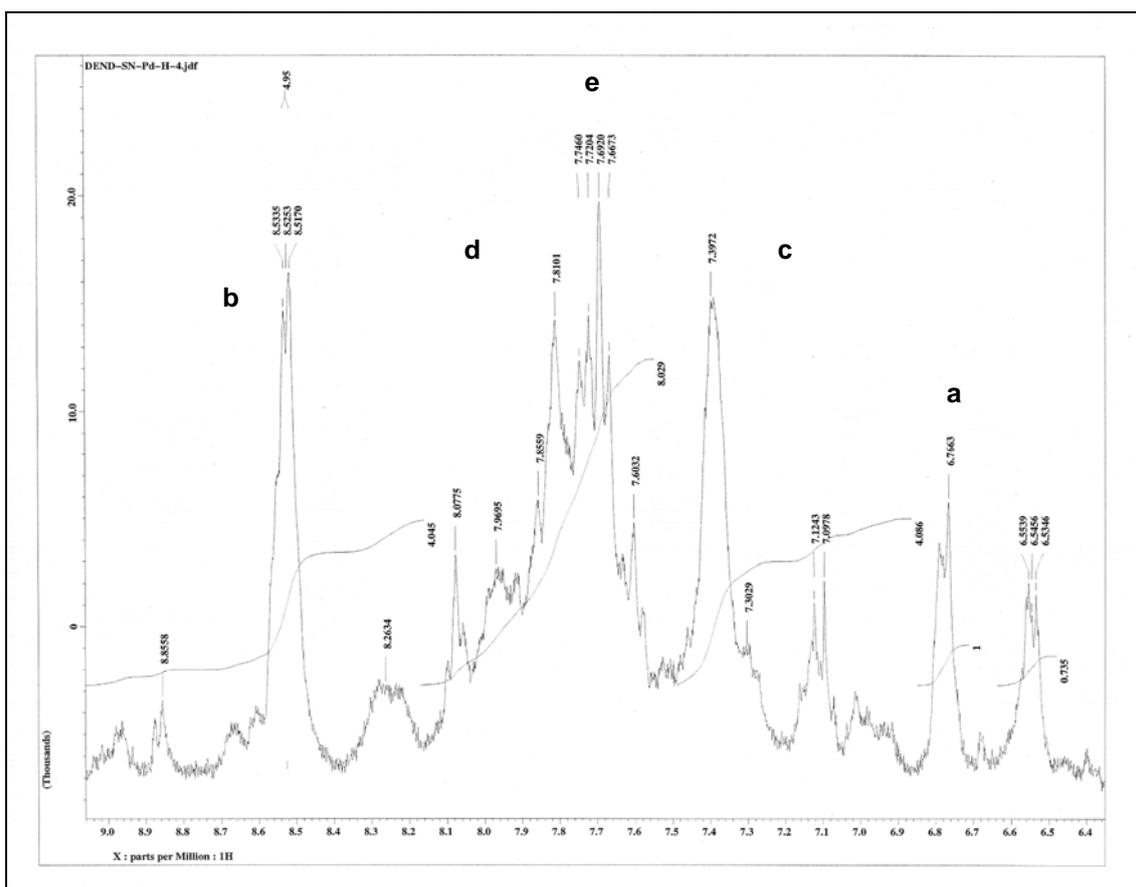


Figura 3.3.10 Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto D3-3Pd en DMSO-d<sub>6</sub>

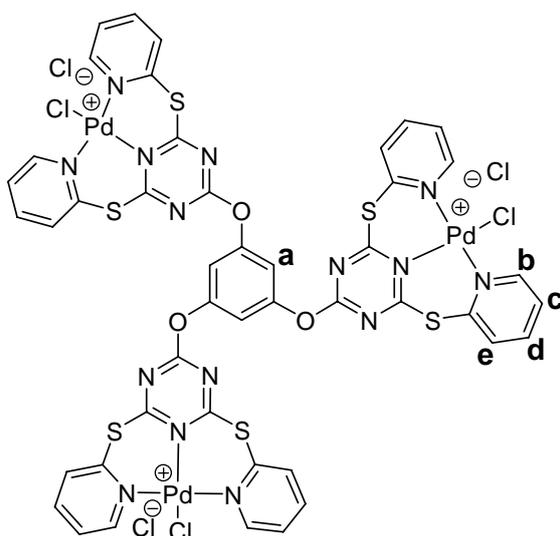


Figura 3.3.11 *tris-[(1,3,5-tri-[[4',6'-(2''-piridil-tiolil)-1',3',5'-triazin]-oxi]-bencen)-dicloro-paladio(II)]*  
Compuesto D3-3Pd

Es difícil discernir entre estas señales por lo mencionado en el párrafo anterior, sin embargo, por medio de la integración de las zonas con definición regular, pero tomando como referencia lo obtenido para los compuestos previos, es posible asignar estas señales anchas a los protones de la molécula (Figura 3.3.11).

Este ensanchamiento de bandas (Figura 3.3.10) proviene de que en la molécula con paladio, los anillos

piridínicos no tienen giro libre sobre el eje que forma el enlace  $\sigma$  C-S, ya que al formar el complejo estos anillos quedan inmóviles y forzosamente uno queda por debajo del plano que forman el paladio, los 3 nitrógenos y el cloro, y el otro anillo por encima del plano, provocando que los protones de cada uno ya no sean equivalentes, además, debido a la estereoquímica de la molécula es posible que los paladaciclos no sean equivalentes entre sí, modificando con esto todo el ambiente electrónico de la molécula, efecto que se ve reflejada en la no equivalencia de los protones del anillo del núcleo, que cabe mencionar, permanecen en la estructura corroborando la no activación del enlace C-H del anillo bencénico. Aunado a esto, se tiene el proceso dinámico de inversión del azufre, que tiene como consecuencia en RMN, un ensanchamiento de señales.

### RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Debido a lo anteriormente explicado, se esperan señales poco definidas en el espectro de  $^{13}\text{C}$ .

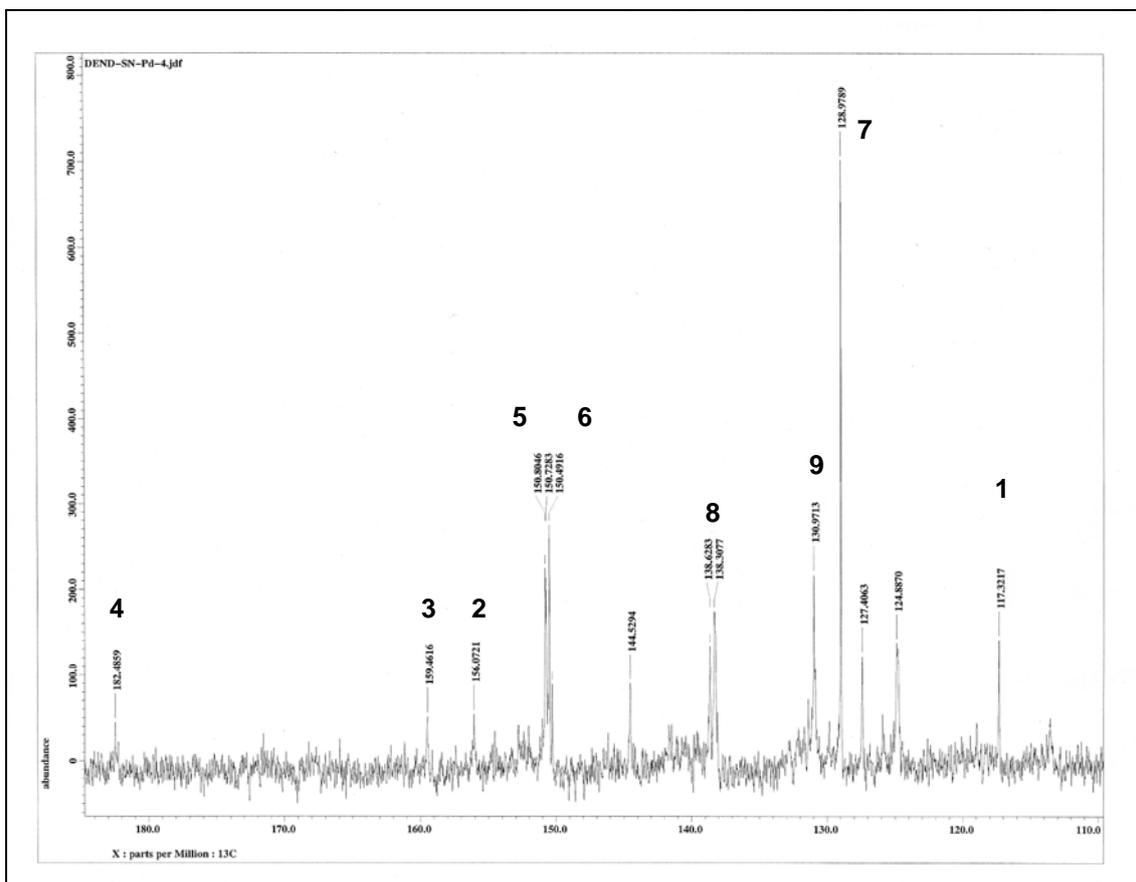


Figura 3.3.12 Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto D3-3Pd en DMSO- $d_6$

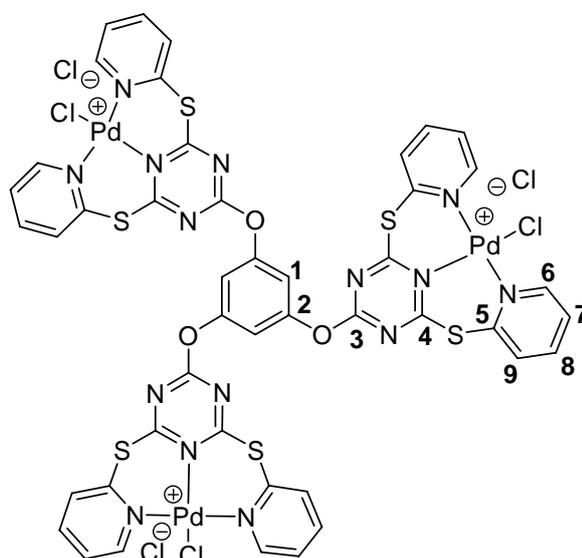
Lo que se observa es que las señales son menos intensas y se han vuelto anchas (Figura 3.2.12), debido a la presencia del metal. Aún con este efecto, es posible realizar la asignación de las señales correspondientes a algunos carbonos, ya que para algunos otros se aprecian varias señales en la zona de su desplazamiento.

Como en el caso del complejo **D2-6Pd**, para **D2-3Pd** (Figura 3.3.12) la señal de **1** se desplaza hacia campo bajo respecto al ligante libre. Para **3**, se aprecia un  $\Delta\delta$  cercano a las 8 ppm hacia campo alto y para **2**, hay un  $\Delta\delta$  4 ppm hacia campo alto.

Para los carbonos que pertenecen a los anillos de las piridinas no se aprecia un gran cambio en su desplazamiento químico. Excepto para **7** el cual se desplaza 4 ppm hacia campo más bajo.

**Tabla 3.3.4** Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D2-3Pd** en DMSO- $d_6$

C	$\delta(\text{ppm})$
1	117.3
2	156.1
3	159.5
4	182.5
5	150.7
6	150.5
7	129.0
8	138.3
9	131.0



**Figura 3.3.13** *tris-[(1,3,5-tri-{{[4',6'-(2''-piridil-tiolil)-1',3',5'-triazin]-oxi}}-bencen)-dicloro-paladio(II)]*  
**Compuesto D3-3Pd**

## EM

Se realizó el análisis de espectrometría de masas por medio de la técnica ESI.

En el espectro (Figura 3.3.14) se encuentran señales importantes debidas a la existencia del complejo **D3-3Pd**. Con la relación  $m/z$  más alta está una señal en 1478, señal que corresponde a la pérdida de dos átomos de cloro. En 1322  $m/z$  se puede observar una señal

correspondiente a la pérdida de 3 átomos de cloro (los contraiones), un fragmento con fórmula: PdCl y la adhesión de un catión de Na<sup>+</sup>.

El análisis de la señal en 1261 m/z se asigna a la pérdida de un contraión (Cl) y de un fragmento de fórmula C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>ClNPdS; esto corresponde a la pérdida de un átomo de paladio con dos ligantes, uno iónico (Cl) y el otro neutro (2-mercaptopiridina).

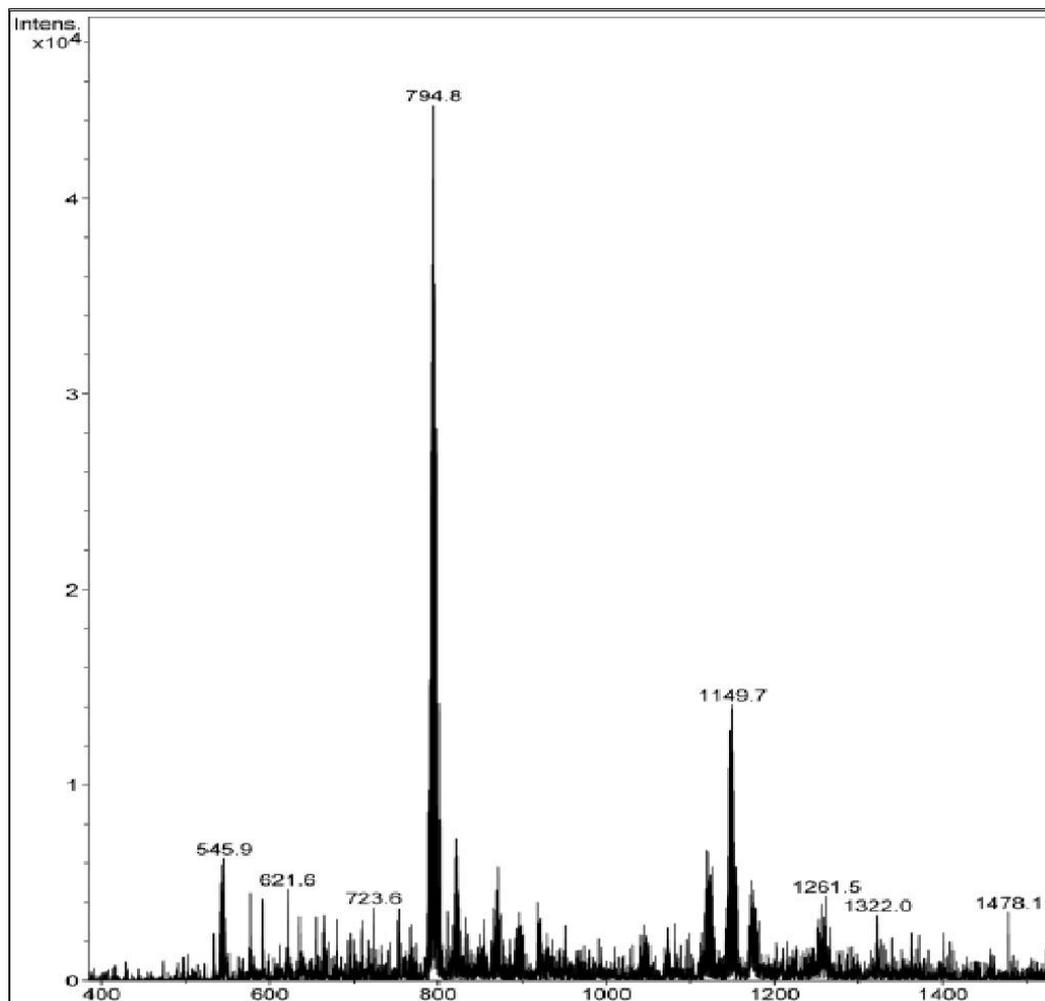


Figura 3.3.14 Espectro de ESI del compuesto D3-3Pd

Sin embargo, las señales más intensas se presentan en una relación m/z de 1149 correspondientes a la pérdida de 2 contraiones Cl<sup>-</sup> y el fragmento con fórmula C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>2</sub>PdS que se traduce en la fragmentación con la pérdida de metal. Es interesante observar en la Figura 3.3.15 que la distribución isotópica experimental corresponde a la distribución isotópica calculada teóricamente con ChemOffice2002®. Así también, se presenta un ion con la misma distribución

isotópica en 1171 m/z que es la señal de la adhesión de un catión sodio y la correspondiente pérdida de un protón, para el ion antes descrito. El otro pico importante es el pico base y se muestra en 794 m/z, esta señal corresponde a la unión de un catión potasio a la molécula para dar un ion bicargado positivamente de fórmula  $C_{45}H_{27}Cl_6KN_{15}O_3Pd_3S_6^{2+}$ .

