



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPUESTOS CATIONICOS
CICLOPALADADOS CON LIGANTES PINZA
(SCS) FLUORADOS Y 4-CIANOPIRIDINA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

DANIEL TALANCÓN SÁNCHEZ



MÉXICO, D. F.

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.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel
Vocal	Dra. Laura María Gasque Silva
Secretario	Dra. Erika Martin Arrieta
1er. Suplente	Dr. Jesús Gracia Mora
2º. Suplente	Dr. David Morales Morales

Sitio en donde se desarrolló el tema

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

Asesor del tema: Dr. Hugo Torrens Miquel

Sustentante: Daniel Talancón Sánchez

Agradezco

Al Dr. Hugo Torrens Miquel por la dedicación y su invaluable apoyo para la realización de este proyecto.

A la Dra. Erika Martin y a la Dra. Laura Gasque por todas sus contribuciones al mejoramiento de este trabajo.

A Ruy Cervantes por el gran apoyo y la orientación brindados a lo largo de este trabajo.

A mis padres Claudia Sánchez y Carlos Talancón por el inmenso apoyo que me han brindado.

A la UNAM y a la Facultad de Química por ser el espacio de mi formación profesional.

A la USAI, por el apoyo para la obtención de las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo; a Rosa Isela y Victor por todo el apoyo y la enseñanza para la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Al Dr. Jorge Tiburcio por la obtención del patrón de difracción de rayos X en monocristal de uno de los compuestos.

A CONACYT (Proyecto 44494Q) y a DEGAPA-UNAM (IN119305) por el apoyo brindado a este proyecto.

Dedicatoria

A mis padres, que han sido mi apoyo a lo largo de la vida,
orientándome e inculcándome los valores
que me han permitido realizar mis proyectos.

A mis hermanos, Carlos y Elisa, por todo
lo que hemos compartido y el gran apoyo
que representan para mí.

A mi abuela, Guillermina Bravo, quien ha sido ejemplo
de disciplina, y por todo su cariño.

A mi tía, Dolores Talancón[†], y a mi tío Lucio Sánchez, por
lo que representan para mí.

A Hugo Torrens, por haberme dado la oportunidad
de participar en un equipo de trabajo tan solidario
y con una gran ideología.

A Ruy Cervantes, por nuestra amistad
y por el inmenso apoyo que me brindó
para poder realizar este trabajo.

A todos mis amigos de la Facultad de Química, por
los grandes momentos vividos y por el apoyo
mutuo a lo largo de la carrera.

A mis amigos que han representado un apoyo
durante la realización de este trabajo:

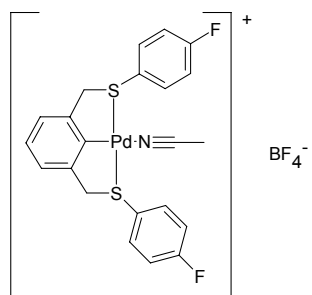
Rebeca Vieto, Paola Arévalo, Alma Olivos,
Elisa Collado, David Alvarado, Gerardo Hernández,
Alfonso Cruz, Magda Esquivel, Esteban Padilla,
Javier Borau, Armando Cázares, Moisés Solano,
Ahmed Cruz, Zoraida Trejo, Andrea Villalba,
Sandra Castillejos, Manuel Carrillo, Paulina Zerecero,
Georgina Jiménez, Edgar Islas, Claudia Merino,
Víctor Arista, Jessica Hernández, Alejandro Terrazas.

A Mireya y María Esther, por
la confianza y el gran cariño
que les tengo.

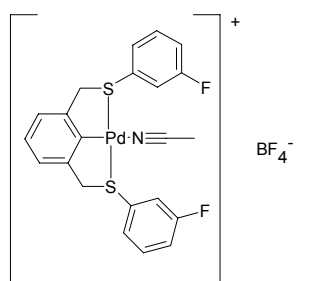
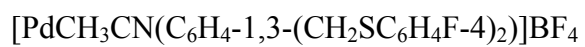
A mi Universidad, la UNAM, para quien no encuentro
palabras para expresar lo mucho que significa
para mi país y para mí.

Gracias Infinitas.

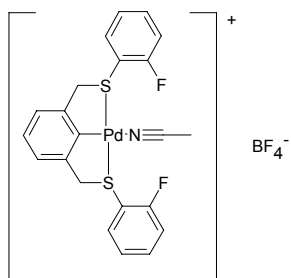
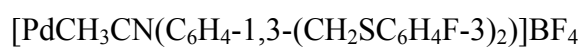
Nuevos compuestos sintetizados en esta tesis



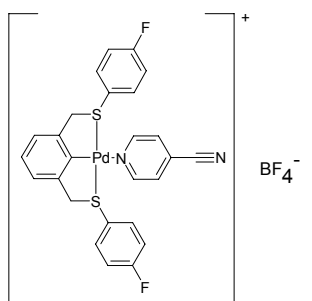
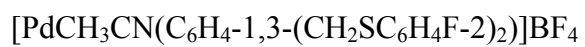
Compuesto 1



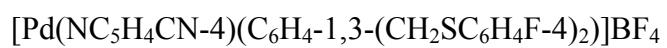
Compuesto 2

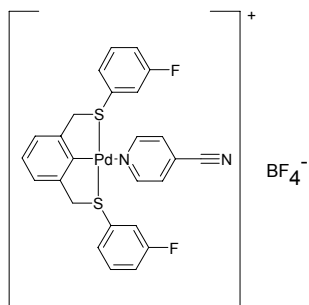


Compuesto 3

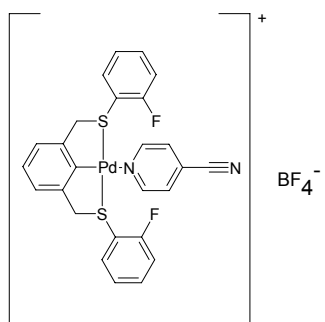
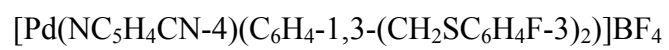


Compuesto 4

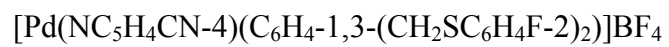




Compuesto 5



Compuesto 6



Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Compuestos tipo pinza	3
2.2 Aplicaciones generales de compuestos tipo pinza	5
2.2.1 Sensores de gases	5
2.2.2 Sistemas de autoensamblaje	6
2.2.3 Interruptores moleculares	7
2.3 Aplicaciones de compuestos pinza en catálisis	8
2.3.1 Catálisis en la reacción de adición de Kharasch	8
2.3.2 Catálisis en reacciones para la formación de enlace C-C	9
2.4 Compuestos tipo pinza de Pd ^{II} con S como átomo donador	10
2.4.1 Éteres corona que contienen dos compuestos pinza de Pd ^{II}	10
2.4.2 Coordinación de péptidos a un complejo pinza de paladio	11
2.4.3 Calixarenos que contienen metaloreceptores	12
2.4.4 Compuesto dinuclear puentado por 4,4'-bipiridina	14
2.5 Compuestos pinza de Pd ^{II} (SCS) fluorados	15
3. Objetivos	16
4. Resultados y discusión	17
4.1 Espectroscopia de infrarrojo	18
4.1.1 Compuestos:	18
[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (1)	
[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (2)	
[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (3)	

4.1.2	Compuestos:	21
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (4)	
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (5)	
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (6)	
4.2	Espectrometría de masas	23
4.2.1	Compuestos:	23
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (1)	
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (2)	
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (3)	
4.2.2	Compuestos:	25
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (4)	
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (5)	
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (6)	
4.3	Resonancia Magnética Nuclear ¹ H	27
4.3.1	Compuestos:	27
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (1)	
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (2)	
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (3)	
4.3.2	Compuestos:	31
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (4)	
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (5)	
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (6)	
4.4	Resonancia Magnética Nuclear ¹³ C	35
4.4.1	Compuestos:	35
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (1)	
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-3) ₂)]BF ₄ (2)	
	[PdCH ₃ CN(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-2) ₂)]BF ₄ (3)	
4.4.2	Compuestos:	37
	[Pd(NC ₅ H ₄ CN-4)(C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4) ₂)]BF ₄ (4)	

	$[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CN-4})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2)]\text{BF}_4$ (5)	
	$[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CN-4})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2)}_2)]\text{BF}_4$ (6)	
4.5	Resonancia Magnética Nuclear ^{19}F	40
4.5.1	Compuestos:	40
	$[\text{PdCH}_3\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4)}_2)]\text{BF}_4$ (1)	
	$[\text{PdCH}_3\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2)]\text{BF}_4$ (2)	
	$[\text{PdCH}_3\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2)}_2)]\text{BF}_4$ (3)	
4.5.2	Compuestos:	42
	$[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CN-4})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4)}_2)]\text{BF}_4$ (4)	
	$[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CN-4})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2)]\text{BF}_4$ (5)	
	$[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CN-4})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2)}_2)]\text{BF}_4$ (6)	
4.6	Difracción de rayos X del compuesto:	43
	$[\text{PdCH}_3\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2)]\text{BF}_4$	
4.7	Análisis global	51
5.	Conclusiones	53
6.	Parte experimental	54
6.1	Reactivos e instrumentación	54
6.2	Síntesis de los complejos ciclopaladados	57
6.3	Sustitución del ligante cloruro por acetonitrilo	59
6.4	Sustitución del ligante acetonitrilo por 4-cianopiridina	62
6.5	Datos espectroscópicos	64
Apéndice A		67
	Espectroscopia de los compuestos reportados	
Apéndice B		91
	Datos de la estructura de difracción de rayos X del compuesto 8	

Abreviaturas y símbolos

°C	Grados Celsius
Å	Ángstrom
d	Doblete
EM-FAB(+)	Espectrometría de masas, FAB(+)
g	Gramos
HETCOR	Espectroscopia de correlación heteronuclear
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitros
mmol	Milimol
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (13)
RMN ¹⁹ F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor (19)
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
s	Singulete
THF	Tetrahidrofurano

1. Introducción

Dentro del campo de la química inorgánica y organometálica, ha habido un gran interés en técnicas que permitan tener un control sobre las propiedades de un centro metálico. El efecto quelato, que consiste en unir un ligante a un metal a través de dos o más átomos donadores, es un método adecuado para lograrlo¹. Un ejemplo de esto son los ligantes pinza, que se enlazan al metal de forma tridentada: un enlace metal-carbono estabilizado por dos heteroátomos enlazados al mismo metal, formando dos metalociclos. Estos ligantes tienen una versatilidad que permite tener control sobre las propiedades estéricas y electrónicas del metal, mediante la adición de diversos grupos orgánicos.