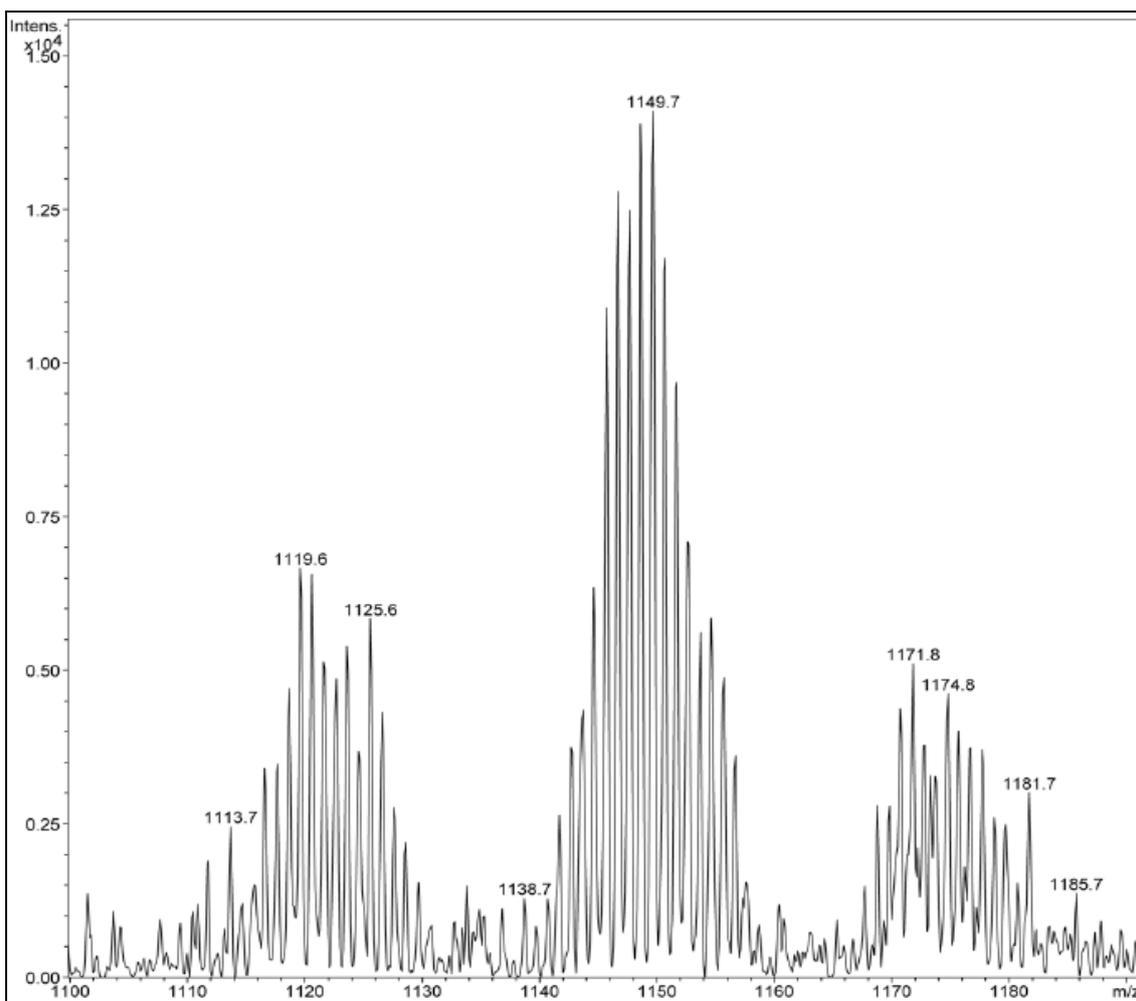


Figura 3.3.15 Amplificación del espectro de ESI del compuesto **D3-3Pd**

## AE

Como en los casos anteriores, se calculó el porcentaje de cada elemento y se comparó con el porcentaje calculado experimentalmente. Los datos calculados para un compuesto con la fórmula mínima de **D3-3Pd** son: C=34.87, H=1.76, N=13.55, S=12.41 en tanto que los porcentajes experimentales obtenidos fueron: C=34.36, H=1.85, N=13.27 y S=12.26.

## IR

Es posible apreciar en el espectro de infrarrojo, que la banda de  $766\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración *C-S* se mantiene en la misma posición, mientras que la otra banda aparece en  $812\text{ cm}^{-1}$ . Debido a la tensión existente en la molécula por la presencia del metal, se observa como estas vibraciones se notan menos intensas que en el ligante libre, respecto al resto de las señales, por lo que en este complejo metálico se pueden ver los sobretonos de los anillos aromáticos en la zona alrededor de  $2053\text{ cm}^{-1}$ . Esto es porque estas vibraciones no están tan permitidas como en **D3**. Se confirma con el incremento en la intensidad relativa de las señales *C-H* de una piridina que aparecen en este caso en la zona de  $3073$  a  $2922\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo a la estructura esto es coherente ya que las vibraciones de *C-H* no están impedidas o son poco afectadas por la presencia del metal.

## UV

En el análisis de UV podemos observar que para la molécula **D3-3Pd** existen dos máximos localizados en  $\lambda=273\text{ nm}$  y  $\lambda=206\text{ nm}$ . En este caso vale la pena mencionar los mínimos que se obtienen y que son en  $\lambda=715\text{ nm}$  y  $\lambda=261\text{ nm}$ , lo cual es una diferencia en comparación a **D3**, el cual tiene sus mínimos en  $\lambda=323\text{ nm}$ ,  $\lambda=260\text{ nm}$  y  $\lambda=227\text{ nm}$ . El disolvente utilizado fue MeOH.

## Propiedades Físicas

El producto es un sólido cristalino de color rojo, es insoluble en diclorometano, poco soluble en disolventes polares como metanol pero muy soluble en DMSO y DMF. Presenta un punto de descomposición de  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sin llegar a fundir. El rendimiento de la reacción en acetona/metanol y con  $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$  como materia prima de paladio(II) fue de 95%, con base en **D3**.

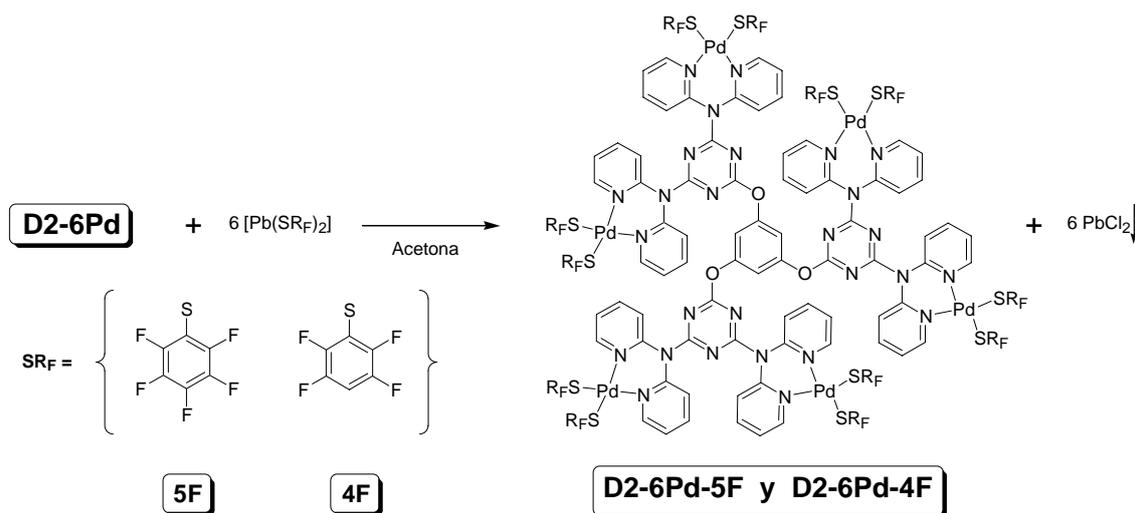
### 3.4 DERIVADOS DE D2-6PD

En la búsqueda de mejorar la solubilidad del compuesto **D2-6Pd** y al mismo tiempo modificar sus propiedades electrónicas, estéricas y por ende catalíticas, se sintetizaron compuestos derivados al compuesto hexapaladado, mediante la una reacción con sales de plomo de tioles fluorados.

Primeramente, al compuesto **D2-6Pd** se hizo reaccionar en cantidades estequiométricas con las sales de plomo (**5F** y **4F**) para llevar a cabo mediante reacciones de metátesis la sustitución de los cloros terminales, (Esquema 3.4.1.). Este tipo de reacciones regularmente se llevan a cabo abiertas al aire, en estos casos no fue la excepción debido a la estabilidad de los compuestos utilizados. A pesar de la insolubilidad de **D2-6Pd**, la reacción se llevó a cabo en suspensión al realizarla en acetona como disolvente. Se aprecia un cambio de inmediato color, por lo que se asume que la reacción transcurre en la interfase sólido-disolución.

Los resultados son evidentes al cabo de 12 horas ya que la mezcla de reacción cambia de color. Lo que se observa después de detener la reacción es inicialmente una disolución color roja o naranja, la cual va cambiando a un color más claro según el caso, es completamente translúcida y se aprecia la formación del precipitado blanco ( $\text{PbCl}_2$ ) esperado como subproducto en la reacción. La disolución es filtrada a través de una columna de celita® para retirar de la mezcla de reacción al cloruro de plomo, el cual es un polvo muy fino y no es posible su separación usando papel filtro, una vez llevado a cabo esto, se evapora el disolvente. Estos compuestos fluorados son más solubles que el compuesto de partida, sin embargo, para un análisis de RMN aún sigue siendo poca la solubilidad debido a que se necesita un gran volumen de disolvente, esto es en el sentido de la relación masa (del analito) /volumen (del disolvente deuterado).

A los productos así obtenidos se les realizaron análisis espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$ , EM-ESI, y UV.



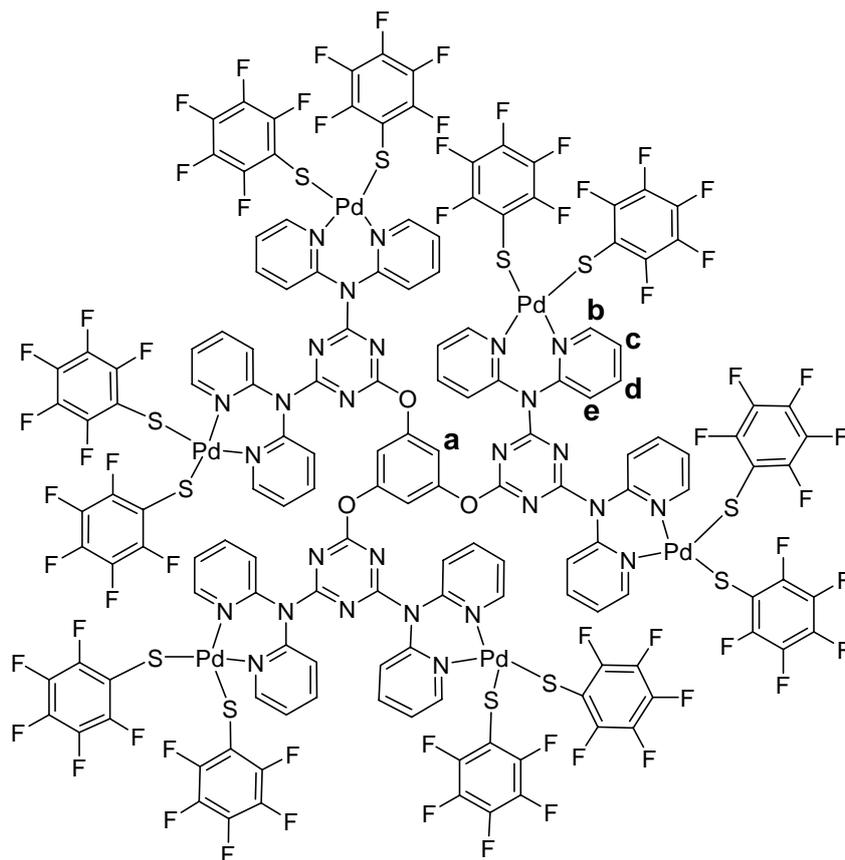
**Esquema 3.4.1** Síntesis de los compuestos *hexakis-[(1',3',5'-tri-[[4'',6''-(2''',2''''-dipiridil-amin)-1'',3'',5''-triazin]-oxi]-bencen)-2,3,4,5,6-pentafluoro-tiofenil-paladio(II)]*. **Compuesto D2-6Pd-5F** y *hexakis-[(1',3',5'-tri-[[4'',6''-(2''',2''''-dipiridil-amin)-1'',3'',5''-triazin]-oxi]-bencen)-2,3,5,6-tetrafluoro-tiofenil-paladio(II)]*. **Compuesto D2-6Pd-4F**.

Los análisis se presentan por separado. Primero para **D2-6Pd-5F** y posteriormente los de **D2-6Pd-4F**.

### 3.4.1 D2-6Pd-5F

#### RMN-<sup>1</sup>H

Para esta molécula se siguen teniendo la misma cantidad de protones ya que los tiolatos no proveen de protones adicionales a la molécula. Al observar la ampliación el espectro (Figura 3.4.1), es posible distinguir cada uno de los protones de las piridinas y los del anillo central del núcleo. A diferencia de **D2-6Pd**, para **D2-6Pd-5F** no se aprecian señales anchas y traslapadas. De hecho es posible observar los desdoblamientos de cada protón, similar a lo que ocurrido en el espectro del ligante **D2**.

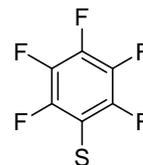


**Figura 3.4.1** hexakis-[(1',3',5'-tri-[[4'',6''-(2''',2''''-dipiridil-amin)-1'',3'',5''-triazin]-oxi]-bencen)-2,3,4,5,6-pentafluoro-tiofenil-paladio(II)] **Compuesto D2-6Pd-5F**

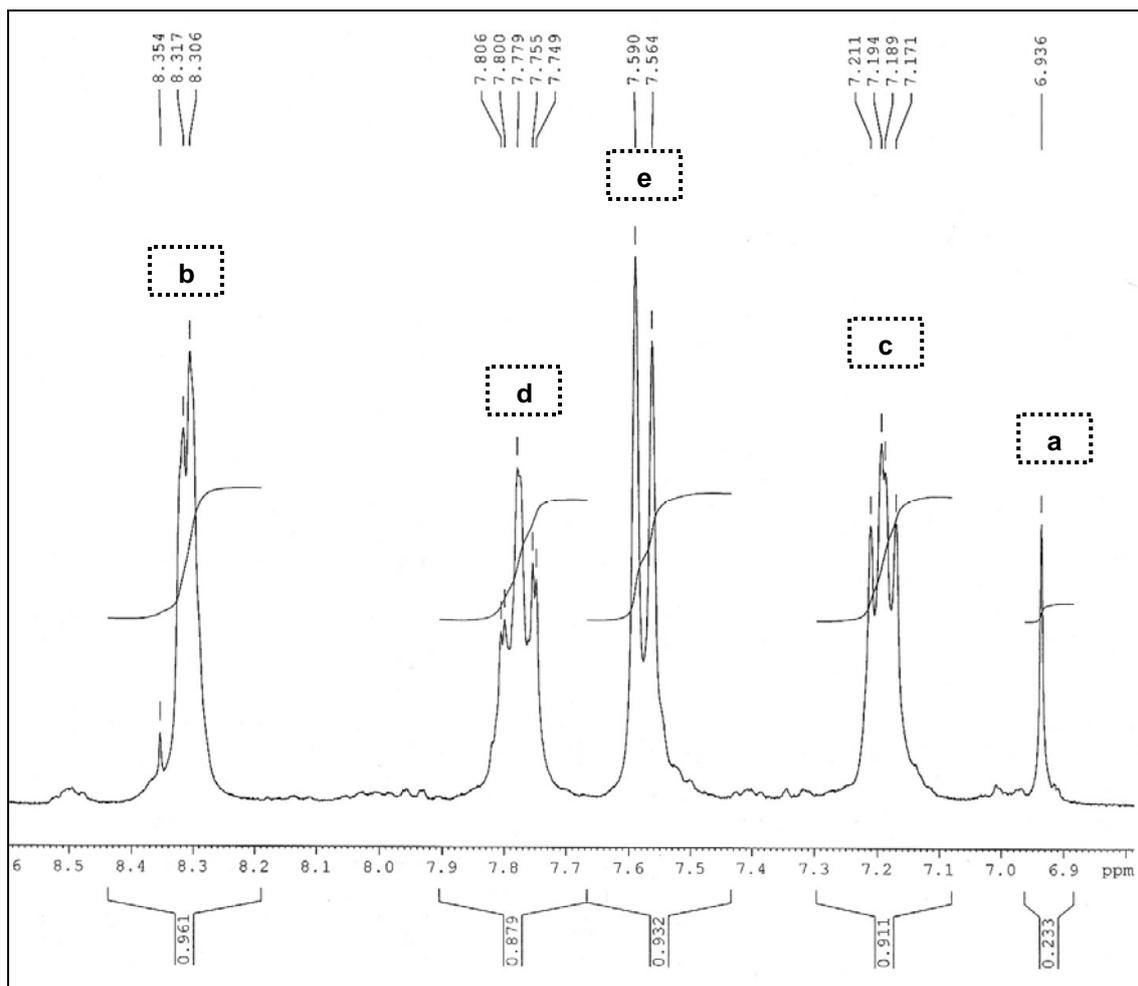
Los valores de las constantes de acoplamiento se han modificado, por lo que se encontraron los siguientes valores;  $^3J_{b-c} = 5.2$  Hz;  $^3J_{d-e} = 8.1$  Hz y  $^3J_{d-c} = 7.2$  Hz. En tanto que para  $^4J_{b-d} = 1.8$  Hz y  $^4J_{c-e} = 1.5$  Hz. Además al comparar la Tabla 3.4.1 contra la Tabla 3.3.1., se puede observar como hay un cambio en el desplazamiento químico de todas las señales, esto con respecto a las del ligante D2.

**Tabla 3.4.1** Desplazamientos en ppm de los protones pertenecientes al compuesto **D2-6Pd-5F** en DMSO- $d_6$

H	$\delta$ (ppm)
a	6.9
b	8.3
c	7.2
d	7.8
e	7.6



**Figura 3.4.2** tiolato 2,3,4,5,6-pentafluorado



**Figura 3.4.3** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **D2-6Pd-5F** en  $\text{DMSO-d}_6$

Lo más destacado del espectro es que, además de permitir observar nuevamente la multiplicidad de las señales de los núcleos  $^1\text{H}$  de las piridinas, muestra que las integrales corresponden a la relación de 1 protón (**a**) por cada 4 protones piridínicos (**b**, **c**, **d** y **e**); indica que estos protones son exactamente iguales ya que no hay ensanchamiento de señales, como en el análogo con cloros. Esto se debe a la densidad electrónica que posee el nuevo ligante aniónico (Figura 3.4.3), éste, debe permitir la relajación de los núcleos lo suficientemente bien para poder ser vistos independientemente por el equipo de RMN.

### RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Para el experimento de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ocurre algo similar que con el experimento de protón. Las señales no son tan anchas como para el compuesto

clorado, además de que, como para el protón se presenta un espectro más limpio, con las nueve señales esperadas de la estructura de **D2** con forma de singlete y otras cuatro más con multiplicidad diferente de singlete pertenecientes a los anillos fluorados.

Para las señales de los anillos fluorados no es posible observar la multiplicidad debido a que son señales anchas, pero si es posible su señalamiento y asignación.

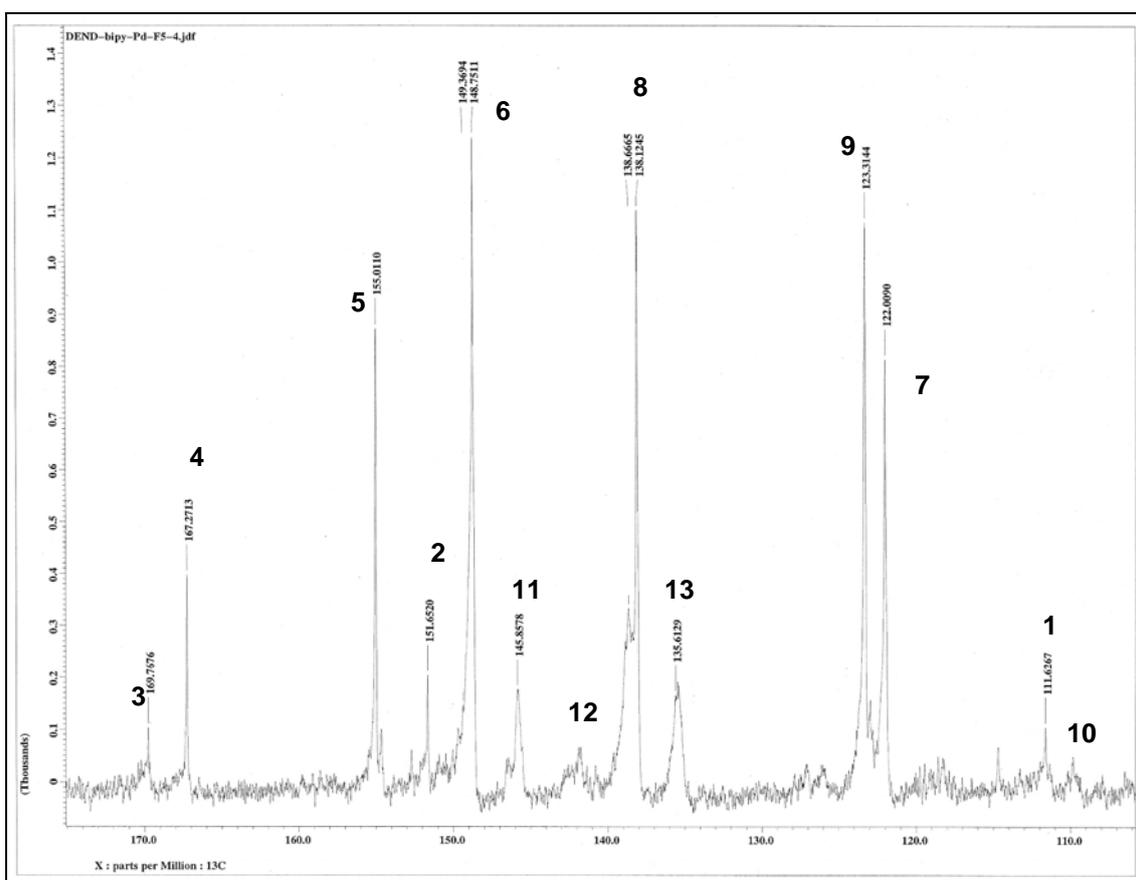
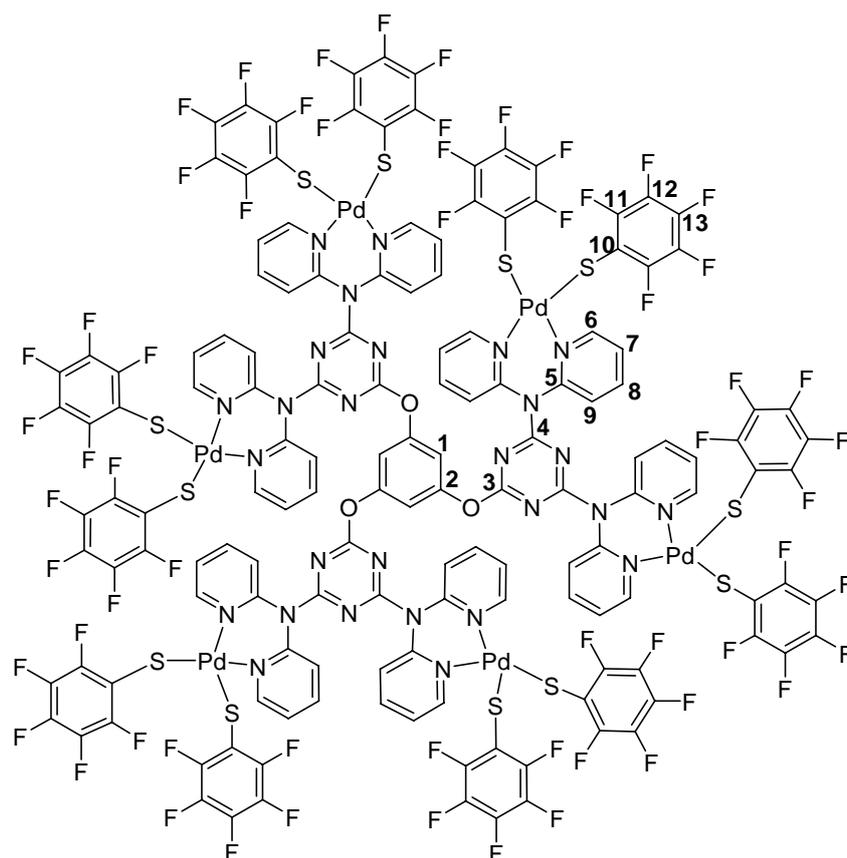


Figura 3.4.4 Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **D2-6Pd-5F** en  $\text{DMSO-d}_6$

Las señales se asignan de acuerdo a la Figura 3.4.4 en la siguiente página y se resumen en la Tabla 3.4.2.

Se puede apreciar que los  $\delta$  varían respecto a **D2** y **D2-Pd**, esto es indicativo de un cambio en el ambiente químico de la molécula. Además de que desaparecen las señales que corresponderían al complejo clorado.



**Figura 3.4.5** hexakis-[(1',3',5'-tri-[[4'',6''-(2''',2''''-dipiridil-amin)-1'',3'',5''-triazin]-oxi]-bencen)-2,3,4,5,6-pentafluoro-tiofenil-paladio(II)] **Compuesto D2-6Pd-5F**

**Tabla 3.4.2** Desplazamientos en ppm de los carbonos pertenecientes al compuesto **D2-6Pd-5F** en DMSO- $d_6$

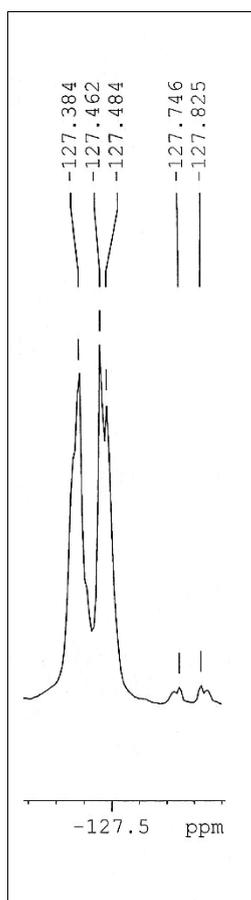
C	$\delta$ (ppm)
1	111.6
2	151.6
3	167.7
4	161.3
5	155.0
6	148.7
7	122.0
8	138.1
9	123.3
10	110.0
11	145.9
12	142.0
13	135.6

Comparando las Tablas 3.4.2 y 3.2.2 se observa que, para **D2-Pd-5F** los carbonos del anillo central del núcleo 1 y 2 presentan un  $\delta$  similar al de **D2**, sin embargo 3 y 4, pertenecientes a las triazinas presentan un  $\delta$  diferente al de los compuestos **D2** y **D2-Pd**, manteniéndose en campo más alto respecto a ambos compuestos.

Respecto a los carbonos piridínicos, se observa mayor similitud con **D2**, respecto a sus  $\delta$  respectivos.

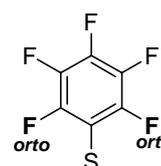
RMN-<sup>19</sup>F

Para la RMN de <sup>19</sup>F se encuentran teóricamente tres grupos de señales identificadas mayormente por su  $\delta$  (*o*, *p* y *m*, en ese orden). Las  $^3J_{F-F}$  se esperan alrededor de 22 Hz y para  $^4J_{F-F}$  se esperan valores cercanos a 5 Hz, ya que estos son valores típicos de este tipo de tioles fluorados. Sin embargo, esto variará de acuerdo al ambiente químico que impere en la molécula o que proporcione la misma, de la cual sea parte el tiol fluorado.



**Figura 3.4.6**  
Ampliación del  
espectro de RMN-<sup>19</sup>F  
del compuesto **D2-  
6Pd-5F** en DMSO-*d*<sub>6</sub>

Lo que se observa en el espectro son cuatro grupos de señales. Las señales para los núcleos de flúor en posición *orto* se encuentran desplazadas a campo más alto y bastante separadas del resto. Se observa una multiplicidad doble-doble (Figura 3.4.6), centrada en un  $\delta = -127.43$  ppm y una especie de señal eco o impureza en -127.78 ppm. Las constantes de acoplamiento de las señales del espectro son del orden de  $^3J_{F-F} = 21.22$  y  $^4J_{F-F} = 5.98$  Hz. Esto es coincidente con los valores teóricos y es posible observar el acoplamiento *F-F* a 3 y 4 enlaces de distancia (Figura 3.4.6-A).



**Figura 3.4.6-A**  
Núcleos de Flúor en  
posición *orto*

Las señales correspondientes a los núcleos de flúor en posición *para* (Figura 3.4.7) son dos se localizan en -154.21 ppm y en -159.22 ppm, siendo las intensidades  $\frac{1}{2}$  y 1, esto respecto una de la otra. Estas señales presentan una multiplicidad de triplete y una constante de acoplamiento 21.22 Hz. En el caso de los núcleos en posición *para*, el acoplamiento *F-F* a 3 enlaces de distancia se puede observar claramente y por eso la multiplicidad vista en el espectro; sin embargo, no se aprecia el acoplamiento a 4 enlaces de distancia en ninguna de las de señales pertenecientes a estos núcleos de flúor.

Para los núcleos en la posición *meta*, la multiplicidad es más complicada. Además en el espectro se puede observar la señal con multiplicidad de triple-doble localizada en -161.77 ppm y la presencia de impurezas en -161.22 ppm y en -158.04 ppm, Las constantes de acoplamiento presentan valores de 21.22 y 4.35 Hz. En este caso si se observan los acoplamientos *F-F* a 4 enlaces de distancia. Dado que estos núcleos presentan entorno químico diferente a los núcleos en las otras posiciones, la  $^4J$  es de valor diferente, ya que el acoplamiento es  $F_m-F_m$  (Figuras 3.4.8 y 3.4.9).

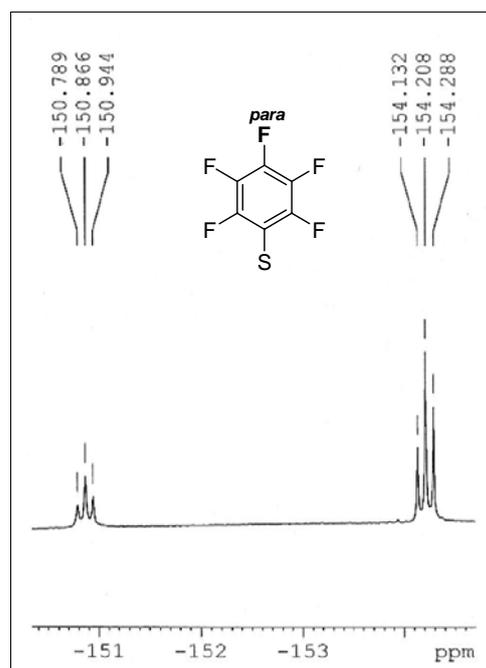


Figura 3.4.7 Ampliación del espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  del compuesto **D2-6Pd-5F** en  $\text{DMSO-d}_6$

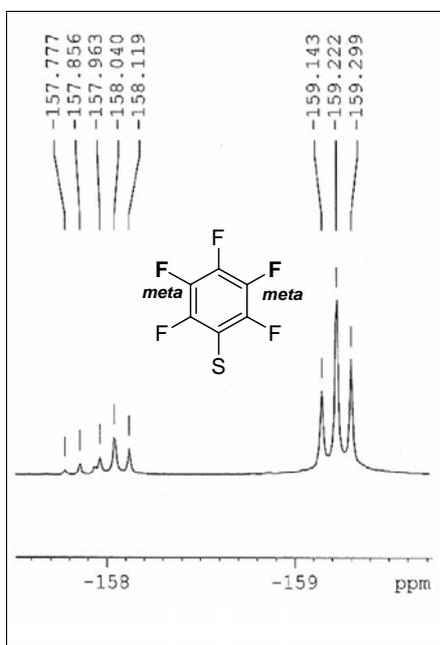


Figura 3.4.8 Ampliación del espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  del compuesto **D2-6Pd-5F** en  $\text{DMSO-d}_6$

En la Figura 3.4.10 se explica la multiplicidad vista en el espectro por medio de un diagrama. Para los núcleos de flúor en posición *para* se omitió el desdoblamiento de doblete por el acoplamiento con los núcleos de flúor en posición *orto* debido a que no se aprecia en el espectro, sin que esto indique de ninguna manera el que no exista, sino que simplemente no se observa en el espectro.

El por qué se ven diferentes grupos de señales obedece a la naturaleza propia de la molécula. Ésta, es muy grande y necesita acomodar estos grupos hacia donde generen y a su vez, encuentren la menor repulsión; esto les provoca ambientes químicos distintos y por lo tanto entornos electrónicos diferentes, siendo los más afectados los núcleos más externos (*meta* y *para*) lo

que se refleja en el espectro, causando que aparezcan con diferentes  $\delta$ , aunque conservan la multiplicidad y  $J$ .

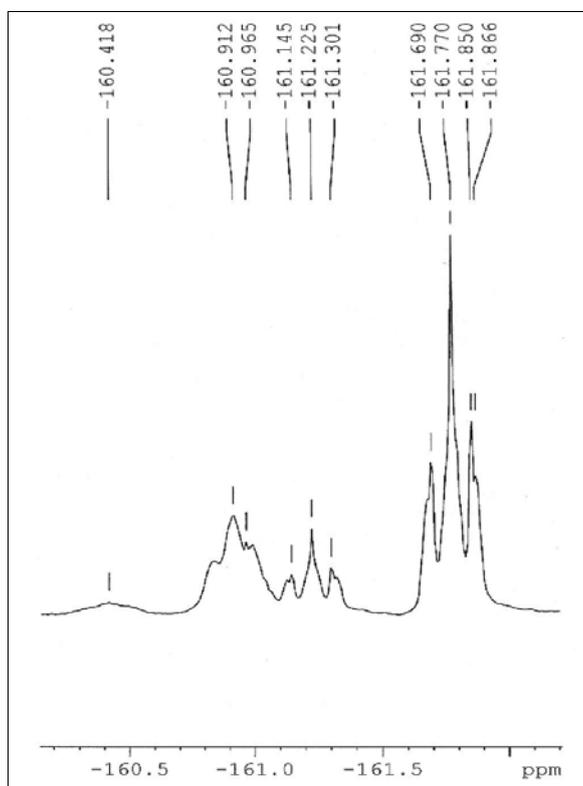


Figura 3.4.9 Ampliación del espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  para los átomos de flúor en posición *meta* del compuesto **D2-6Pd-5F** en DMSO- $\text{d}_6$

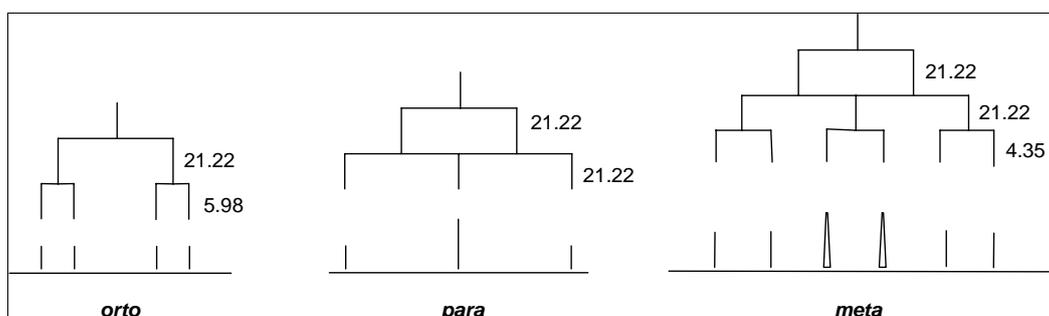


Figura 3.4.10 Diagrama de árbol para los núcleos de  $^{19}\text{F}$  en el 2,3,4,5,6-pentafluoro-tiofenol.