Los compuestos pinza de paladio han sido ampliamente estudiados, ya que en ellos se han encontrado diversas aplicaciones, como sensores moleculares o, más específicamente, aquellos que contienen azufre en el ligante, como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento cruzado, como las reacciones de Heck² y Suzuki³. En la ciencia de materiales, estos compuestos se han usado como bloques de construcción para la formación de nanomateriales usando como puentes ligantes en la cuarta posición de coordinación⁴.

Este trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Pd^{II} conteniendo ligantes pinza azufrados con sustituyentes aromáticos fluorados.

El interés en el paladio es debido a que es un metal muy versátil, enlazándose a una gran cantidad de ligantes⁵, además de que la reacción de ciclometalación se puede llevar a cabo

¹ Albrecht, M., van Koten, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.

² Gruber, A., Zim, D., Ebeling, G., Monteiro, A., Dupont, J., *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1287.

³ Zim, D., Gruber, A., Ebeling, G., Dupont, J., Monteiro, A., *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2881.

⁴ Huck, W., van Veggel, F., Reinhoudt, D., *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1213.

⁵ Dupont, J., Consorti, C., Spencer, J., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.

de manera sencilla y con altos rendimientos, utilizando los precursores de paladio adecuados⁶.

En cuanto al ligante pinza, los del tipo SCS no tienen gran fuerza de coordinación comparándolos con los del tipo CNC, PCP, NCN⁷; sin embargo se les ha reconocido por la estabilidad que proporcionan a los compuestos pinza cuando éstos son usados como catalizadores⁸.

Este trabajo describe la síntesis de un grupo de compuestos pinza fluoroazufrados, que contienen en la cuarta posición de coordinación acetonitrilo, el cual es considerado un ligante lábil, que puede ser fácilmente sustituido por 4-cianopiridina, el cual es un ligante lineal que contiene dos átomos capaces de coordinarse al paladio. El interés de este estudio es analizar, mediante técnicas espectroscópicas, cuál de los dos átomos coordinantes (el nitrógeno de la piridina o el nitrógeno del grupo nitrilo) es capaz de sustituir al acetonitrilo para coordinarse al paladio.

NOTA: Este trabajo está estructurado de tal forma que las referencias se encuentran al pie de página y éstas inician desde 1 en cada capítulo.

⁶ Steenwinkel, P., Gossage, R. A., van Koten, G., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.

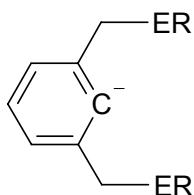
⁷ Yu, K., Sommer, W., Weck, M., Jones, Ch., *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 101.

⁸ Begum, R., Powell, D., James, K., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 964.

2. Antecedentes

2.1 Compuestos tipo pinza

Los ligantes tipo pinza son compuestos orgánicos que están formados por: un anillo arílico aniónico y 2 sustituyentes que contienen un heteroátomo con una distribución *orto-orto* al C aniónico (figura 2.1). Tienen la fórmula general $[2,6-(\text{CH}_2\text{ER})_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ (ECE), donde E es un heteroátomo donador de un par electrónico (como NR_2 , PR_2 , AsR_2 OR o SR), mientras que C representa el carbono arílico aniónico del anillo aromático 2,6-disustituido¹.



E = heteroátomo

Figura 2.1 Ligante tipo pinza.

Dichos ligantes se coordinan a un centro metálico mediante un enlace σ Metal-Carbono que es estabilizado por la coordinación de los dos heteroátomos al metal, formando dos metalociclos de cinco miembros (figura 2.2).

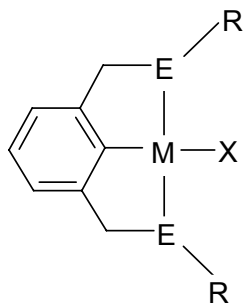


Figura 2.2 Estructura general de los compuestos pinza.

¹ van Koten, G., *Pure & Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.

Se han reportado una gran cantidad de complejos con ligantes pinza unidos a metales como Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt².

La forma en que el ligante pinza se enlaza al centro metálico conduce a una conformación coplanar con el plano de coordinación del metal, produciendo una geometría cuadrada.

La versatilidad del ligante es alta, puesto que se pueden hacer modificaciones que permiten tener un control de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico sin afectar drásticamente la forma del enlace.³ Por ejemplo, la influencia estérica se puede variar alterando el tamaño del sustituyente del átomo donador, mientras que los efectos electrónicos se pueden modificar variando el átomo donador E; o bien se pueden hacer ajustes más finos introduciendo diferentes sustituyentes en el anillo aromático central (figura 2.3).

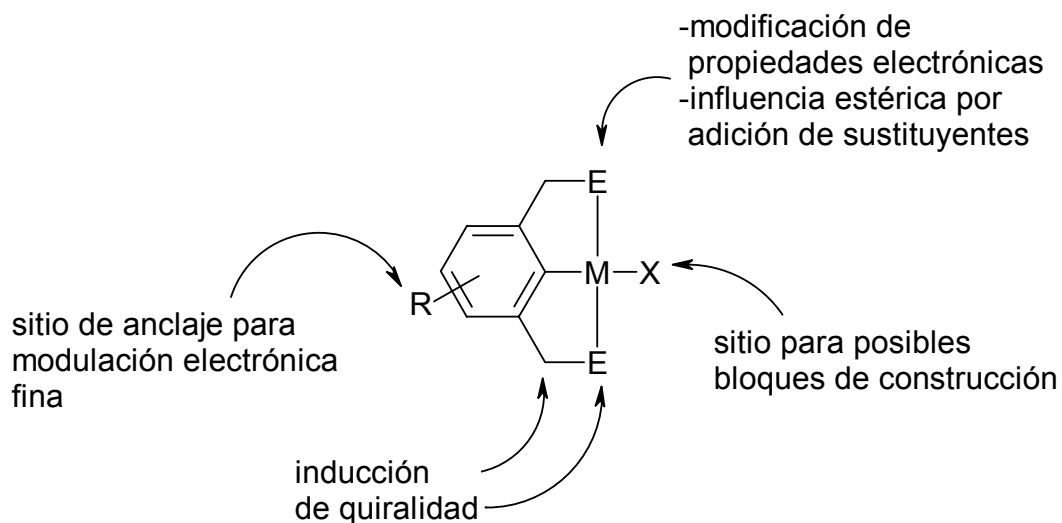


Figura 2.3 Versatilidad de un compuesto pinza.

² Albrecht, M., van Koten, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.

³ Steenwinkel, P., Gossage, R. A., van Koten, G., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.

2.2 Aplicaciones generales de compuestos tipo pinza

2.2.1 Sensores de gases

Compuestos de platino con ligantes pinza del tipo NCN, fueron expuestos a atmósferas que contienen SO_2 ⁴. En estas condiciones se lleva a cabo una reacción espontánea y reversible, formando un complejo pentacoordinado $[\text{MCl}(\text{NCN})(\text{SO}_2)]$ (figura 2.4).

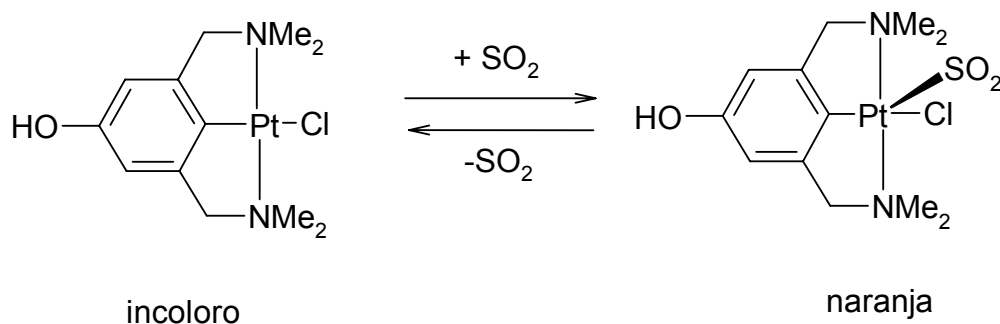


Figura 2.4 Reacción reversible entre el compuesto de platino-NCN y SO_2 para formar un complejo pentacoordinado.

La reacción anterior ocurre tanto en estado sólido como en disolución y es reversible; además de que el complejo de platino cambia de color al unirse al SO_2 , pasando de un estado incoloro a un color naranja, lo cual sirve para diagnosticar la presencia o ausencia de dicho gas. Incluso es posible medir cuantitativamente, en el rango de partes por millón, la concentración de SO_2 , mediante titulaciones⁵.

⁴ Albrecht, M., Gossage, R., Lutz, M., Spek, A., van Koten G., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1431.

⁵ Albrecht, M., Schlupp, M., Bargon, J., van Koten, G., *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1874.

2.2.2 Sistemas de autoensamblaje

La ciencia de materiales se ha interesado en la síntesis de bloques de construcción utilizando complejos pinza debido a la alta estabilidad de estos compuestos², dando lugar al desarrollo de nanomateriales⁶.

Un ejemplo de esto es la funcionalización del compuesto pinza de paladio-SCS, introduciendo el grupo nitrilo en el cuarto sitio de coordinación, para poder llevar a cabo un autoensamblaje, generando estructuras supramoleculares⁷ (figura 2.5).

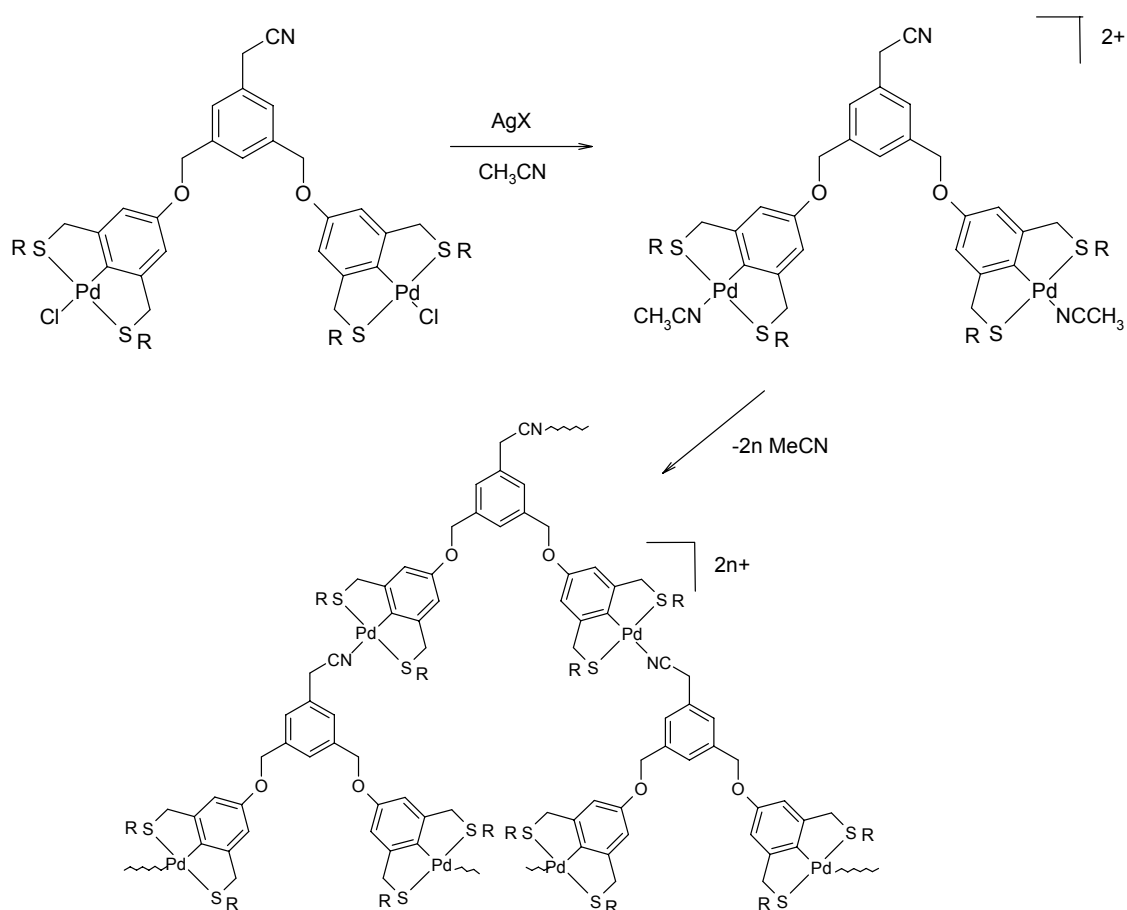


Figura 2.5 Compuesto pinza de Pd-SCS, autoensamblado.

⁶ Huck, W., van Veggel, F., Reinhoudt, D., *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1213.

⁷ Huck, W., Snellink-Ruël, B., Lichtenbelt, J., van Veggel, F., Reinhoudt, D., *Chem. Commun.* **1997**, 1, 9.

2.2.3 Interruptores moleculares

Se ha utilizado como interruptor molecular un dímero formado por complejos pinza de rutenio, del tipo NCN, basándose en la actividad redox de los centros metálicos. Este complejo, que contiene dos centros metálicos, cambia su conformación molecular dependiendo del estado de oxidación del rutenio, produciendo un cambio en el color del compuesto⁸.

Por ejemplo, en un ambiente reductor, los centros metálicos de rutenio se presentan en un estado de oxidación Ru^{II}/Ru^{II} y los anillos arílicos de los dos ligantes pinza tienen una inclinación mayor a 20° , teniendo un compuesto color azul; mientras que en el estado de oxidación Ru^{III}/Ru^{III} , se tiene un compuesto color verde en el que los anillos arílicos son coplanares (figura 2.6).

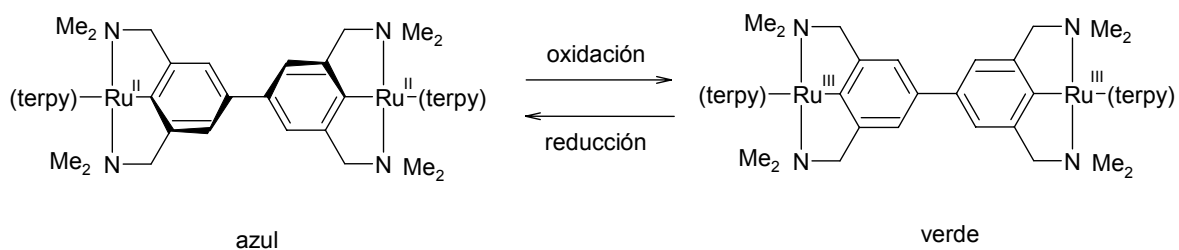


Figura 2.6 Interruptor molecular basado en las propiedades redox del centro metálico.

⁸ Steenwinkel, P., Grove, D., Veldman, N., Spek, A., van Koten, G., *Organometallics* **1998**, *17*, 5647.

2.3 Aplicaciones de compuestos pinza en catálisis

2.3.1 Catálisis en la reacción de adición de Kharasch

Compuestos de níquel con ligantes pinza del tipo NCN han sido inmovilizados en la superficie de dendrímeros de carbosilano (figura 2.7), formando macromoléculas que han servido en catálisis homogénea para la reacción de Kharasch⁹ (figura 2.8).

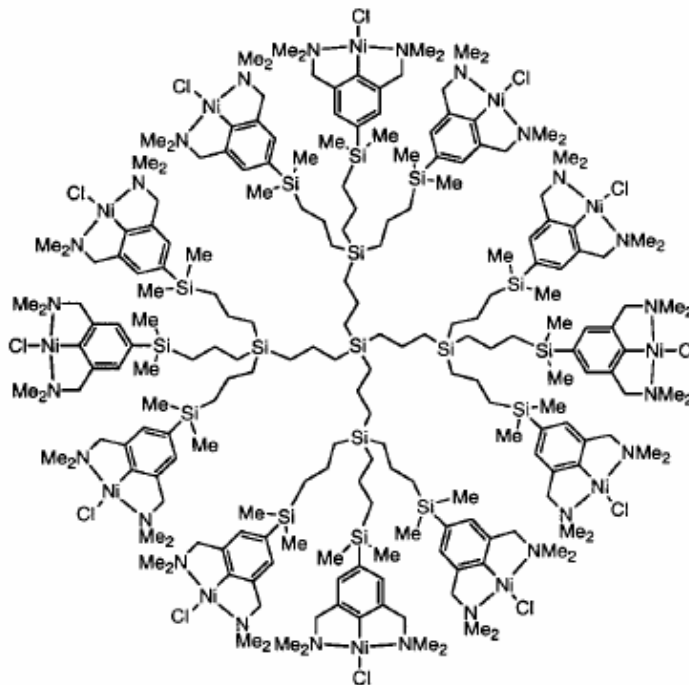


Figura 2.7 Catalizador de níquel en la periferia de un dendrímero de carbosilano.

Debido al tamaño de dichos compuestos, es posible recuperarlos utilizando técnicas de nanofiltración.

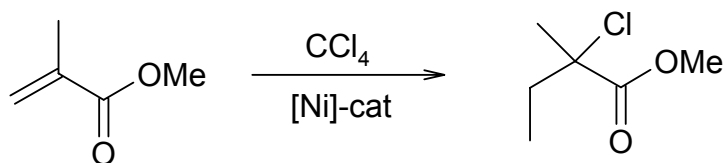


Figura 2.8 Reacción de Kharasch

⁹ Kleij, A., Gossage, R., Klein Gebbink, R., Brinkmann, N., Reijerse, E., Kragl, U., Lutz, M., Spek, A., van Koten, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12112.

2.3.2 Catálisis en reacciones para la formación de enlace C-C

Se ha estudiado una gran variedad de paladaciclos con actividad catalítica en reacciones que involucran la arilación de alquenos, a las cuales se les conoce como reacción de Heck. Un ejemplo de esto es el uso de un compuesto pinza de Pd^{II} del tipo PCP, que muestra una gran actividad catalítica en una reacción de Heck que involucra yodobenceno como sustrato, teniendo un sistema catalítico termodinámicamente estable al aire¹⁰ (figura 2.9).

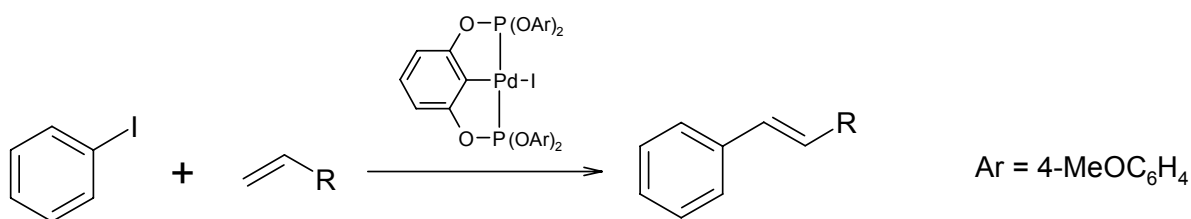


Figura 2.9 Actividad catalítica de un compuesto pinza en la reacción de Heck.