Los valores de las constantes de acoplamiento de la Figura 3.4.10 corresponden a los obtenidos en el presente trabajo.

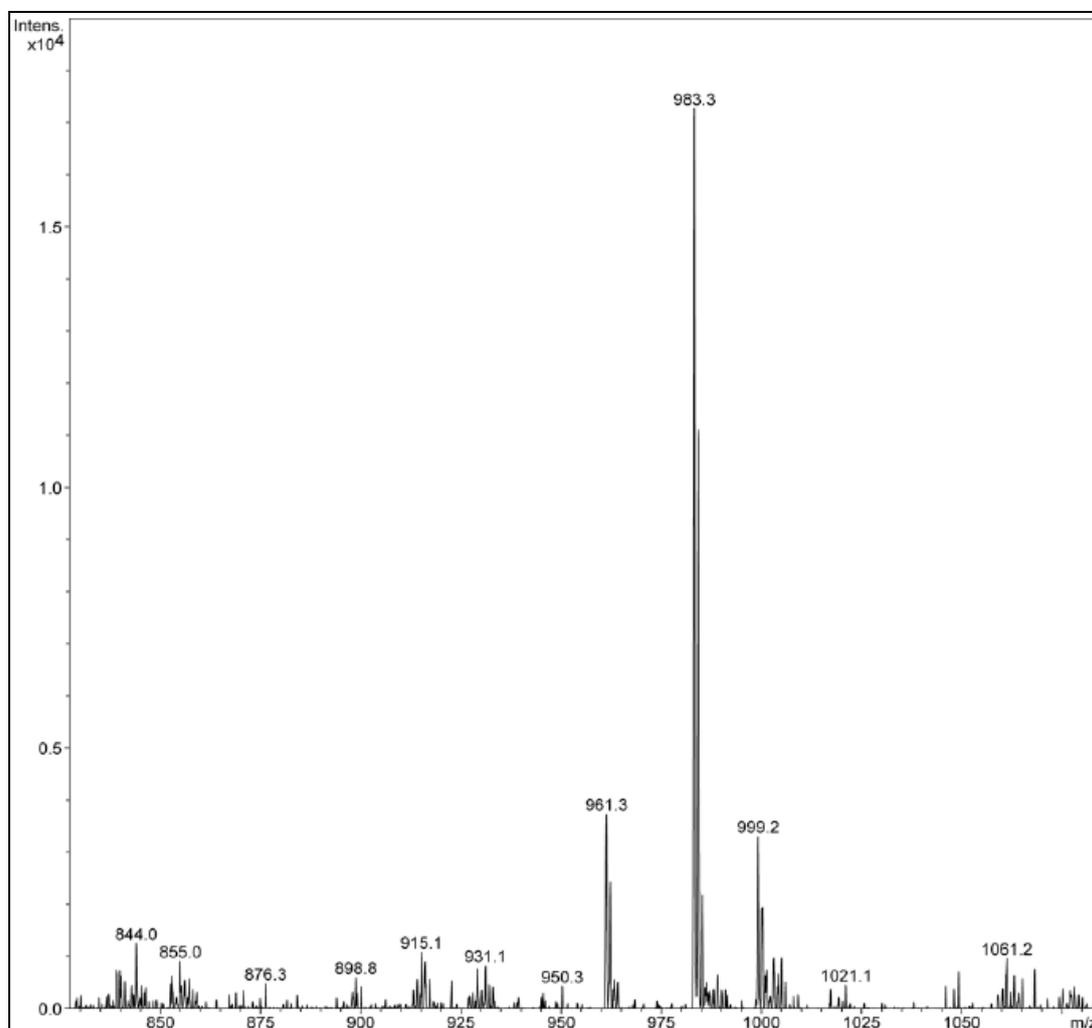
## EM

Debido al alto peso molecular de esta molécula sólo se realizó el experimento ESI.



**Figura 3.4.11** Fragmento proveniente del 2,3,4,5,6-pentafluoro-tiofenol

Se encontraron dos señales muy intensas. Una, en 983 m/z (Figura 3.4.12), que corresponde a la adición de un catión de sodio al ion que produce el pico en 961 m/z. Este último, corresponde a la pérdida de 2 tioles-pentafluorados y al fragmento mostrado en la Figura 3.4.11, para dar un ion con cuatro cargas positivas de fórmula mínima  $C_{129}H_{51}F_{45}N_{27}O_3Pd_6S_{10}^{4+}$ . Adicionalmente, se observa la adición de un catión de potasio a este ion, con la pérdida de un protón para dar una señal en 999 m/z, confirmando la procedencia de los iones, a partir de la molécula **D2-6Pd-5F**.



**Figura 3.4.12** Ampliación del espectro de ESI del compuesto **D2-6Pd-5F**

La segunda señal aparece en 1402 m/z (Figura 3.4.13) que corresponde a un ion con tres cargas positivas de fórmula  $C_{141}H_{51}F_{55}N_{27}O_3Pd_6S_{11}^{3+}$ , que es proveniente de la pérdida de un tiol-pentafluorado (Figura 3.4.2).

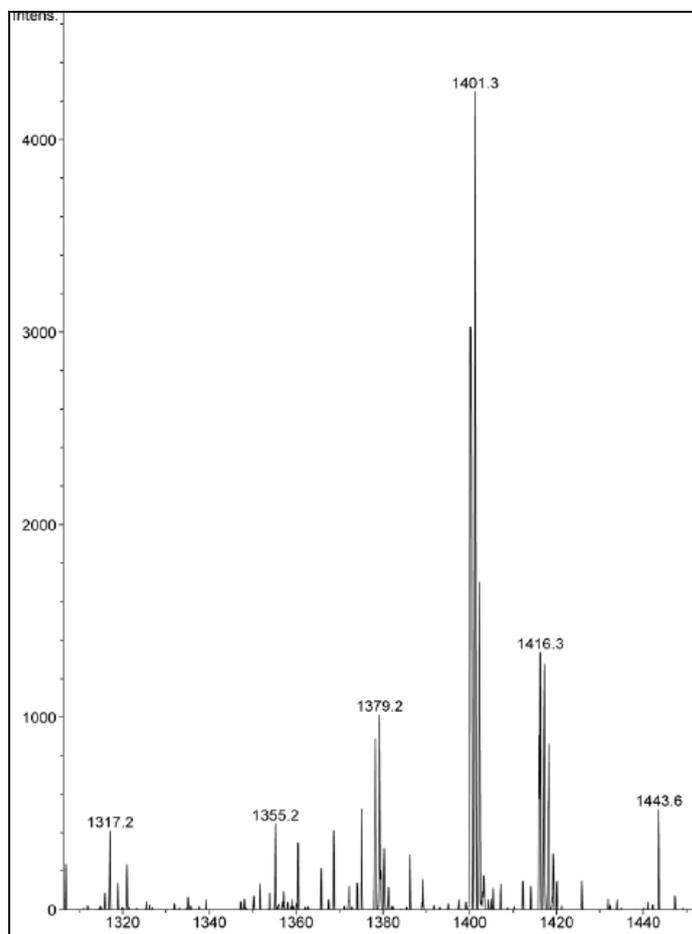


Figura 3.4.13 Ampliación del espectro de ESI del compuesto **D2-6Pd-5F**

## UV

En el análisis de UV se pueden observar tres máximos, siendo muy similar su comportamiento a **D2**, similar a lo observado en la RMN. Los valores de a los máximos son:  $\lambda=280$  nm,  $\lambda=232$  nm y  $\lambda=206$  nm. Como se aprecia, también es coincidente la zona donde aparecen estas señales, respecto a **D2** y **D2-6Pd**. La señal que varía más al respecto es la de  $\lambda=232$  nm, que para **D2** aparece en 242 nm.

## Propiedades Físicas

Es un sólido de color rojo muy poco soluble en disolventes comunes como tolueno, cloroformo, diclorometano, exceptuando la acetona, en la cual presenta una baja solubilidad. Sin embargo es soluble en DMSO y DMF. Es estable al aire. Se descompone al llegar a los 292 °C.

## 3.5 CATÁLISIS

### 3.5.1 HECK

Una vez caracterizados los metalodendrimeros se procedió a someterlos a pruebas catalíticas. Se seleccionaron los procesos catalíticos de Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura.

Para la reacción de Heck (Esquema 3.5.1) se realizaron los cálculos de acuerdo a los compuestos obtenidos de tal modo que la cantidad de átomos de paladio fuera la misma. Se tomó como base el número de moles de bromobenceno, teniendo como primera relación:  $1 \times 10^{-3}$  moles del compuesto de paladio; sin embargo, el valor obtenido se dividió entre el número de átomos de paladio que posee cada molécula. Por esto, la concentración es menor en el caso del que tiene 6 átomos de paladio en su estructura, en relación a los que tienen 3 átomos.

La concentración de cada compuesto está en relación a la cantidad de bromobenceno adicionado y es como se muestra continuación:

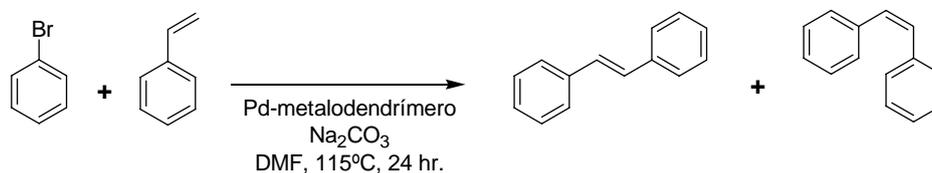
- $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2] = 1 \times 10^{-3}$  mol/mol de bromobenceno
- **D2-6Pd** =  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno
- **D3-3Pd** =  $3.33 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno
- **D4-3Pd** =  $3.33 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno

De este modo, la relación bromobenceno es 1000:1 con los átomos de paladio es siempre la misma para cada precursor catalítico.

El rendimiento se determinó por integración de áreas tomando como estándar interno el bromobenceno residual.

Se comparó el rendimiento contra la materia prima de paladio utilizada  $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$  para sintetizar los compuestos con el fin de evaluar el potencial efecto de incluir el dendrimer. Se utilizó bromo-benceno, relacionando de este modo el rendimiento de cada metalodendrimer bajo las mismas condiciones de reacción.

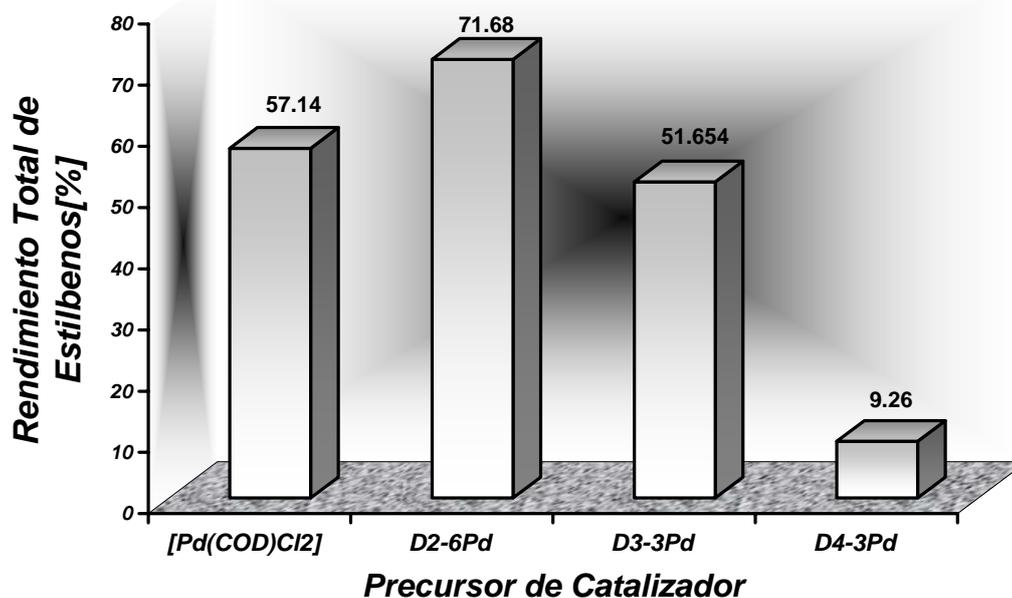
[Pd(COD)Cl<sub>2</sub>], **D2-6Pd**, **D3-3Pd** and **D4-3Pd** fueron añadidos a la mezcla de bromobenceno, estireno, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base y DMF como disolvente a T=115 °C y t = 24 hrs.



Esquema 3.5.1 Reacción de Heck- Mizoroki

Los resultados se presentan en forma de gráficas y se explican a continuación.

### Reacción de Heck



Gráfica 3.5.1. Rendimiento total de estilbenos (*cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno), producto de la reacción de Heck usando [Pd(COD)Cl<sub>2</sub>] y los metalodendrímteros: **D2-6Pd**, **D3-3Pd** y **D4-3Pd** como precursores catalíticos.

Se observa de acuerdo al gráfico, que el compuesto que presenta el mejor rendimiento es **D2-6Pd** y el de menor rendimiento es **D4-3Pd**. Tomando en cuenta que el número de átomos de paladio fue la misma en cada reactor, el

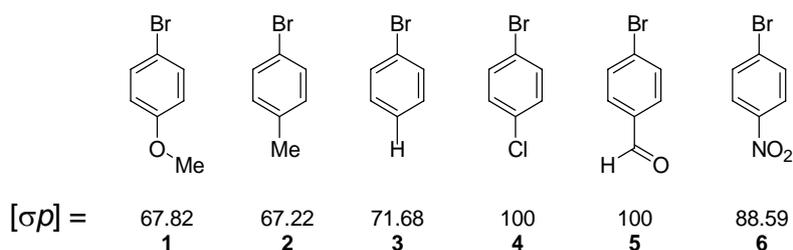
resultado muestra que al tener en una misma molécula más átomos de metal en su estructura, su eficiencia como catalizador se verá incrementada. Esto es evidente en el caso del compuesto con 6 átomos de paladio en su estructura, sin embargo, esto no sucede con los otros dos compuestos, que aunque tienen más centros metálicos en una misma molécula, esto en relación a la materia prima con que la se sintetizaron, el rendimiento en la reacción no se ve mejorado.

Para el compuesto **D4-3Pd**, se debe recordar que al ser calentado tiende a descomponerse, si a esto se le suma que la reacción fue por 24 horas, la descomposición será mayor.

Sin embargo, la aparición de precipitado de color negro, presumiblemente nanopartículas de los catalizadores, se logró apreciar en los tres reactores de los compuestos con rendimiento arriba de 50%, característica que no ocurrió en el caso de **D4-3Pd**, en el que no se apreció ningún rastro de nanopartículas o en su defecto paladio negro o paladio metálico.

Se seleccionó el de mejor rendimiento y se hizo una segunda prueba catalítica a este compuesto. En esta prueba se utilizaron 6 bromo-bencenos con diferentes sustituyentes en la posición 4 para relacionarlo con el parámetro de Hammett<sup>71</sup> y observar si había alguna tendencia.

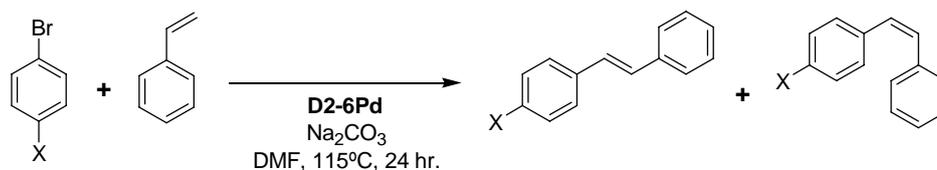
Para el segundo experimento se utilizó sólo el metalodendrímico **D2-6Pd** y los siguientes 4-bromobencenos:



**Figura 3.5.2** Serie de bromo-*para* sustituidos con su respectivo valor del parámetro de Hammett ( $\sigma_p$ ) y su número correspondiente en la gráfica.