Otros compuestos pinza paladados han mostrado actividad catalítica en la reacción de Susuki, en la cual se lleva a cabo un acoplamiento entre un ácido borónico de arilo con bromuros de arilo. En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de una de estas reacciones, mostrando el catalizador utilizado¹¹.

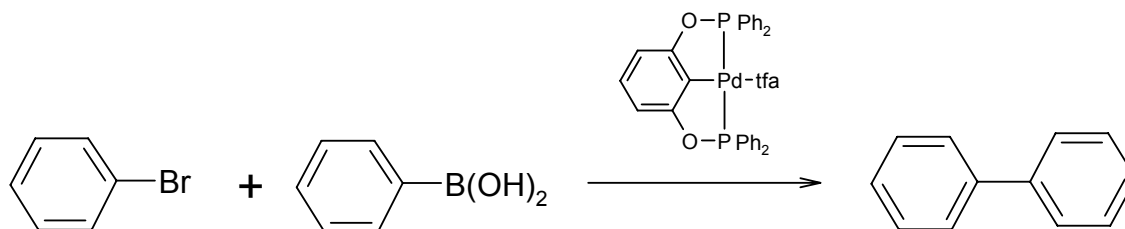


Figura 2.10 Actividad catalítica de un compuesto pinza en la reacción de Susuki.

¹⁰ Miyazaki, F., Yamaguchi, K., Shibasaki, M., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7379.

¹¹ Bedford, R., Draper, S., Scully, P., Welch, S., *New J. Chem.* **2000**, 24, 745.

2.4 Compuestos pinza de Pd^{II} con S como átomo donador

Habiendo descrito los compuestos pinza, cómo están estructurados, los metales que se han utilizado y los diferentes átomos donadores que conforman el ligante tridentado ECE, resta en la siguiente parte, describir en particular a los compuestos pinza de Pd^{II} del tipo SCS, que contengan además ligantes nitrogenados.

2.4.1 Éteres corona que contienen dos compuestos pinza de Pd^{II}

En la química supramolecular, los metaloreceptores han sido compuestos de gran interés debido a las propiedades que el centro metálico puede proporcionarles como sensores moleculares al formar puentes con diversos compuestos.

En específico, los compuestos pinza de paladio han sido de gran utilidad debido a que proporcionan un buen sitio de coordinación para actuar como receptores para moléculas como agua, amoníaco, aminas, hidracina y el ión hidrazonio¹².

Un ejemplo de esto son los compuestos receptores macrocíclicos, que contienen dos complejos pinza de Pd^{II}. Dichos macrociclos están formados por coronas de éteres (figura 2.11).

El macroreceptor tiene la capacidad de reconocer moléculas aromáticas bidentadas, tales como 4,4'-bipiridina, pirazina o pirimidina, las cuales pueden unirse al Pd de cada una de las pinzas formando un puente y, por tanto, el correspondiente bmacrociclo¹³ (figura 2.12).

¹² Kickham, J., Loeb, S., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5656.

¹³ Nabeshima, T., Nishida, D., Akine, S., Saiki, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *19*, 3779.

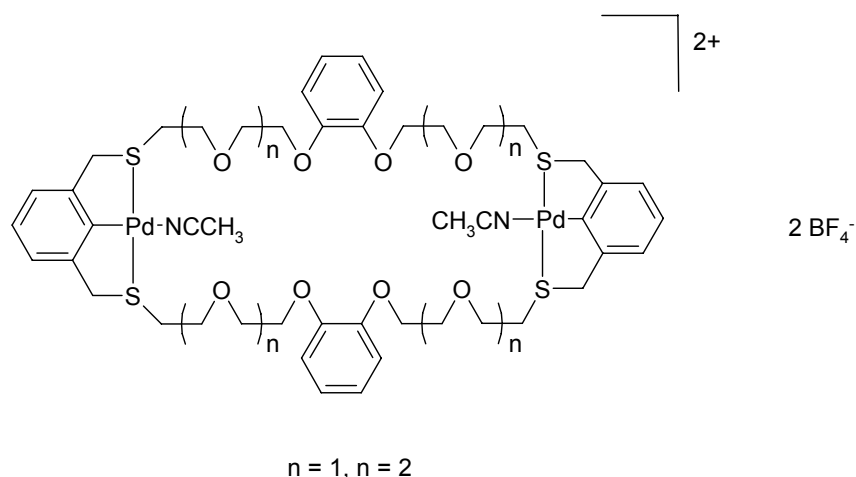


Figura 2.11 Éteres corona con dos compuestos pinza de Pd^{II}.

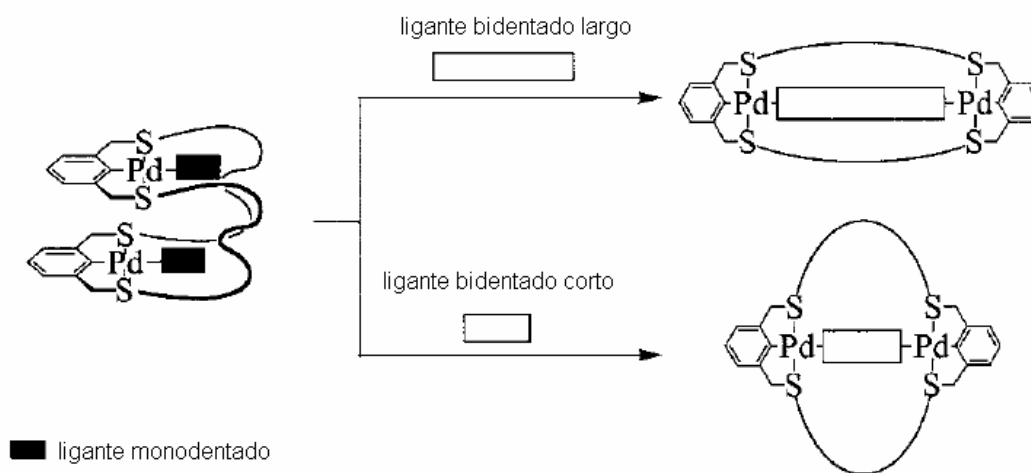


Figura 2.12 Formación del bimacrociclo por la unión de una molécula bidentada aromática.

2.4.2 Coordinación de péptidos a un complejo pinza de paladio

Se han sintetizado péptidos artificiales que han sido coordinados a un complejo pinza de paladio SCS a través de piridina, siendo ésta la única parte del péptido que se enlaza al metal sin competencia de otros heteroátomos que se encuentran en la estructura de dichos péptidos¹⁴ (figura 2.13).

¹⁴ Gerhardt, W., Weck, M., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6333.

La coordinación controlada de un péptido a un complejo pinza a través de piridina puede tener aplicaciones biológicas en un futuro, ya que se puede permitir el desarrollo de materiales en los que una base peptídica se coordine a un metal.

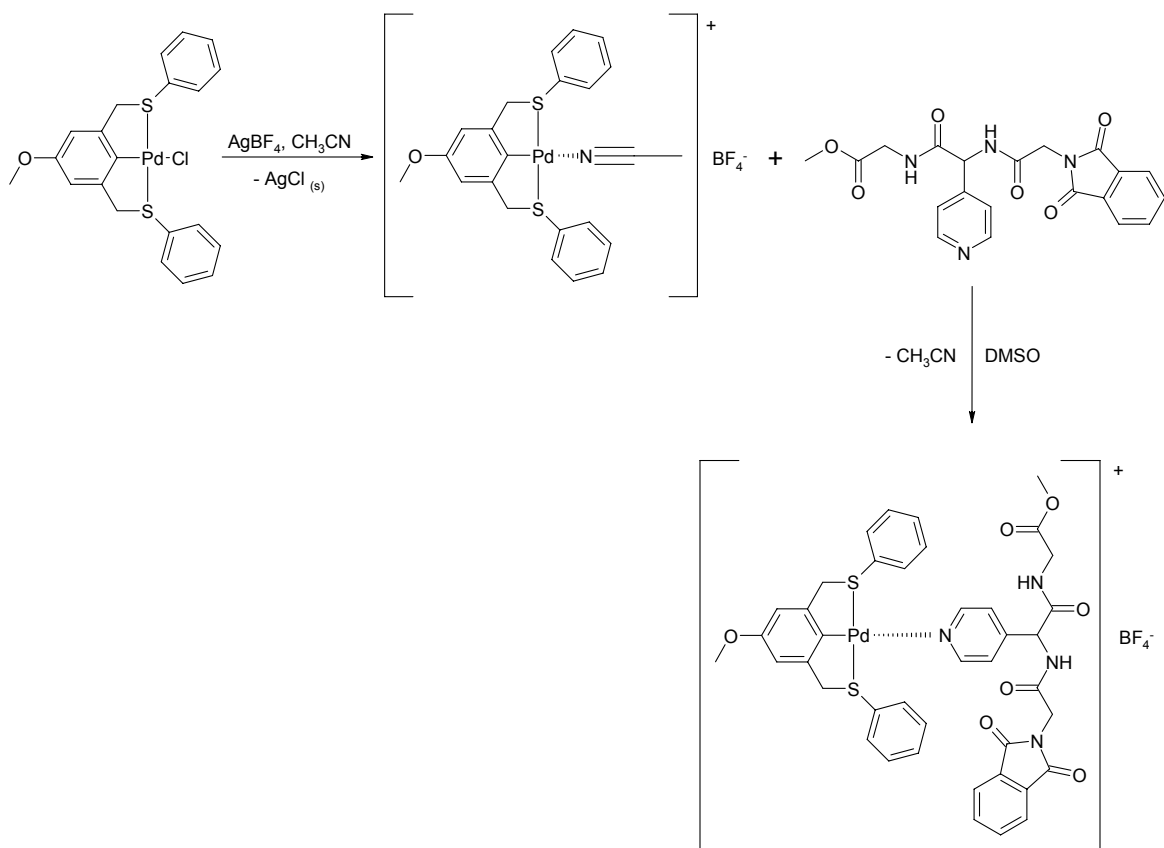


Figura 2.13 Activación del complejo de paladio, coordinando CH_3CN , seguido del desplazamiento de dicho ligante por el péptido.

2.4.3 Calixarenos que contienen metaloreceptores

En los casos anteriores se ha visto la sustitución del ligante CH_3CN por ligantes aromáticos nitrogenados.

Ahora se da un ejemplo similar, en el que un compuesto calix[4]areno, que contiene en la parte superior un compuesto pinza de Pd-SCS (figura 2.14), funciona como metaloreceptor,

reconociendo 4-fenilpiridina; la cual sustituye al acetonitrilo, coordinándose al paladio a través del nitrógeno de la piridina.¹⁵

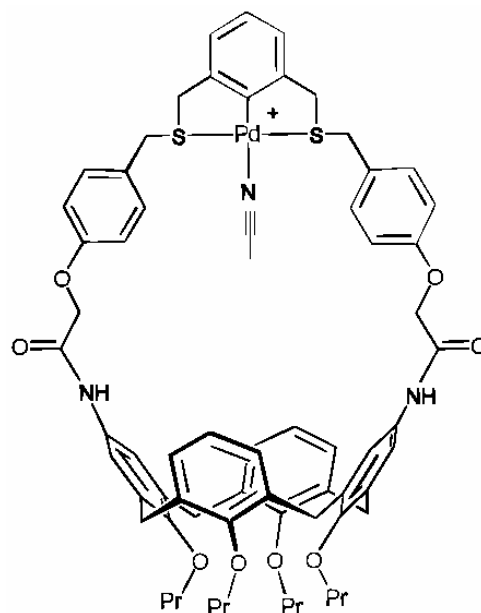


Figura 2.14 Calix[4]areno que contiene un compuesto pinza que funciona como metaloreceptor.

Se llevaron a cabo experimentos en los que se pusieron en disolución el calix[4]areno, que contiene el compuesto pinza, junto con 4-fenilpiridina, 3-fenilpiridina y 2-fenilpiridina; llegando a la conclusión de que sólo la 4-fenilpiridina fue capaz de interaccionar con el metaloreceptor, quedando a la medida de dicho compuesto al coordinarse la piridina al paladio, mientras que el otro anillo aromático queda interaccionando con el areno, ya que ambos son hidrofóbicos (figura 2.15).

¹⁵ Cameron, B., Loeb, S., Yap, G., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5498.

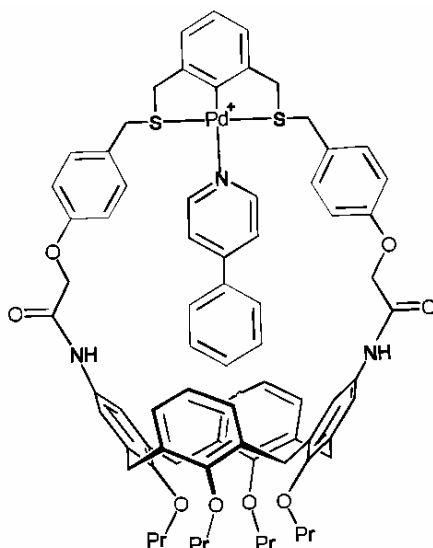


Figura 2.15 4-fenilpiridina unida al metaloreceptor.

2.4.4 Compuesto dinuclear con 4,4'-bipiridina como puente

Existe el reporte de otro compuesto dinuclear, en el que dos compuestos pinza de Pd-SCS tienen 4,4'-bipiridina como puente (figura 2.16). En el estado sólido, estos cationes presentan interacciones entre el anillo aromático paladado, el cual es rico en densidad electrónica y los anillos de la bipiridina, pobres en densidad electrónica, lo cual produce que las moléculas se acomoden en forma de barra, con un arreglo perpendicular entre ellas¹⁶.

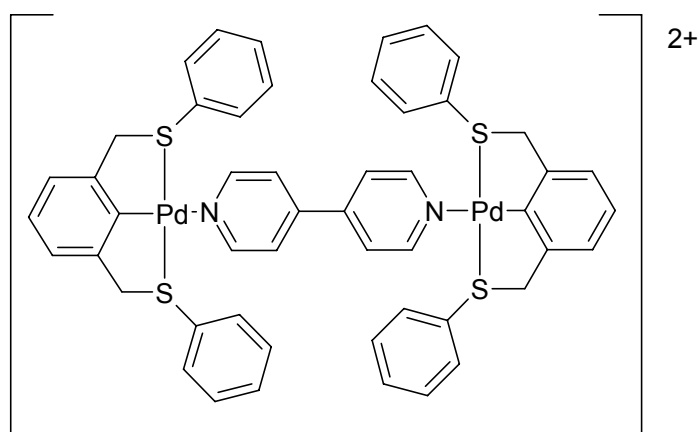


Figura 2.16 Complejo dinuclear tipo pinza de Pd-SCS, puentado por 4,4' bipiridina.

¹⁶ Loeb, S., Murphy, S., Wisner, J., *Crystal Engineering* **1999**, 2, 27.

2.5 Compuestos pinza de Pd^{II} (SCS) fluorados

Por último, se describirá una serie de complejos pinza que han sido sintetizados con ligantes fluoroazufrados, puesto que en este proyecto se han usado este tipo de ligantes.

Se tiene reporte de la síntesis de ligantes pinza SCS que tienen como sustituyentes anillos aromáticos fluorados. Cuando se llevó a cabo la reacción de metalación directa, ésta sólo procedió con los ligantes que tienen únicamente un átomo de flúor o un sustituyente CF₃, mientras que con los ligantes que tienen un mayor número de átomos de flúor, el efecto donador del azufre se redujo considerablemente y la reacción de metalación no procedió¹⁷ (figura 2.17).

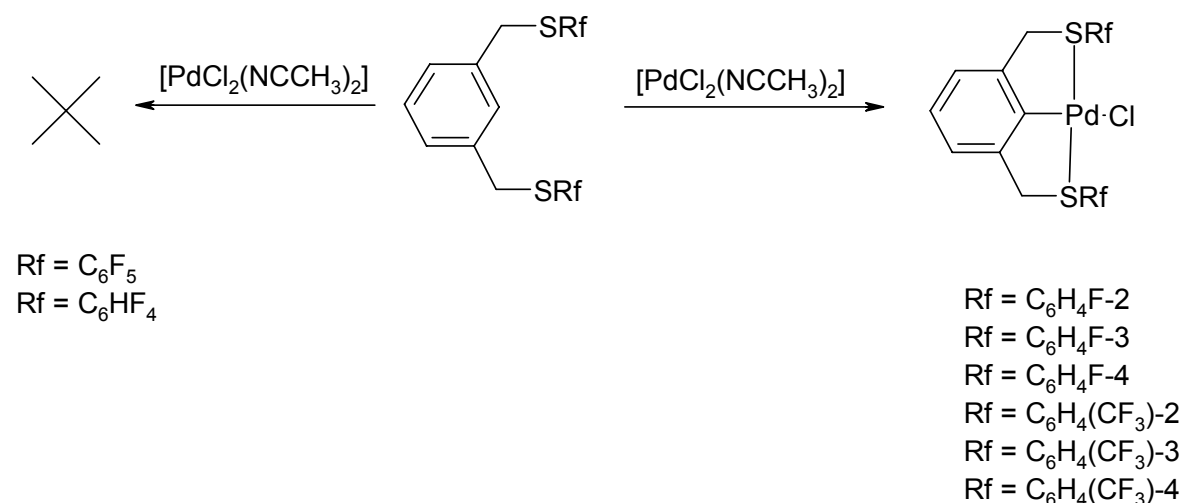
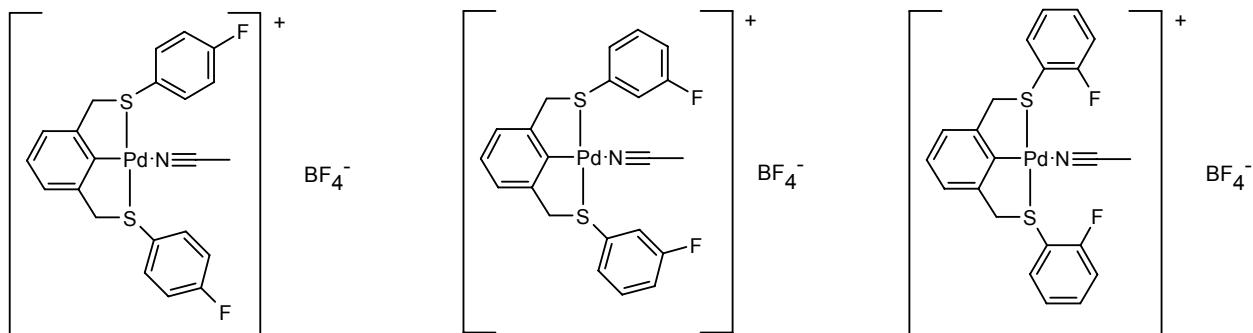


Figura 2.17 Reacción de metalación directa usando diferentes ligantes pinza fluoroazufrados.

¹⁷ Cervantes, R., Castillejos, S., Loeb, S., Ortiz-Frade, L., Tiburcio, J., Torrens, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5, 1076.