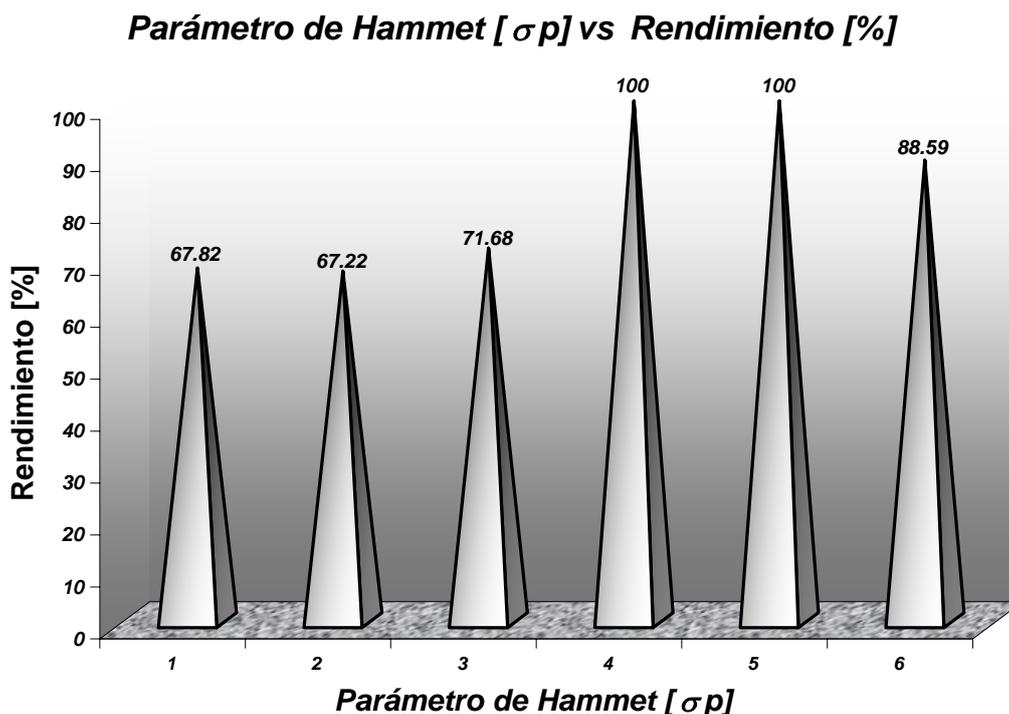
**D2-6Pd**, con una concentración de  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno, fue añadido a la mezcla de bromobenceno-*p*-sustituido, estireno,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base y DMF como disolvente a  $T=115^\circ\text{C}$  y  $t = 24$  hrs.

<sup>71</sup> Hansch, C., A. Leo, R. W. Taft., *Chem. Rev.*, **91**, (1991), 165.



X = OMe, Me, H, Cl, CHO, NO<sub>2</sub>

Esquema 3.5.2 Reacción de Heck- Mizoroki, con la serie de bromo bencenos *p*-sustituídos.



Gráfica 3.5.2 Rendimiento total de estilbenos *p*-sustituídos como producto de la reacción de Heck en función del parámetro de Hammett, usando **D2-6Pd** como precursor de catalizador

Si bien con 2 anillos activados (4 y 5) el rendimiento es del 100%, sería de esperar que con el que tiene el grupo nitro (6) también fuera así; sin embargo, esto no sucede. Lo mismo ocurre con el anillo menos activado (1), éste presenta un rendimiento un poco más alto que el *p*-bromotolueno (2). Esto permite concluir que no hay relación estricta con el parámetro de Hammett, dado que no existe una tendencia clara. De acuerdo al mecanismo tradicional (Esquema 1.5.3, página 37), esto es indicativo de que el paso determinante o lento del ciclo catalítico, no está localizado en la adición oxidativa del halobenceno sobre el metal.

### 3.5.2 SUZUKI

Para este experimento se siguió similar metodología. Se cambió un sustrato y una de las temperaturas de reacción.

En la reacción de Suzuki-Miyaura es común utilizar tolueno como disolvente debido al menor requerimiento energético de la reacción, sin embargo, se debió utilizar DMF por la poca solubilidad de los metalodendrimeros en otros disolventes.

Como en el experimento de Heck, para la reacción de Suzuki (Esquema 3.5.3) se realizaron los cálculos de acuerdo a los compuestos obtenidos de tal modo que la cantidad de átomos de paladio fuera la misma.

La concentración de cada compuesto está en relación a la cantidad de estireno adicionado y es como se muestra continuación:

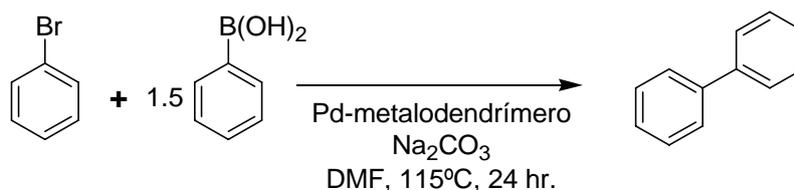
- $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2] = 1 \times 10^{-3}$  mol/mol de bromobenceno
- **D2-6Pd** =  $1.67 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno
- **D3-3Pd** =  $3.33 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno
- **D4-3Pd** =  $3.33 \times 10^{-4}$  mol/mol de bromobenceno

De este modo, la relación bromobenceno es 1000:1 con los átomos de paladio es siempre la misma para cada precursor catalítico.

El rendimiento se determinó por integración de áreas tomando como estándar interno el bromobenceno residual.

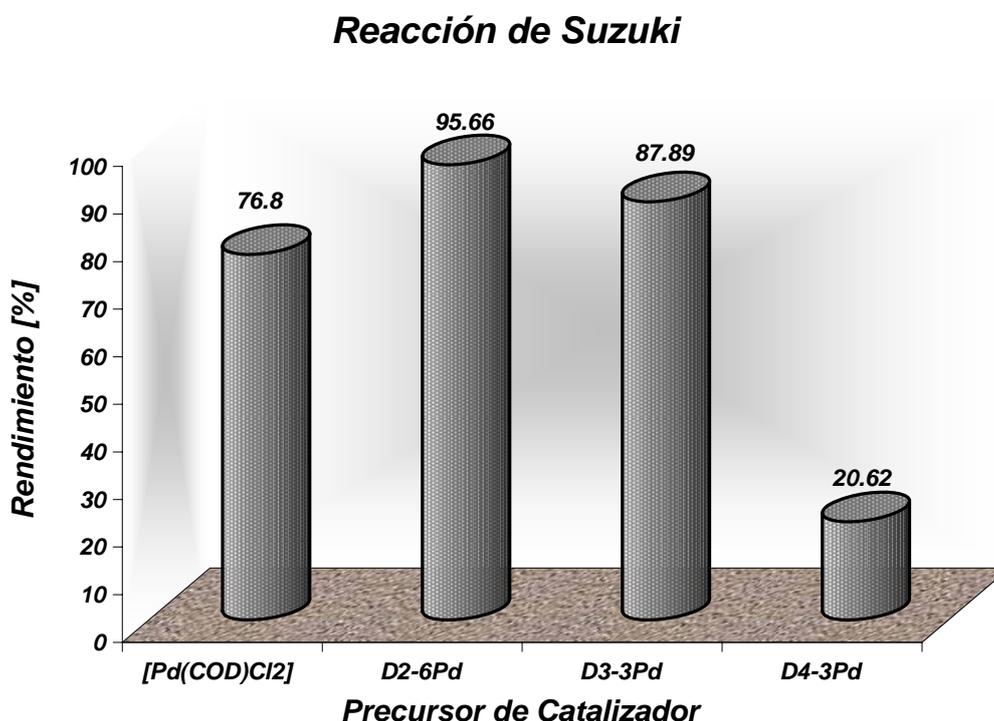
Se comparó el rendimiento contra la materia prima de paladio utilizada  $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$  para sintetizar los compuestos con el fin de evaluar el potencial efecto de incluir el dendrimer. Se utilizó bromo-benceno, relacionando de este modo el rendimiento dado por cada metalodendrimer bajo las mismas condiciones de reacción.

$[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ , **D2-6Pd**, **D3-3Pd** and **D4-3Pd** fueron añadidos a la mezcla de bromobenceno, ácido fenilborónico,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base y DMF como disolvente a  $T=115$  °C y  $t = 24$  hrs.



Esquema 3.5.3 Reacción de Suzuki-Miyaura

Los resultados se presentan en forma de gráficas y se explican a continuación.



**Gráfica 3.5.3.** Rendimiento total de bifenilos, producto de la reacción de Suzuki usando [Pd(COD)Cl<sub>2</sub>] y los metalodendrímteros: D2-6Pd, D3-3Pd y D4-3Pd como precursores catalíticos.

Esta reacción que se lleva a cabo en condiciones más suaves, se observa que de acuerdo a la Gráfica 3.5.3, el rendimiento se incrementa notablemente, inclusive para el compuesto **D4-3Pd**, aunque continúa la tendencia de no tener mejor rendimiento que los otros 3 compuestos. **D2-6Pd**, continúa siendo el mejor catalizador, sin embargo, es evidente que **D3-3Pd** en esta reacción funciona mejor que en la de Heck, ya que el incremento que ha tenido en

relación a los otros es bastante bueno, muy cercano al obtenido por **D2-6Pd** y superando en esta ocasión a la materia prima.

En este experimento, como en el anterior, no se observa la formación de precipitado negro en el reactor donde se localiza el dendrímero con fósforo. Lo que indica que la descomposición del compuesto debida al calentamiento el calentamiento no genera especies más activas, pero tampoco descompone hacia negro de paladio.

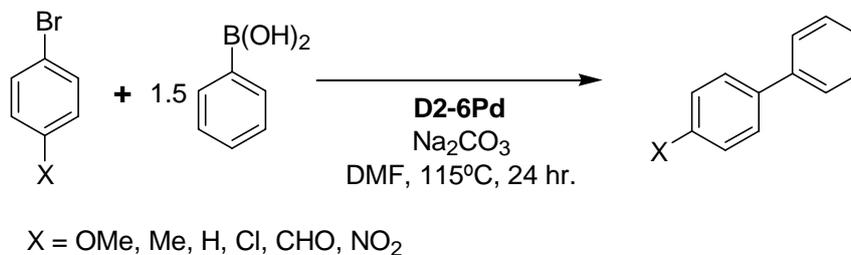
Tomando en cuenta que en esta ocasión **D2-6Pd** volvió a ser el mejor catalizador para esta reacción, se hizo otro experimento similar al hecho en Heck variando ahora los bromobencenos *para*-sustituídos.

En esta prueba se utilizaron 6 bromo-bencenos con diferentes sustituyentes en la posición 4 para relacionarlo con el parámetro de Hammett<sup>71</sup> y observar si había alguna tendencia.

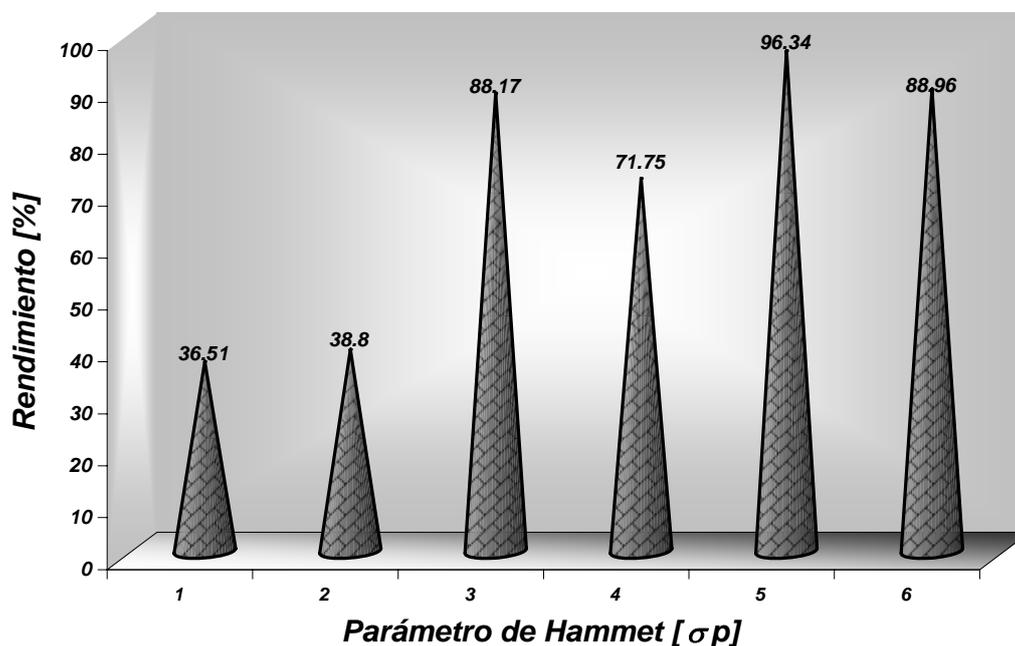
Se seleccionaron los mismos sustratos que para la secuencia anterior en Heck y se llevó a cabo la reacción bajo las siguientes condiciones:

**D2-6Pd**, con una concentración de  $1.6 \times 10^{-4}$  fue añadido a la mezcla de bromobenceno-*p*-sustituído, ácido fenilborónico y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base en DMF como disolvente a  $T=90^\circ\text{C}$  y  $t = 24$  hrs.

A Al observar que, en el experimento similar llevado a cabo con la reacción de Heck, el rendimiento se fue al 100% con 2 de los bromo-bencenos *p*-sustituídos y que en la reacción de Suzuki anterior el rendimiento de bifenilos fue cercano al 95%, se decidió disminuir la temperatura para el siguiente experimento.



**Esquema 3.5.4** Reacción de Miyaura-Suzuki, con la serie de bromo bencenos *p*-sustituídos.

**Parámetro de Hammett [ $\sigma_p$ ] vs Rendimiento [%]**

**Gráfica 3.5.4** Rendimiento total de bifenilos *p*-sustituídos como producto de la reacción de Suzuki en función del parámetro de Hammett, usando **D2-6Pd** como precursor de catalizador

El haber disminuido la temperatura permite observar mejor si existe una tendencia por parte del compuesto **D2-6Pd** hacia estos sustratos, ya que las reacciones no se llevan a completación. En el caso de la reacción de Heck se observó que para los sustratos 4 y 5 se llegaba al 100% de rendimiento, el problema es que no se tiene datos exactos del momento en que alcanzó esa cifra. En cambio, se observa para Suzuki, que a las 24 horas el compuesto que reaccionado más rápido es el 5 que corresponde al 4-bromo-benzaldehído, que ciertamente es un activante; sin embargo la preferencia no es la misma, ya que a 24 horas el compuesto que le sigue, es el que tiene el grupo nitro (es algo que se podría esperar) y el que tiene un protón en la posición 4 tiene casi el mismo avance de la reacción que el nitrado. Se observa que el compuesto **D2-6Pd** tampoco sigue la relación del parámetro de Hammett por la forma en que reacciona con los halogenuros en la reacción de Suzuki. En este experimento, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior, tampoco tiene como paso determinante de la reacción la adición oxidativa de acuerdo al ciclo catalítico clásico.

# CONCLUSIONES

---

## CONCLUSIONES

-  La síntesis, mediante reacciones sencillas de sustitución nucleofílica aromática y con reactivos de bajo costo, así la caracterización por técnicas espectroscópicas de los 3 nuevos dendrímeros orgánicos fue exitosa. Sin embargo, la purificación de este tipo de compuestos es difícil por su tamaño y características. Además, de que es muy fácil obtener subproductos no deseados, con características similares.
-  Estos dendrímeros funcionan como ligantes de metales de transición, lo que dio origen a la síntesis de 3 nuevos metalodendrímeros con paladio.
-  Se recurrió a la síntesis de derivados del metalodendrímero que funcionó mejor en los procesos catalíticos. Esto con el fin de corroborar su estructura.
-  El incremento en el tamaño o complejidad de la molécula, no siempre implica un mayor problema para su caracterización. Los derivados fluorados del compuesto con 6 átomos de paladio, mostraron espectros de resonancia magnética nuclear más finos que el compuesto con cloros. Esto, aunque las estructuras de los derivados fluorados son sin duda más complejas, dado que son especies más robustas, además de que el número de átomos que poseen es mucho mayor.
-  Al considerar la hipótesis propuesta, se concluye que la presencia de varios centros metálicos en una misma molécula, sí provee una mayor actividad catalítica, aunque no en los tres casos. Sin embargo, esto dependerá de las condiciones de reacción, aunado a la estructura y propiedades inherentes de cada molécula. Estas propiedades pueden ser desde que tan tensionados se encuentren los metalociclos o la propia estereoquímica de las moléculas y las condiciones, pueden ser desde un simple cambio en un sustrato. Esto se aprecia cuando uno de los compuestos no funciona mejor que la especie monomérica en la reacción de Heck, pero sí funciona mejor que el monómero en el acoplamiento de

Suzuki. Por otro lado se observó que el dendrímero efectivamente estabilizó a los complejos metálicos una vez formados, lo cual se confirmó por las diversas técnicas de caracterización empleadas.



La búsqueda bibliográfica arrojó que son pocas las moléculas dendriméricas que en su estructura y más aún, en su parte activa, poseen átomos de azufre; con lo que se hace una aportación extra a este campo. Ya que el átomo de azufre favorece la formación de nanopartículas, debido a su carácter blando.



En los procesos catalíticos se observó que estos complejos no siguen una tendencia, de acuerdo al parámetro de Hammett. Por lo que se descarta la adición oxidativa del halogenuro al metal, como el paso limitante, en estos procesos en particular y bajo las condiciones utilizadas.