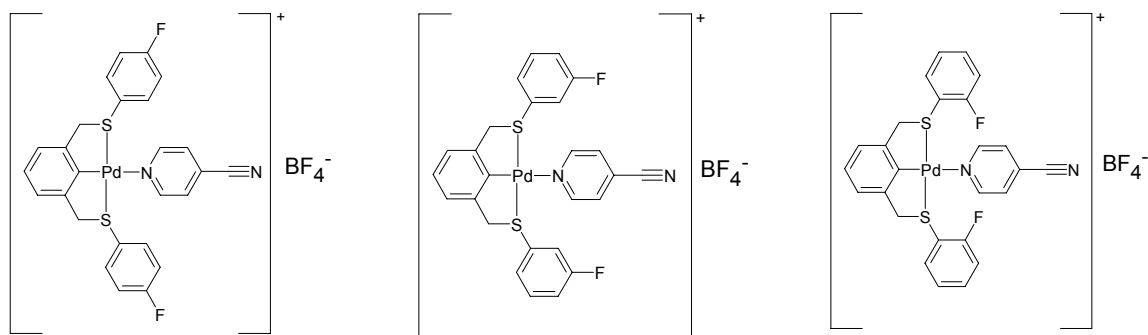
3. Objetivos

Sintetizar nuevos compuestos de coordinación con Pd^{II} y ligantes pinza fluoroazufrados, que contengan en la cuarta posición de coordinación acetonitrilo como ligante:



Caracterizar los compuestos anteriores por espectroscopia IR, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear ¹H, ¹³C, ¹⁹F, análisis elemental y, en caso de ser posible, por difracción de rayos X.

Llevar a cabo la reacción de sustitución del acetonitrilo por el ligante 4-cianopiridina.



Caracterizar estos compuestos por espectroscopia IR, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear ¹H, ¹³C, ¹⁹F y análisis elemental; y comprobar, mediante dichas técnicas, la hipótesis de que el ligante bidentado 4-cianopiridina se coordinará al paladio a través del nitrógeno de la piridina.

4. Resultados y discusión

La secuencia de reacciones que se llevó a cabo es la siguiente:

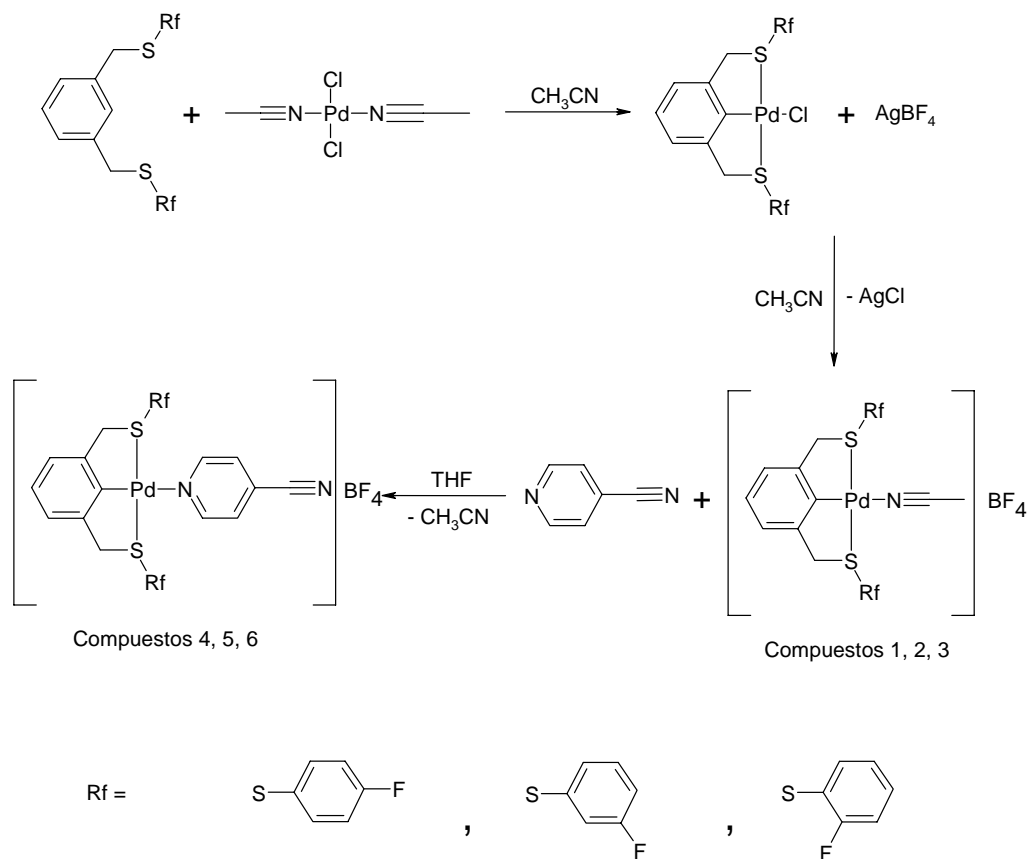


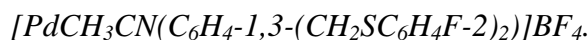
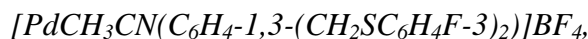
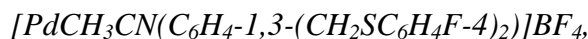
Figura 4.1 Secuencia de reacciones.

En el análisis de espectros, habrá un mayor enfoque en los cationes ciclopaladados que contienen acetonitrilo (1 a 3) y 4-cianopiridina (4 a 6) como ligantes en la cuarta posición de coordinación, ya que tanto los ligantes pinza como los compuestos ciclopaladados con el ligante cloruro han sido informados en la literatura¹.

¹ Cervantes, R., Castillejos, S., Loeb, S., Ortiz-Frade, L., Tiburcio, J., Torrens, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5, 1076.

4.1 Espectroscopia de infrarrojo

4.1.1 Compuestos 1, 2, 3:



En el caso de los cationes ciclopaladados con acetonitrilo (figura 4.2), los espectros de IR muestran señales de vibración C-H de anillos aromáticos, alrededor de $3090\sim 3020\text{ cm}^{-1}$, bandas de estiramiento C-C de anillos aromáticos, alrededor de $1600\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ y bandas de vibración C-H de los metilenos alrededor de $2925\sim 2840\text{ cm}^{-1}$.

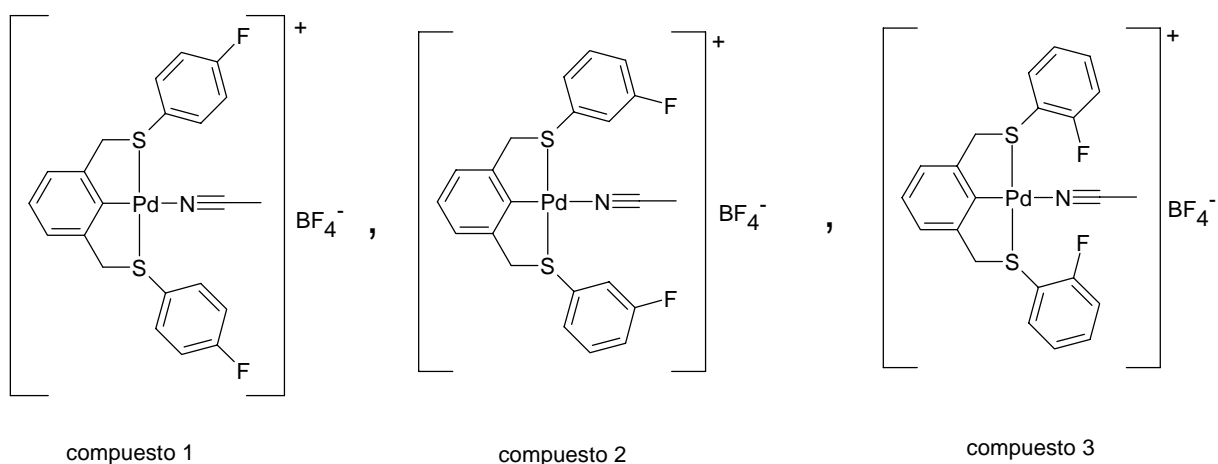


Figura 4.2 Cationes ciclopaladados con acetonitrilo como ligante.

En cuanto a las bandas de sustitución en anillos aromáticos, se pueden observar en los tres espectros las bandas de 1,2,3-trisustitución correspondientes al anillo aromático central.

En los espectros de los compuestos 1 y 3, se observan las bandas de 1,4-disustitución y 1,2-disustitución, respectivamente, correspondientes a los anillos aromáticos fluorados. Estas bandas aparecen con mayor intensidad, puesto que en las 3 moléculas se tienen dos anillos fluorados.

Otra banda significativa que se observa en los tres espectros es la banda vibracional C-F, alrededor de 1220 cm^{-1} .

Todas las bandas mencionadas anteriormente se observan también en los espectros de los compuestos ciclopaladados utilizados como materia prima, los cuales ya han sido reportados¹.

En los espectros de los compuestos 1-3, aparecen, además, dos nuevas señales: una alrededor de $2350\sim 2280\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración C-N del acetonitrilo; la otra corresponde a la vibración C-F del contra ión tetrafluoroborato alrededor de 1050 cm^{-1} (Tabla 4.1). En la figura 4.3 se muestra como ejemplo el espectro del compuesto 1, mostrando dichas bandas de vibración. Los espectros de los compuestos 2 y 3 se encuentran en el anexo A.

Tabla 4.1 Bandas de vibración C-N y C-F para los cationes ciclopaladados del acetonitrilo.

Señal	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 3
Vibración C-N	2322, 2295 cm^{-1}	2311, 2284 cm^{-1}	2358 cm^{-1}
Vibración C-F del BF_4^-	1053 cm^{-1}	1056 cm^{-1}	1054 cm^{-1}

Se observa que en el espectro de IR de los compuestos 1 y 2, existen dos bandas de vibración C-N asignadas al acetonitrilo mientras que en el espectro del compuesto 3 se observa una banda con un hombro, probablemente como un efecto de la concentración de la muestra en el experimento. Estas dos bandas de absorción son características del acetonitrilo; una de ellas originada por el estiramiento del enlace C-N, y la otra, recorrida aproximadamente 40 cm^{-1} hacia mayores frecuencias, combina la torsión del grupo CH_3 y el estiramiento C-C. Dicha bandas tiene una intensidad aumentada debido a la resonancia de Fermi².