Se deja abierta una buena gama de posibilidades para trabajar sobre estos tres dendrímeros, buscando la adición de otros metales o la misma modificación de la parte orgánica a fin de mejorar las propiedades, comenzando por aumentar la solubilidad al momento de coordinarse a un metal. Además de probar los 3 ya sintetizados en diversos procesos catalíticos.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

---

## 5.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL

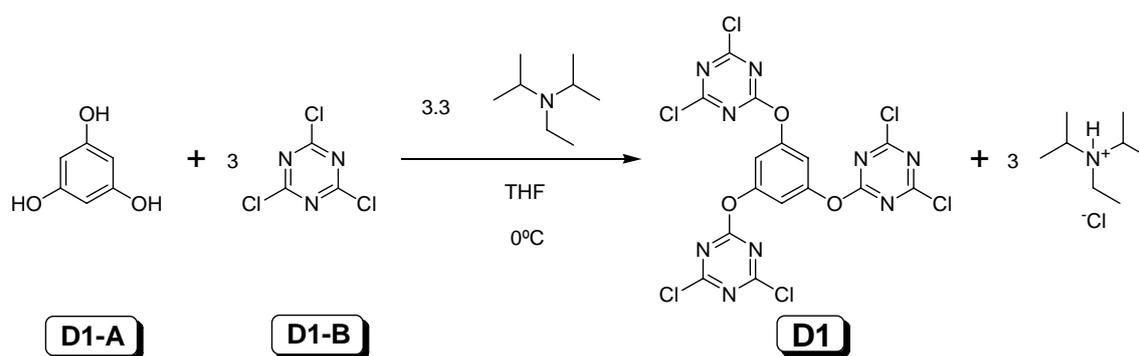
Todos los reactivos fueron adquiridos de la compañía Aldrich Chemical Co. Inc. y se utilizaron sin alguna purificación posterior. Los disolventes fueron adquiridos de la compañía J. T. Baker y se utilizaron técnicas comunes para su purificación y secado; exceptuando la acetona que se adquirió de Aldrich Chemical Co. Inc. y se utilizó directamente del envase sin purificación posterior. Esta técnica consiste en destilar el disolvente en atmósfera inerte de gas dinitrógeno en presencia de un agente desecante (sodio metálico, hidruro de calcio, etc.).

Las reacciones se realizaron bajo atmósfera inerte, empleando técnicas Schlenk, a menos que se especifique lo contrario.

Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo capilar Electrothermal IA9000 Series y los valores se reportan sin corrección. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz) y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz) se obtuvieron en un equipo JEOL GX300 Eclipse+, utilizando como referencia TMS para los dos primeros y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para este último. Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  (282 MHz) se obtuvieron en un equipo Bruker Avance usando como referencia  $\text{C}_6\text{F}_6$ . Así también, en el equipo Bruker Avance se realizaron los experimentos DEPT [ $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ ] y HETCOR [ $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ ]. Todos los experimentos de RMN se llevaron a cabo a T.A. y en disolución, utilizando como disolventes  $\text{CDCl}_3$  para los compuestos orgánicos y  $\text{DMSO-d}_6$  para los complejos. La multiplicidad se indica de la siguiente forma: s = singulete; d = doblete; t = triplete; c = cuadruplete; q = quintuplete; dd = doble-doble; td = triple-doble; ddd = doble-doble-doble; m = multiplete. Para la determinación del análisis elemental se utilizó un equipo Perkin-Elmer 240. Los espectros de infrarrojo se realizaron utilizando un equipo Nicolet Magna 750 FT-IR, en pastilla de KBr para los compuestos orgánicos y CsI para los complejos. Los experimentos de ultravioleta se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu UV-160U, UV-Visible Recording Spectrophotometer; en THF, MeOH

o DMF, según el caso. Los datos de espectrometría de masas fueron adquiridos mediante el empleo de los equipos JEOL JEMAX505HA, para los espectros de impacto electrónico, operado a un voltaje de 70ev y por inyección directa; JEOL JMS- SX102-A para los espectros de FAB+, operado a un voltaje de 10kV y alcohol 3-nitrobencílico como matriz; Bruker Esquire 6000 para los espectros de ESI, operado a un voltaje 40V, con polaridad de iones positivos, utilizando como disolventes, mezclas de MeCN, MeOH y DMF, según el caso. Para los compuestos obtenidos en los experimentos catalíticos se utilizó un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-EM) Agilent 6890N GC, provisto de una columna capilar de 30m modelo DB-1MS.

### 5.1.1 D1

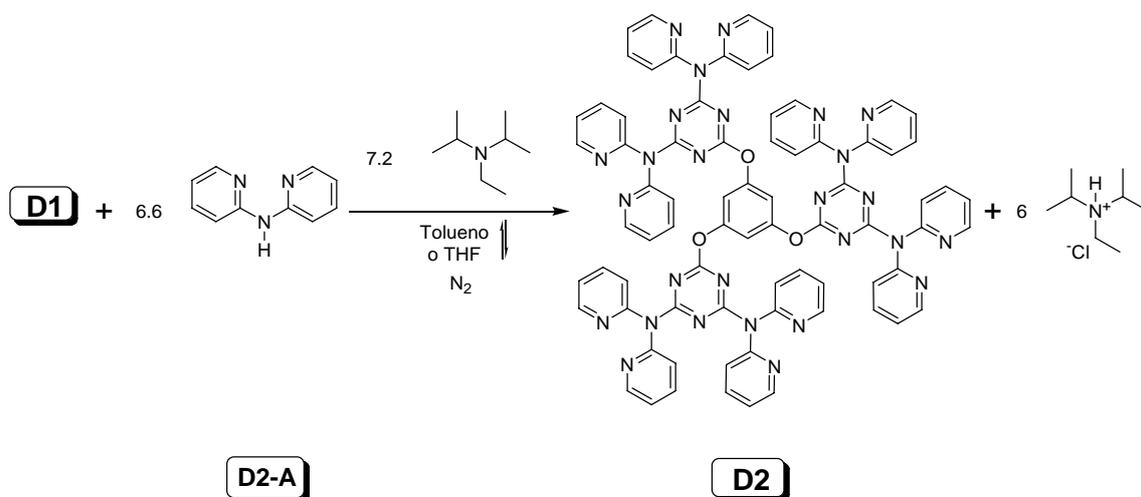


Esquema 5.1.1 Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-dicloro-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno (**D1**)

Esta síntesis se realiza abierta al aire. En un matraz bola de fondo redondo de 500 mL se colocan 3.414 g (18.51 mmol) de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (**D1-B**) y se disuelven mediante agitación magnética en 125 mL de THF previamente secado y purificado. Se coloca en baño de hielo/agua en un Dewar y se permite que la disolución llegue a 0 °C. Por otro lado, en un matraz de 250 mL se disuelve 1.0 g (6.17 mmol) de 1,3,5-trihidroxibenceno (**D1-A**) en 125 mL de THF previamente secado y purificado, al cual, se le adicionan 3.54 mL (20.36 mmol) de DIPEA y se permite que reaccionen mediante agitación magnética por 30 min. Posteriormente se trasvasa la mezcla de **D1-A** y DIPEA a un embudo de adición y se coloca el embudo en el matraz bola que contiene la disolución de

**D1-B** a 0 °C y se adiciona gota a gota por 8 hrs. Se permite que la mezcla de reacción alcance T.A. Una vez alcanzada esta temperatura, se observa un precipitado blanco correspondiente al clorhidrato de la amina, por lo que se procede al filtrar por vacío para separar esta sal del medio de reacción. Una vez separada la fase líquida, se trasvasa a un matraz redondo y evapora el disolvente mediante presión reducida, con lo que se obtiene un precipitado amarillo correspondiente a un compuesto impuro, el cual se purifica a través de una columna de sílica con una mezcla de hexano/acetato de etilo 1:1 como eluyente. Una vez colectado todo el compuesto eluído, se evapora la mezcla de disolventes mediante presión reducida y se obtiene un producto de aspecto pastoso, el cual se recrystaliza mediante la disolución y precipitación por par de disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano) para obtener un producto cristalino de color blanco (65%). **D1** corresponde al compuesto de fórmula mínima C<sub>15</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>, con pf = 160 °C (descompone). RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.16 (s, 3H, H<sub>a</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 113.9 (s, C<sub>1</sub>), 151.7 (s, C<sub>2</sub>), 170.4 (s, C<sub>3</sub>), 173.6 (s, C<sub>4</sub>). EM-IE [m/z]: 569 (M<sup>+</sup>); 534 (M<sup>+</sup>-Cl). IR (KBr): ν(C-O-C) 1259, 1294, 1039 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): 207.0 nm. AE, teórico [%]: C=31.61, H=0.53, N=22.12; AE, experimental [%]: C=32.84, H=0.67, N=22.53.

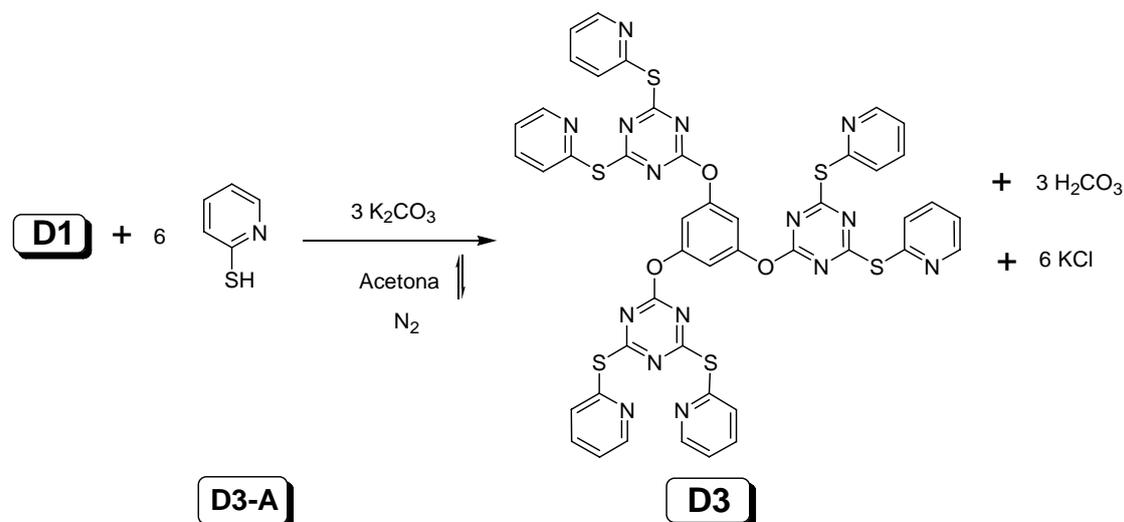
## 5.1.2 D2



**Esquema 5.1.2** Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-[2'',2'''-dipiridil-amin]-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno **Compuesto D2**.

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 200.0 mg (0.35 mmol) de **D1** y 399.8 mg (2.34 mmol) de 2,2'-dipiridilamina (**D2-A**) con un agitador magnético y se purga con vacío-gas dinitrógeno. Se adicionan 50 mL de Tolueno previamente secado y purificado, se le adicionan 0.44 mL (2.55 mmol) de DIPEA y se lleva a reflujo, el cual se mantiene por 24 hrs. Después de este tiempo se deja llegar a T.A. y se evapora el disolvente a presión reducida y baño maría. Se obtiene un producto aceitoso el cual se redisuelve en MeOH y se precipita utilizando H<sub>2</sub>O, se filtra al vacío, se lava con H<sub>2</sub>O y se obtiene un polvo cristalino de color blanco el cual se deja secar con vacío y calentamiento (54%). **D2** corresponde al compuesto de fórmula mínima C<sub>75</sub>H<sub>51</sub>N<sub>27</sub>O<sub>3</sub>, con pf = 265 °C (descompone). RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.71 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 7.04 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.95 Hz y <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.43 Hz, 4H, H<sub>c</sub>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.98 Hz, 4H, H<sub>e</sub>), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.98 Hz y <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.43 Hz, 4H, H<sub>d</sub>), 8.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.95 Hz, 4H, H<sub>b</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 111.8 (s, C<sub>1</sub>), 121.5 (s, C<sub>7</sub>), 122.7 (s, C<sub>9</sub>), 137.6 (s, C<sub>8</sub>), 148.8 (s, C<sub>6</sub>), 151.6 (s, C<sub>2</sub>), 154.6 (s, C<sub>5</sub>), 167.0 (s, C<sub>4</sub>), 169.8 (s, C<sub>3</sub>). EM-FAB+ [m/z]: 1378 (M<sup>+</sup>); 1302 (M<sup>+</sup>-Py), 1226 (M<sup>+</sup>-2Py), 1208 (M<sup>+</sup>-**D2-A**). EM-ESI+ [m/z]: 1378 (M<sup>+</sup>); 1400 (M<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>); 1416 (M<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>). IR (KBr): ν(C-N) 1386, (C-H<sub>Py</sub>) 3055, 3007 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): 281.5, 242.0 y 205.5 nm. AE, teórico [%]: C=65.35, H=3.73, N=27.44; AE, experimental [%]: C=64.98, H=3.67, N=26.91.

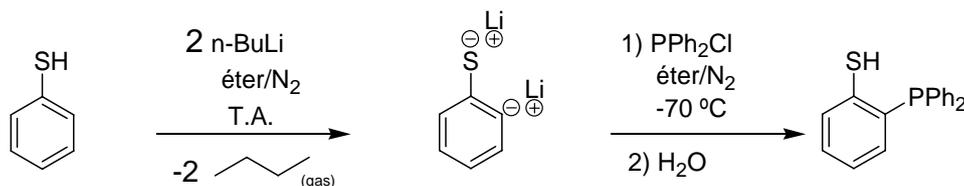
## 5.1.3 D3



Esquema 5.1.3 Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-[2''-piridil-tiolil]-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno. Compuesto D3.

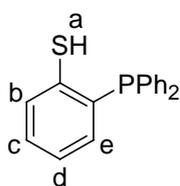
En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 500.0 mg (0.883 mmol) de **D1**, 366 mg (2.65 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 589.0 mg (5.30 mmol) de 2-mercapto-piridina (**D3-A**) con un agitador magnético y se purga con vacío-gas dinitrógeno. Se adicionan 60 mL de acetona y se lleva a reflujo, el cual se mantiene por 24 hrs. Después de este tiempo se deja llegar a T.A. y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un precipitado amarillo el cual se mantiene en suspensión, por lo que es fácilmente decantado para separarlo de la base, la cual permanece insoluble en el fondo del matraz. Se filtra al vacío y se observa un precipitado cristalino de color amarillo (94%). **D3** corresponde al compuesto de fórmula mínima C<sub>45</sub>H<sub>27</sub>N<sub>15</sub>O<sub>3</sub>S<sub>6</sub>, con pf = 185-188 °C (descompone). RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.09 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 7.36 (m, 4H, H<sub>c</sub>), 7.72 (m, 8H, H<sub>d,e</sub>), 8.50 (m, 4H, H<sub>b</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 113.4 (s, C<sub>1</sub>), 124.9 (s, C<sub>7</sub>), 131.0 (s, C<sub>9</sub>), 138.3 (s, C<sub>8</sub>), 150.3 (s, C<sub>6</sub>), 150.8 (s, C<sub>5</sub>), 152.0 (s, C<sub>2</sub>), 167.7 (s, C<sub>3</sub>), 182.5 (s, C<sub>4</sub>). EM-FAB+ [m/z]: 1056 (M<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>), 1018 (M<sup>+</sup>); 941 (M<sup>+</sup>-Py), 908 (M<sup>+</sup>-S-Py). EM-ESI+ [m/z]: 1056 (M<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>), 1400 (M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>), 743 (M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>-H<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>), 759 (M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>-H<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>). IR (KBr): ν(C-S) 849, 766, (C-H<sub>Py</sub>) 3049, 2992 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): 351.0, 273.0, 250.0, y 206.5 nm. AE, teórico [%]: C=53.08, H=2.67, N=20.63, S=18.90; AE, experimental [%]: C=53.79, H=2.84, N=21.01 y S=18.59.

## 5.1.4 D4-A



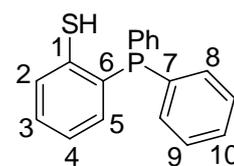
Esquema 5.1.4 Síntesis del ligante 2-difenilfosfino-tiofenol. Compuesto D4-A.

En un matraz Schlenk de 500 mL con atmósfera de N<sub>2</sub> se colocan 150 mL de éter etílico y se adicionan 2.5 mL (0.1 mol) de tiofenol, a la cual se adicionan 100 mL (0.2 mol) de la disolución 2.5M de n-BuLi en hexano. Se adiciona gota a gota la disolución de n-BuLi a través de una jeringa a la disolución de tiofenol, manteniendo agitación magnética. Se deja reposar la disolución por 12 hrs. Al término de este tiempo se filtra la disolución a través de un embudo de vidrio sinterizado en atmósfera inerte, dejando una sal de color blanco la cual se resuspende en éter y se enfría en baño carbónico hasta -70 °C. Por otro lado, en un matraz Schlenk de 250 mL con atmósfera de N<sub>2</sub> se adicionan 100 mL de éter

Figura 5.1.1 D4-A. Numeración de <sup>1</sup>H.

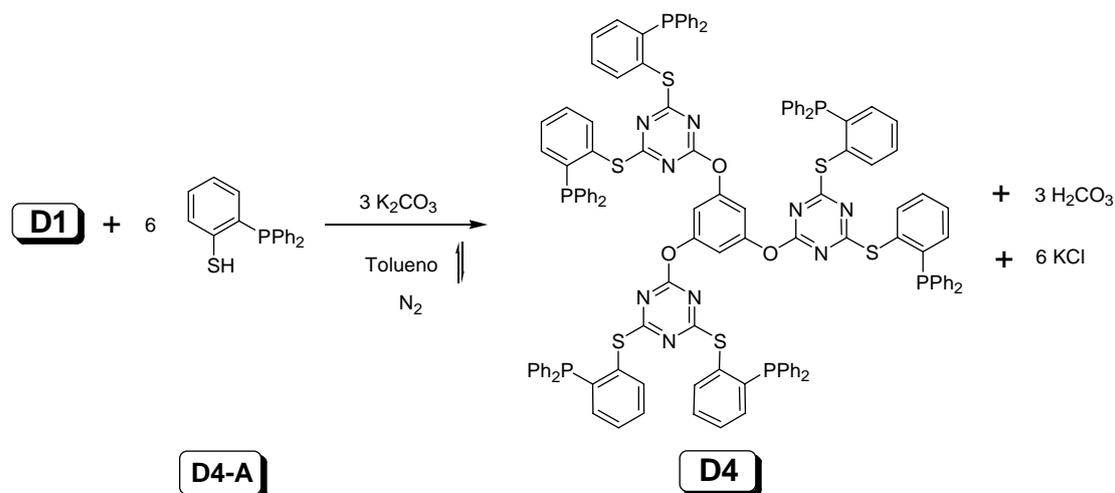
y se agregan 18 mL (0.1 mol) de PPh<sub>2</sub>Cl, ésta disolución se adiciona gota a gota a través de una cánula a la disolución de la sal de litio. Una vez terminada la adición, se deja en agitación constante y se permite al medio de reacción alcanzar T.A. Una vez que se alcanza esta temperatura se

adiciona agua destilada para hidrolizar los compuestos y obtener el producto **D4-A**, el cual es estable al aire una vez formado, (60%). **D4-A** corresponde al compuesto de

Figura 5.1.1 D4-A. Numeración de <sup>13</sup>C.

fórmula mínima C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>PS. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.08 (s, 1H, H<sub>a</sub>), 6.81 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.71 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.58 Hz y <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.38 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 7.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.43 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 7.32 (m, 12H, H<sub>d,c,Ph</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 126.1 (s, C<sub>3</sub>), 128.8 (s, C<sub>10</sub>), 128.9 (s, C<sub>8</sub>), 129.2 (s, C<sub>9</sub>), 129.4 (s, C<sub>2</sub>), 130.5 (s, C<sub>4</sub>), 130.6 (s, C<sub>5</sub>), 133.9 (s, C<sub>7</sub>), 134.2 (s, C<sub>1,6</sub>). RMN-<sup>31</sup>P (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -12.2 (s, P<sub>1</sub>). EM-IE [m/z]: 294 (M<sup>+</sup>); 261 (M<sup>+</sup>-SH), 217 (M<sup>+</sup>-Ph).

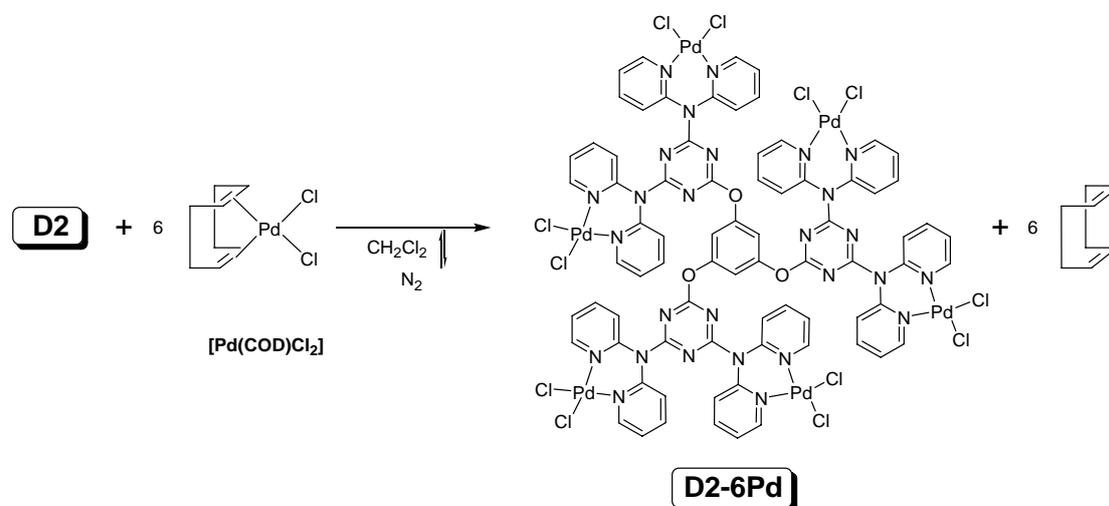
## 5.1.4 D4



Esquema 5.1.5 Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-{2''-[difenil-fosfino]-tiofenil}-1',3',5'-triazin)-oxi]-benceno. **Compuesto D4**

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 250.0 mg (0.441 mmol) de **D1**, 384 mg (2.62 mmol) de  $K_2CO_3$  y 817.75.0 mg (5.30 mmol) de 2-difenilfosfino-tiofenol (**D4-A**) con un agitador magnético y se purga con vacío-gas dinitrógeno. Se adicionan 50 mL de tolueno el cual se lleva a reflujo y se mantiene por 24 hrs. Después de este tiempo se deja llegar a T.A. y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un precipitado gris, se solubiliza en diclorometano y se adiciona hexano en exceso para inducir su precipitación. Se filtra al vacío y se observa un precipitado cristalino de color blanco-grisáceo (63%). **D4** corresponde al compuesto de fórmula mínima  $C_{123}H_{87}N_9O_3P_6S_6$ , con  $pf = 167\text{ }^\circ C$  (descompone). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.81 (m, 1H,  $H_a$ ), 7.26 (m, 25H,  $H_{b-e,Ph}$ ), 7.72 (m, 8H,  $H_{d,e}$ ), 8.50 (m, 4H,  $H_b$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  111.9 (s,  $C_1$ ), 126.1 (s,  $C_9$ ), 128.6 (s,  $C_{13}$ ), 128.9 (s,  $C_{14}$ ), 130.5 (s,  $C_{10}$ ), 131.1 (s,  $C_8$ ), 134.3 (s,  $C_{12}$ ), 136.2 (s,  $C_7$ ), 136.3 (s,  $C_{11}$ ), 137.6 (s,  $C_6$ ), 144.3 (s,  $C_5$ ), 151.2 (s,  $C_2$ ), 166.8 (s,  $C_3$ ), 182.9 (s,  $C_4$ ). RMN- $^{31}P$  (121 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -9.9 (s,  $P_1$ ). EM-FAB+ [m/z]: 2116 ( $M^+$ ); 1823 ( $M^+ - D4-A$ ), 1453 ( $M^+ - C_{39}H_{29}N_3P_2S_2$ ). EM-ESI+ [m/z]: 1006 ( $M^+ - C_{69}H_{52}N_3P_4S_2$ ), 990 ( $M^+ - C_{69}H_{52}N_3OP_4S_2$ ). IR (KBr):  $\nu(C-S)$  745, 696  $cm^{-1}$ . UV (MeOH): 260.0, 207.0 nm. AE, teórico [%]: C=69.27, H=4.14, N=5.95, S=9.09; AE, experimental [%]: C=68.82, H=4.16, N=6.01 y S=9.42.

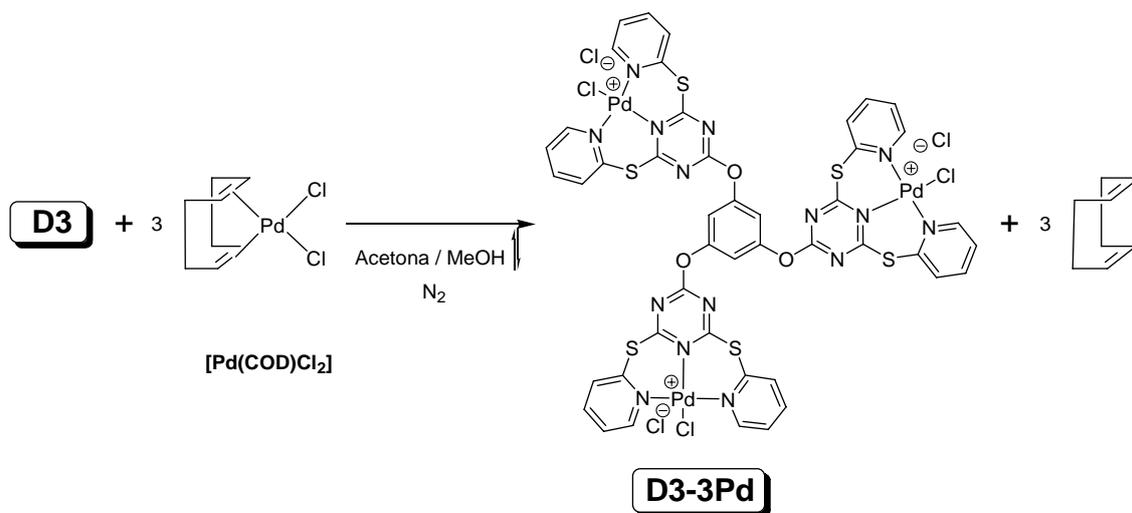
## 5.1.5 D2-6Pd



**Esquema 5.1.6** Síntesis del compuesto hexakis-[(1,3,5-tri-[[4',6'-(2'',2''')-dipiridil-amin)-1',3',5'-triazin]-oxi]-bencen)-dicloro-paladio(II)] **Compuesto D2-6Pd**.

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 100.0 mg (0.35 mmol) de  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$  y 80.5 mg (0.058 mmol) de **D2** con un agitador magnético y se purga con vacío-gas dinitrógeno. Se adicionan 75 mL de diclorometano el cual se lleva a reflujo y se mantiene por 24 hrs. Después de este tiempo se aprecia una suspensión amarilla, la cual, se deja llegar a T.A. y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un precipitado amarillo, se resuspende en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra al vacío y se lava con más diclorometano (40%). **D2-6Pd** corresponde al compuesto de fórmula mínima  $\text{C}_{75}\text{H}_{51}\text{Cl}_{12}\text{N}_{27}\text{O}_3\text{Pd}_6$ , con  $\text{pf} = 370\text{ }^\circ\text{C}$  (descompone). RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  7.33 (1H,  $H_a$ ), 7.36 (4H,  $H_c$ ), 7.72 (8H,  $H_{d,e}$ ), 8.50 (4H,  $H_b$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  114.5 (s,  $C_1$ ), 125.8 (s,  $C_7$ ), 126.6 (s,  $C_9$ ), 142.1 (s,  $C_8$ ), 147.8 (s,  $C_6$ ), 148.3 (s,  $C_2$ ), 152.8 (s,  $C_5$ ), 166.4 (s,  $C_4$ ), 170.4 (s,  $C_3$ ). EM-ESI+ [m/z]: 2405 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 2229 ( $\text{M}^+-6\text{Cl}$ ). IR (CsI):  $\nu(\text{C-N}_{\text{amina}})$  1385, ( $\text{C-H}_{\text{Py}}$ ) 3111 y 3082  $\text{cm}^{-1}$ . UV (DMF): 290.5 nm. AE, teórico [%]: C=36.88, H=2.10 y N=15.48; AE, experimental [%]: C=36.46, H=2.18 y N=15.73.

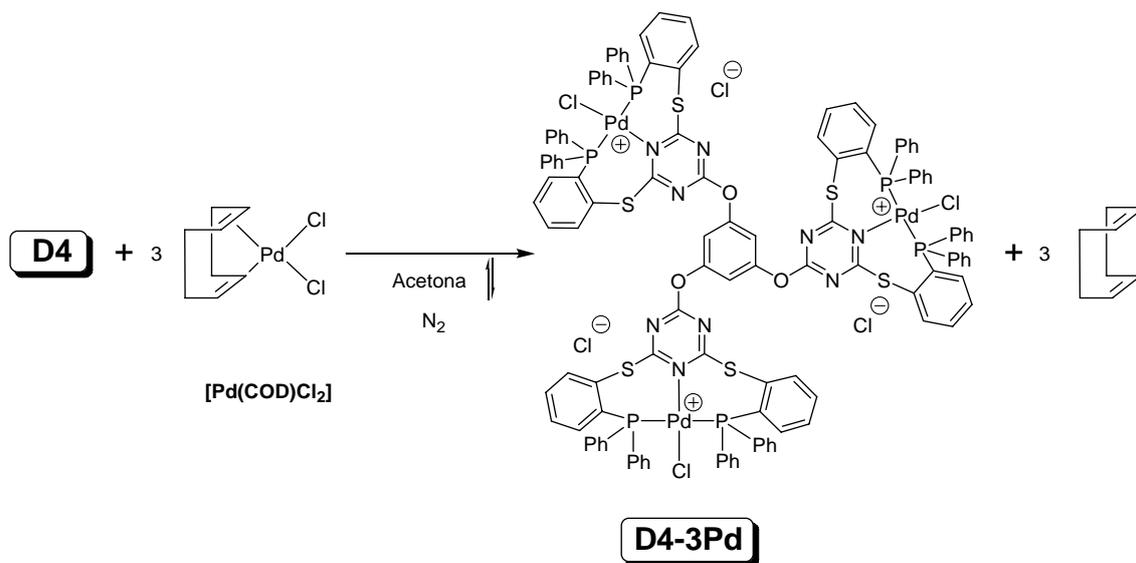
## 5.1.6 D3-3Pd



**Esquema 5.1.7** Síntesis del compuesto *tris-[(1,3,5-tri-[[4',6'-(2''-piridil-tiolil)-1',3',5'-triazin]-oxi]-bencen)-dicloro-paladio(II)]* **Compuesto D3-3Pd**.

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 100.0 mg (0.35 mmol) de [Pd(COD)(Cl<sub>2</sub>)] y 118.93 mg (0.117 mmol) de **D3** con un agitador magnético y se purga con vacío-gas dinitrógeno. Se adicionan 65 mL de una disolución acetona/metanol 1:1, la cual se lleva a reflujo y se mantiene por 24 hrs. Después de este tiempo se obtiene un precipitado de color rojo y se deja llegar a T.A. Se filtra al vacío y el precipitado rojo se lava con acetona y metanol, (95%). **D3-3Pd** corresponde al compuesto de fórmula mínima C<sub>45</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>15</sub>O<sub>3</sub>S<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>, con pf = 240 °C (descompone). RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 6.77 (1H, H<sub>a</sub>), 7.47 (4H, a.c.), 7.82 (8H, H<sub>d,e</sub>), 8.58 (4H, H<sub>b</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 117.3 (s, C<sub>1</sub>), 129.0 (s, C<sub>7</sub>), 131.0 (s, C<sub>9</sub>), 138.3 (s, C<sub>3</sub>), 150.5 (s, C<sub>6</sub>), 150.1 (s, C<sub>5</sub>), 156.1 (s, C<sub>2</sub>), 159.5 (s, C<sub>3</sub>), 182.5 (s, C<sub>4</sub>). EM-ESI+ [m/z]: 1478 (M<sup>+</sup>-2Cl), 1322 (M<sup>+</sup>-PdCl<sub>4</sub>+Na). IR (CsI): ν(C-S) 812, 766 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): 260.0, 207.0 nm. AE, teórico [%]: C=69.27, H=4.14, N=5.95, S=9.09; AE, experimental [%]: C=34.87, H=1.76, N=13.55, S=12.41. IR (CsI): ν(C-S) 766, 812, (C-H<sub>py</sub>) 3111 y 3082 cm<sup>-1</sup>. UV (DMF): 290.5 nm. AE, teórico [%]: C=36.88, H=2.10 y N=15.48; AE, experimental [%]: C=36.46, H=2.18 y N=15.73.

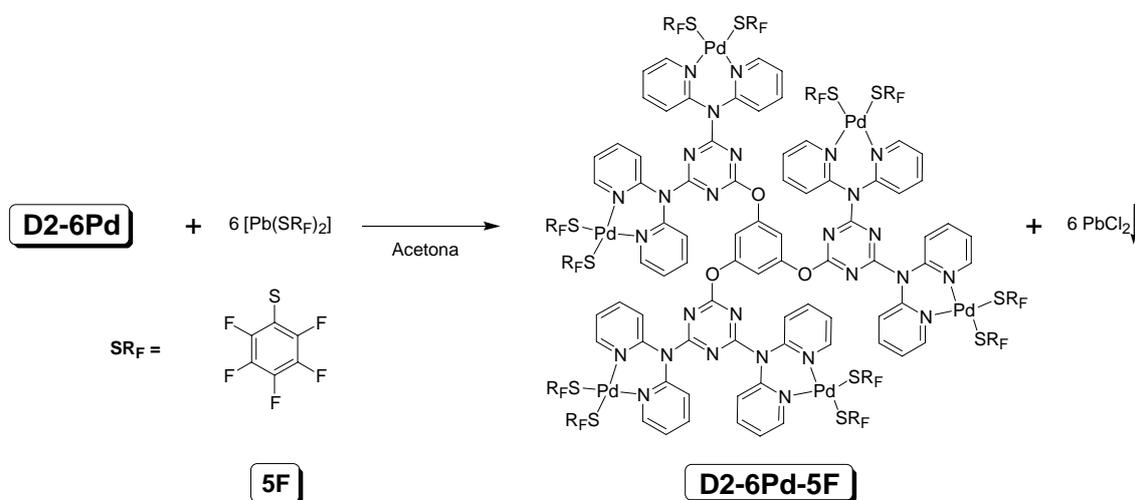
## 5.1.7 D4-3Pd



**Esquema 5.1.8** Síntesis del compuesto 1,3,5-tri-[(4',6'-{2''-[difenil-fosfino]-tiofenil}-1',3',5'-triazin)-oxi]-bencen -dicloro-paladio(II). **Compuesto D4-3Pd.**

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 100.0 mg (0.35 mmol) de [Pd(COD)(Cl<sub>2</sub>)] y 247.32 mg (0.117 mmol) de (D3) con un agitador magnético y se purga con vacío-gas dinitrógeno. Se adicionan 65 mL de acetona, la cual se lleva a reflujo y se mantiene por 24 hrs. Después de este tiempo se obtiene un precipitado rojo-anaranjado y se le permite llegar a T.A. Se filtra al vacío y se lava con acetona el precipitado rojo-anaranjado, (95%). **D3-3Pd** corresponde al compuesto de fórmula mínima C<sub>123</sub>H<sub>87</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Pd<sub>3</sub>, con pf = 190 °C (descompone). RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.48 (m). RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 114.1 (s, C<sub>1</sub>), 134.0 (s, C<sub>12</sub>), 129.0 (s, C<sub>13</sub>), 131.7 (s, C<sub>14</sub>), 181.3 (s, C<sub>4</sub>). RMN-<sup>31</sup>P (121 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 54.0, 56.4, 57.9 (s, P). EM-ESI+ [m/z]: 909.9 (M<sup>+++</sup>+2K), 1093 (M<sup>++</sup>-PdCl<sub>2</sub>-4Ph+Na). IR (CsI): ν(C-S) 745, 696, (Pd-P) 1124 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): 260.0, 207.0 nm. AE, teórico [%]: C=55.72, H=3.38, N=4.75, S=7.26; AE, experimental [%]: C=56.11, H=3.32, N=4.56 y S=7.74.