² Jamróz, D., Wójcik, M., Lindgren, J., Stangret, J., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6758.

Un dato interesante es que la banda de vibración C-N en el acetonitrilo libre aparece en 2293, 2254 cm^{-1} , observándose un corrimiento de dicha banda de aproximadamente 50 ~ 80 cm^{-1} en los compuestos paladados.

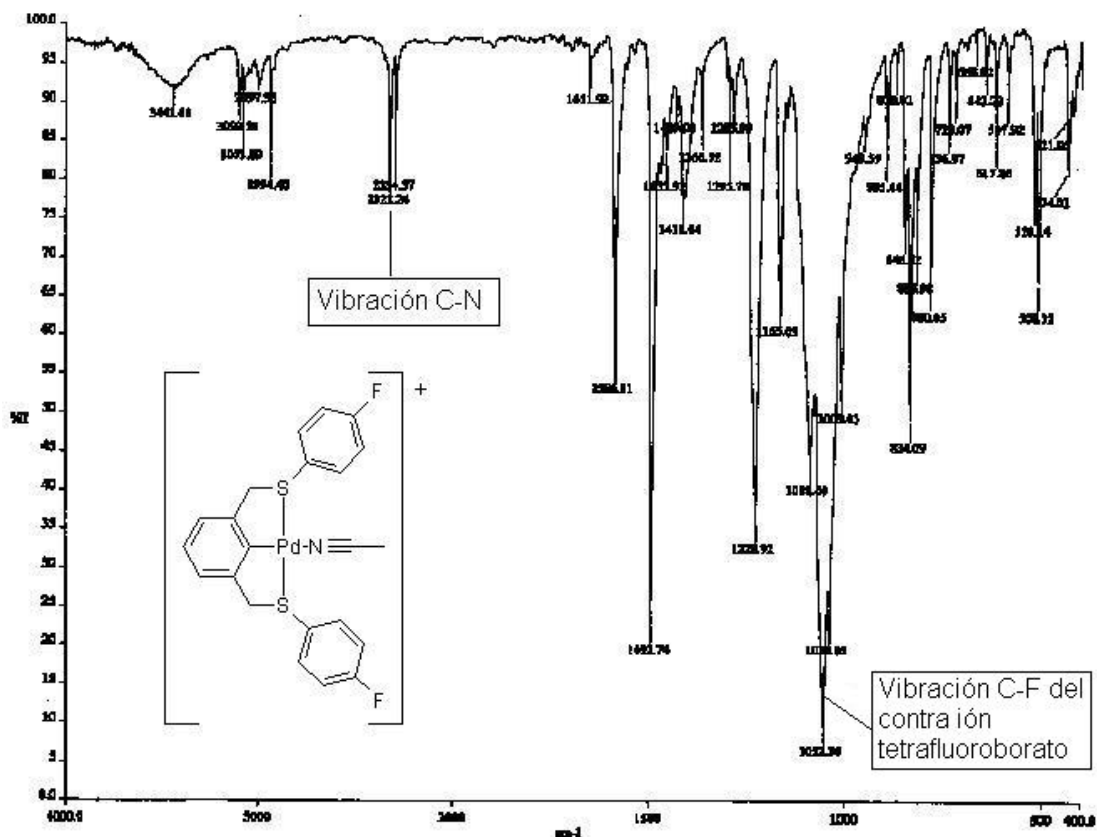


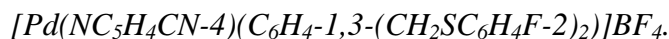
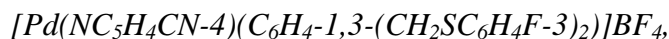
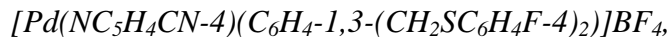
Figura 4.3 Espectro del compuesto 1.

El corrimiento de la banda producida por la vibración C-N del acetonitrilo hacia mayores frecuencias podría ser sorprendente, ya que se esperaría que, debido a la interacción electrostática entre el catión y el átomo de nitrógeno, el enlace C-N se debilitara. Para explicar dicho fenómeno, se asume que el catión atrae el par electrónico localizado en el átomo de nitrógeno, que tiene un carácter de antienlace; lo que produce un fortalecimiento del enlace C-N². Este concepto está respaldado en resultados de cálculos teóricos llevados a cabo para complejos de acetonitrilo con diferentes cationes^{3,4}.

³ Keücki, Z.; Golszewska, J. *Roczn. Chem.* **1967**, *41*, 1817.

⁴ Sadlej, J., Keücki, Z., *Roczn. Chem.* **1969**, *43*, 2131.

4.1.2 Compuestos 4, 5, 6:



En el caso de los compuestos ciclopaladados con el ligante 4-cianopiridina (figura 4.4), los espectros de infrarrojo se complican puesto que hay traslape de las señales del compuesto paladado con las absorciones de la 4-cianopiridina.

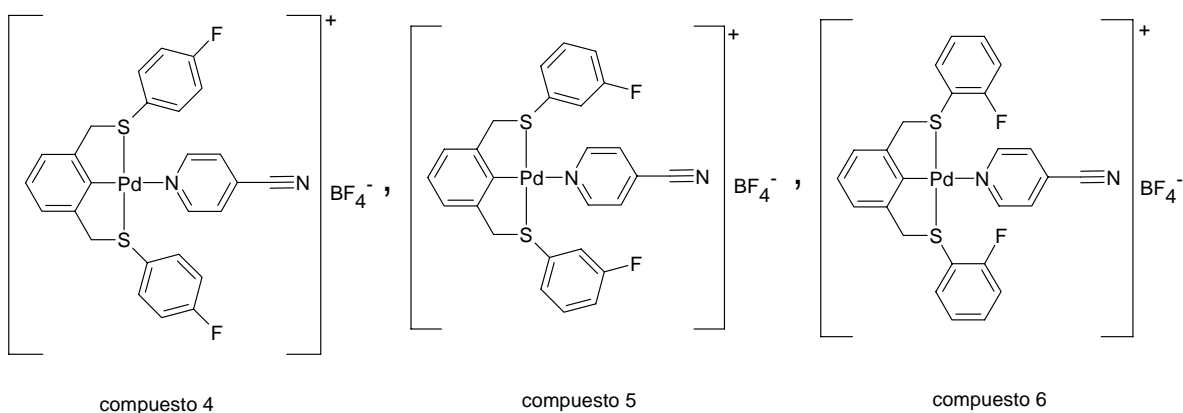


Figura 4.4 Cationes pinza de Pd-SCS con 4-cianopiridina coordinada al paladio.

Sin embargo, estos espectros proporcionan información importante acerca de la coordinación de la 4-cianopiridina al metal, por los siguientes motivos:

- En los tres espectros se observa la banda de vibración C-N de la 4-cianopiridina (tabla 4.2).
- Esta banda no tiene un corrimiento significativo con respecto a la banda observada en el espectro de la 4-cianopiridina libre debido a que la coordinación de dicho ligante se lleva a cabo a través del nitrógeno de la piridina (tabla 4.2); mientras que en los compuestos 1, 2 y 3, donde el grupo nitrilo se encuentra directamente coordinado al paladio, la banda de vibración C-N se desplaza entre 50 y 80 cm^{-1} . Además, las bandas del acetonitrilo desaparecen en los espectros de los compuestos 4-6, lo que muestra la sustitución del acetonitrilo por la 4-cianopiridina.

En la figura 4.5 se muestra, como ejemplo, el espectro del compuesto 4.

Tabla 4.2 Bandas producidas por la vibración C-N de la 4-cianopiridina.

Compuesto	Bandas de vibración C-N
4-cianopiridina libre	2242 cm^{-1}
Compuesto 4	2238 cm^{-1}
Compuesto 5	2240 cm^{-1}
Compuesto 6	2238 cm^{-1}

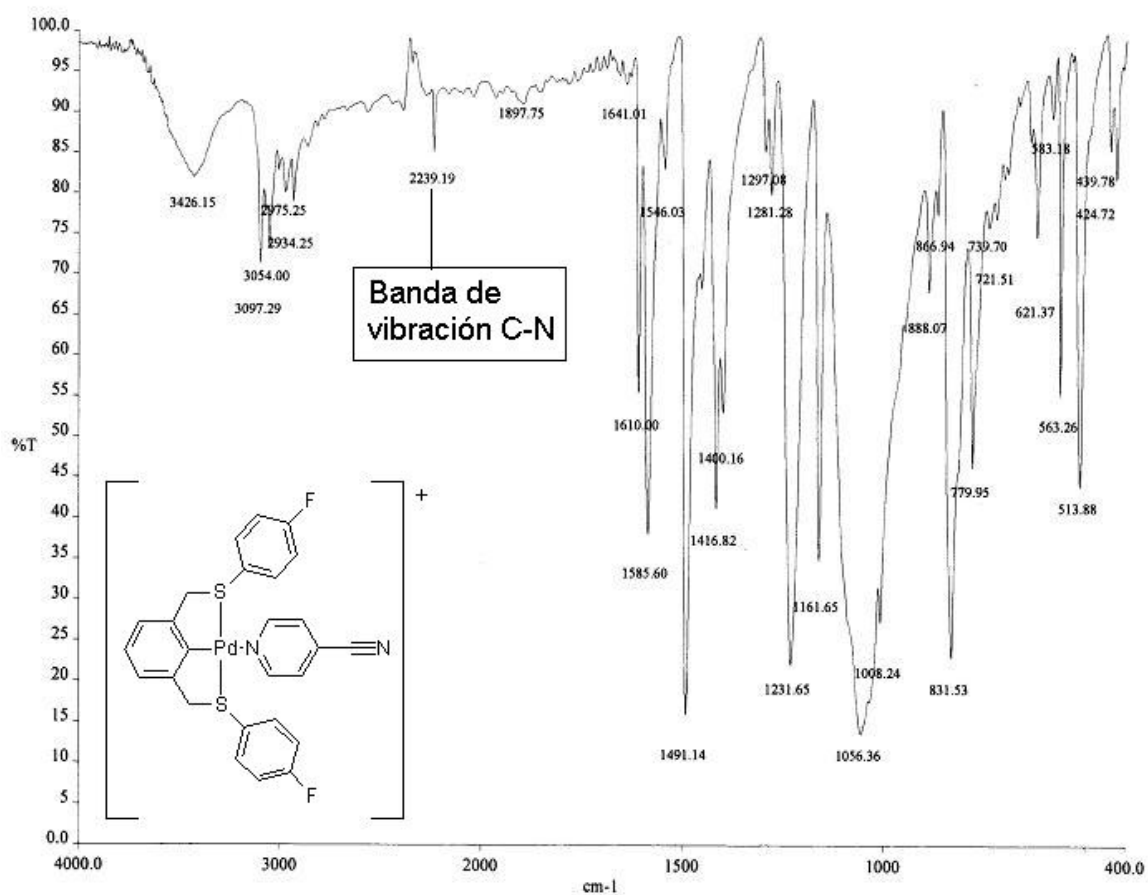
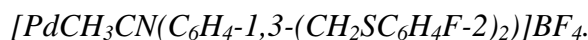
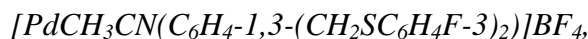
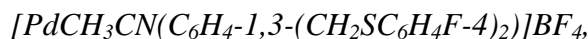