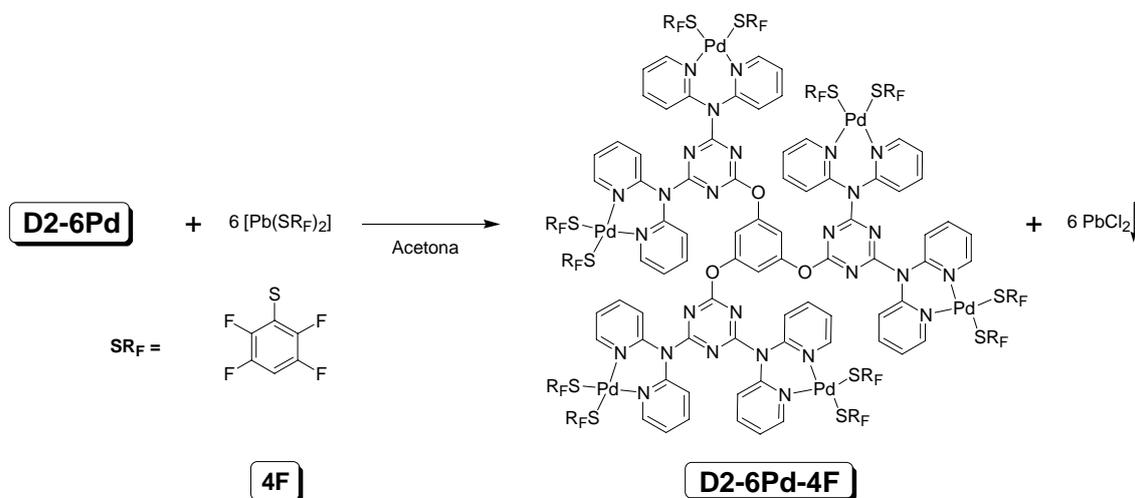
## 5.1.8 D2-6Pd-5F



**Esquema 5.1.9** Síntesis del compuesto *hexakis-[(1',3',5'-tri-[[4'',6''-(2''',2''''-dipiridil-amin)-1'',3'',5''-triazin]-oxi]-bencen)-2,3,4,5,6-pentafluoro-tiofenil-paladio(II)]*. **Compuesto D2-6Pd-5F**.

En un matraz de 100 mL se colocan 50.0 mg (0.021 mmol) de **D2-6Pd** y se suspenden en 30 mL de acetona. Por otro lado, en otro matraz se pesan 74.36 mg (0.126 mmol) de **5F** y se solubilizan con 30 mL de acetona, Una vez disuelto se adicionan gota a gota a la suspensión de **D2-6Pd**. Se aprecia un cambio de color casi inmediato; una vez terminada la adición se deja por 12 hrs en agitación. Después de este tiempo se obtiene una disolución color rojo-anaranjado. Se filtra a través de una minicolumna con celita, se colecta y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un precipitado rojo-anaranjado, (45%). **D2-6Pd-5F** corresponde al compuesto de fórmula mínima  $\text{C}_{147}\text{H}_{51}\text{F}_{60}\text{N}_{27}\text{O}_3\text{P}_6\text{Pd}_6\text{S}_{12}$ , con  $\text{pf} = 292\text{ }^\circ\text{C}$  (descompone). RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  6.94 (s, 1H,  $H_a$ ), 7.19 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2\text{ Hz}$  y  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $H_c$ ), 7.58 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1\text{ Hz}$ , 4H,  $H_e$ ), 7.78 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1\text{ Hz}$  y  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $H_d$ ), 8.31 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2\text{ Hz}$ , 4H,  $H_b$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  110.0 (s,  $C_{10}$ ), 111.6 (s,  $C_1$ ), 122.0 (s,  $C_7$ )  $\delta$  123.3 (s,  $C_9$ ), 135.6 (s,  $C_{13}$ ), 138.1 (s,  $C_8$ ), 142.0 (s,  $C_{12}$ ), 145.9 (s,  $C_{11}$ ), 148.7 (s,  $C_6$ ), 151.6 (s,  $C_2$ ), 155.0 (s,  $C_5$ ), 161.3, (s,  $C_4$ ), 167.7 (s,  $C_3$ ). RMN- $^{19}\text{F}$  (282 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -127.43 (dd,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.22$  y  $^4J_{\text{F-F}} = 5.98\text{ Hz}$ ,  $F_{\text{orto}}$ ), -154.21 (t,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.22\text{ Hz}$ ,  $F_{\text{para}}$ ), 161.77 (td,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.22\text{ Hz}$  y  $^4J_{\text{F-F}} = 4.35\text{ Hz}$ ,  $F_{\text{meta}}$ ). EM-ESI+ [m/z]: 1402 ( $\text{M}^{+++}\text{-SC}_6\text{F}_5$ ), 961 ( $\text{M}^{++++}\text{-S}_2\text{C}_{18}\text{F}_{15}$ ), 983 ( $\text{M}^{++++}\text{-S}_2\text{C}_{18}\text{F}_{15}+\text{Na}$ ). UV (MeOH): 280.0, 232.0 y 206 nm.

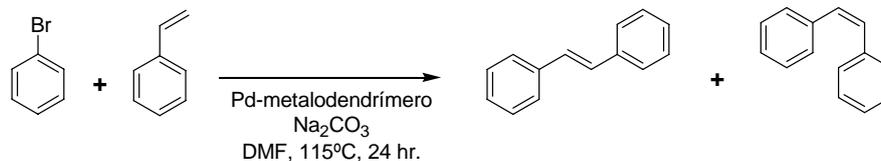
## 5.1.9 D2-6Pd-4F



**Esquema 5.1.10** Síntesis del compuesto *hexakis-[(1',3',5'-tri-[[4'',6''-(2''',2''''-dipiridil-amin)-1'',3'',5''-triazin]-oxi]-bencen)-2,3,5,6-tetrafluoro-tiofenil-paladio(II)]*. **Compuesto D2-6Pd-4F**.

En un matraz de 100 mL se colocan 50.0 mg (0.021 mmol) de **D2-6Pd** y se suspenden en 30 mL de acetona. Por otro lado, en otro matraz se pesan 69.94 mg (0.126 mmol) de **4F** y se solubilizan con 30 mL de acetona, Una vez disuelto se adicionan gota a gota a la suspensión de **D2-6Pd**. Se aprecia un cambio de color casi inmediato; una vez terminada la adición se deja por 12 hrs en agitación. Después de este tiempo se obtiene una disolución color rojo. Se filtra a través de una minicolumna con celita, se colecta y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un precipitado rojo, (65%). **D2-6Pd-4F** corresponde al compuesto de fórmula mínima  $\text{C}_{147}\text{H}_{63}\text{F}_{48}\text{N}_{27}\text{O}_3\text{P}_6\text{Pd}_6\text{S}_{12}$ , con  $\text{pf} = 300\text{ }^\circ\text{C}$  (descompone). RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  6.94 (s, 1H,  $H_a$ ), 7.19 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2\text{ Hz}$  y  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $H_c$ ), 7.58 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1\text{ Hz}$ , 4H,  $H_e$ ), 7.78 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1\text{ Hz}$  y  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $H_d$ ), 8.31 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2\text{ Hz}$ , 4H,  $H_b$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  105.8 (m,  $C_{10}$ ), 110.9 (s,  $C_1$ ), 121.3 (s,  $C_7$ )  $\delta$  122.6 (s,  $C_9$ ), 100.4 (m,  $C_{13}$ ), 137.4 (s,  $C_8$ ), 144.7 y 148.7 (m,  $C_{12}$ ), 143.2 y 146.4 (m,  $C_{11}$ ), 148.1 (s,  $C_6$ ), 151.1 (s,  $C_2$ ), 154.8 (s,  $C_5$ ), 166.7 (s,  $C_4$ ), 169.1 (s,  $C_3$ ). RMN- $^{19}\text{F}$  (282 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  -130.0 (m,  $F_{\text{orto}}$ ), -137.8 (m,  $F_{\text{meta}}$ ). EM-ESI+ [m/z]: 1417 ( $\text{M}^{+++} + \text{Na}$ ), 1885 ( $\text{M}^{++} - \text{S}_2\text{C}_{18}\text{F}_{12}\text{H}_3$ ), 586 ( $\text{M}^{+++++} - \text{S}_2\text{C}_{24}\text{F}_{16}\text{H}_4$ ). UV (MeOH): 378.0 y 285 nm.

## 5.2.1 Reacción de Heck



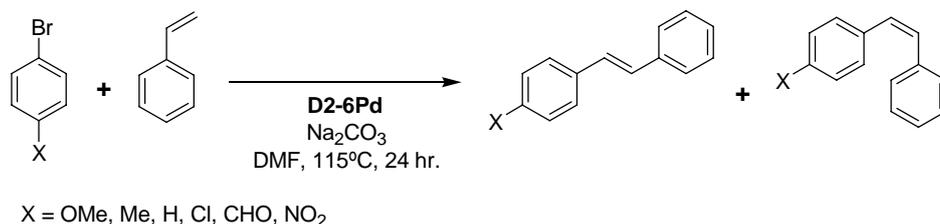
Esquema 5.2.1 Reacción de Heck- Mizoroki

En un reactor de 100 mL se colocan 1.2 g (11.35 mmol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , compuesto de paladio,\* 1.0 mL (8.6989 mmol) de estireno y 0.92 mL (8.6989 mmol) de bromobenceno; en ese orden y se adicionan 10 mL de DMF. \*Esto se repite para cada metalodendrímtero y la materia prima de paladio, de los cuales se señalan sus valores a continuación:

- $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2] = 2.48 \text{ mg } (8.70 \times 10^{-3} \text{ mol})$
- **D2-6Pd** = 3.54 mg ( $1.45 \times 10^{-3}$  mol)
- **D3-3Pd** = 4.49 mg ( $2.90 \times 10^{-3}$  mol)
- **D4-3Pd** = 7.69 mg ( $2.90 \times 10^{-3}$  mol)

Se sella el reactor y se introduce en un baño de aceite de silicona a una temperatura de 115 °C por 24 horas con agitación magnética. Transcurrido el tiempo designado, se sacan del baño y se dejan llegar a T.A. Posteriormente se toman 0.5 mL de la disolución, se adiciona 1.0 mL de acetona en un vial y se inyecta en el cromatógrafo de gases. A pesar de que le reactor se sella antes de iniciar el calentamiento, la reacción cuenta con la presencia de aire, ya que no se llevó a cabo ninguna purga.

## 5.2.2 Reacción de Heck



**Esquema 5.2.2** Reacción de Heck- Mizoroki, con la serie de bromo bencenos *p*-sustituidos.

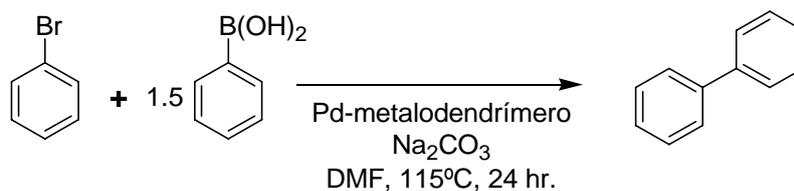
En un reactor de 100 mL se colocan 120 mg (1.13 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.354 mg (1.45x10<sup>-4</sup> mol) del compuesto **D2-6Pd**, 0.1 mL (0.87 mmol) de estireno y bromobenceno-*p*-sustituido,\* en ese orden y se adicionan 10 mL de DMF. \*Esto se repite para cada bromobenceno-*p*-sustituido, de los cuales se señalan sus valores a continuación:

- 4-nitro-bromobenceno = 175.73 mg (0.87 mol)
- 4-bromo-benzaldehído = 160.96 mg (0.87 mol)
- 4-cloro-bromobenceno = 166.55 mg (0.87 mol)
- bromobenceno = 0.09 mL (0.87 mol)
- 4-bromo-tolueno = 0.11 mL (0.87 mol)
- 4-metoxi-bromobenceno = 0.11 mL (0.87 mol)

Para tomar la cantidad indicada arriba del compuesto **D2-6Pd**, se pesaron 3.54 mg y se aforaron con 10 mL de DMF. Se tomó 1 mL para cada reacción.

Se sella el reactor y se introduce en baño de aceite de silicona a una temperatura de 115 °C por 24 horas con agitación magnética. Pasado el tiempo designado se sacan del baño y se dejan llegar a T.A. Posteriormente se toman 0.5 mL de la disolución, se adiciona 1.0 mL de acetona en un vial y se inyecta en el cromatógrafo de gases. A pesar de que le reactor se sella antes de iniciar el calentamiento, la reacción cuenta con la presencia de aire, ya que no se llevó a cabo ninguna purga.

### 5.2.3 Reacción de Suzuki



Esquema 5.2.3 Reacción de Suzuki-Miyaura

En un reactor de 100 mL se colocan 755 mg (7.12 mmol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , compuesto de paladio,\* 868.4 mg (7.12 mmol) de ácido fenilborónico y 0.5 mL (4.75 mmol) de bromobenceno; en ese orden y se adicionan 10 mL de DMF.

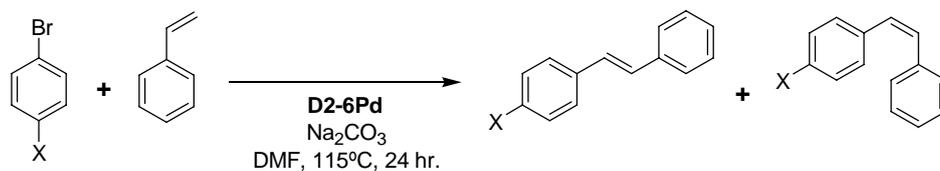
\*Esto se repite para cada metalodendrímero y la materia prima de paladio, de los cuales se señalan sus valores a continuación:

- $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2] = 1.35 \text{ mg } (9.5 \times 10^{-3} \text{ mol})$
- **D2-6Pd** = 1.93 mg ( $7.91 \times 10^{-4}$  mol)
- **D3-3Pd** = 2.45 mg ( $1.58 \times 10^{-3}$  mol)
- **D4-3Pd** = 4.20 mg ( $1.58 \times 10^{-3}$  mol)

Para tomar las cantidades indicadas arriba de los 3 primeros compuestos de paladio, se pesó 5 veces el valor indicado y se aforaron con 5 mL de DMF. Se tomó 1 mL para cada reacción.

Se sella el reactor y se introduce en un baño de aceite de silicona a una temperatura de 115 °C por 24 horas con agitación magnética. Transcurrido el tiempo designado, se sacan del baño y se dejan llegar a T.A. Posteriormente se toman 0.5 mL de la disolución, se adiciona 1.0 mL de acetona en un vial y se inyecta en el cromatógrafo de gases. A pesar de que le reactor se sella antes de iniciar el calentamiento, la reacción cuenta con la presencia de aire, ya que no se llevó a cabo ninguna purga.

## 5.2.4 Reacción de Suzuki



X = OMe, Me, H, Cl, CHO, NO<sub>2</sub>

**Esquema 5.2.4** Reacción de Heck- Mizoroki, con la serie de bromo bencenos *p*-sustituidos.

En un reactor de 100 mL se colocan 231.05 mg (2.18 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.443 mg (1.82x10<sup>-4</sup> mol) del compuesto **D2-6Pd**, 200 mg (1.64 mmol) de ácido fenilborónico y bromobenceno-*p*-sustituido,\* en ese orden y se adicionan 10 mL de DMF. \*Esto se repite para cada bromobenceno-*p*-sustituido, de los cuales se señalan sus valores a continuación:

- 4-nitro-bromobenceno = 220.19 mg (1.09 mol)
- 4-bromo-benzaldehído = 201.68 mg (1.09 mol)
- 4-cloro-bromobenceno = 208.69 mg (1.09 mol)
- bromobenceno = 0.11 mL (1.09 mol)
- 4-bromo-tolueno = .134 mL (1.09 mol)
- 4-metoxi-bromobenceno = 0.136 mL (1.09 mol)

Para tomar la cantidad indicada arriba del compuesto **D2-6Pd**, se pesaron 4.43 mg y se aforaron con 10 mL de DMF. Se tomó 1 mL para cada reacción.

Se sella el reactor y se introduce en baño de aceite de silicona a una temperatura de 90 °C por 24 horas con agitación magnética. Pasado el tiempo designado se sacan del baño y se dejan llegar a T.A. Posteriormente se toman 0.5 mL de la disolución, se adiciona 1.0 mL de acetona en un vial y se inyecta en el cromatógrafo de gases. A pesar de que le reactor se sella antes de iniciar el calentamiento, la reacción cuenta con la presencia de aire, ya que no se llevó a cabo ninguna purga.