Figura 4.5 Espectro de IR del compuesto 4, en el que observamos la banda correspondiente a la vibración C-N en 2238 cm^{-1} .

4.2 Espectrometría de masas

4.2.1 Compuestos 1, 2, 3:



Los espectros de masas (FAB+) para los tres compuestos fueron prácticamente iguales puesto que son isómeros estructurales.

En los tres espectros se tiene una señal $m/z = 463$, con una abundancia relativa de 100 %, la cual pertenece al catión ciclopaladado sin el acetonitrilo, lo cual es de esperarse debido a que dicho ligante es muy lábil. En la figura 4.6 se muestra el espectro del compuesto 1, como ejemplo:

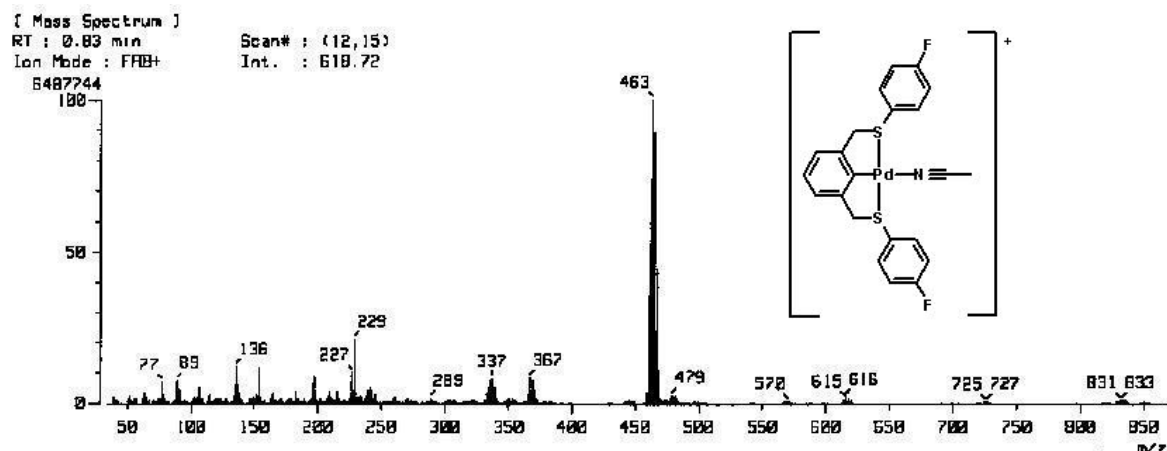


Figura 4.6 Espectro de masas FAB(+) para el compuesto 1.

El mecanismo de fragmentación propuesto para explicar las señales con mayor abundancia relativa se muestra en la figura 4.7.

Para la señal $m/z = 463$, se tiene un patrón isotópico prácticamente igual al calculado teóricamente; este patrón es impuesto por el paladio, y por tanto todas las señales que

corresponden a fragmentos con dicho metal tienen prácticamente el mismo patrón isotópico. En la figura 4.8 se muestra el patrón isotópico teórico y en la tabla 4.3 se muestra la comparación entre el patrón isotópico teórico y el experimental.

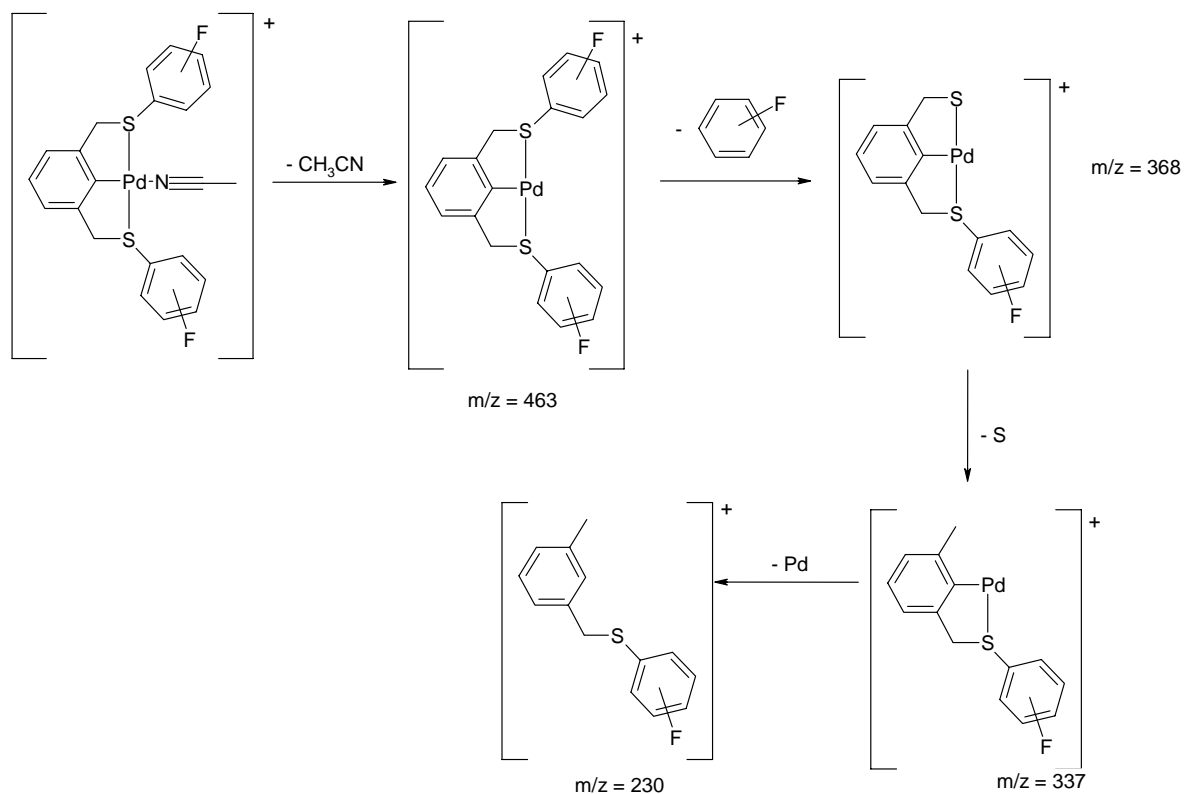


Figura 4.7 Mecanismo de fragmentación propuesto para los compuestos 1, 2, 3.

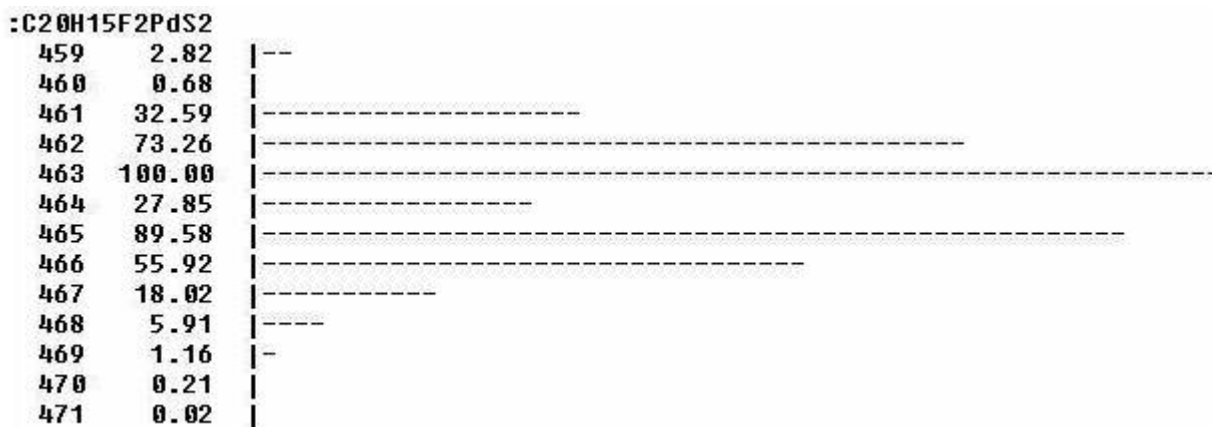
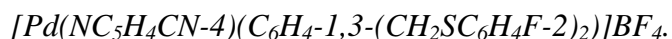
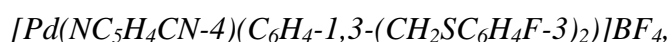
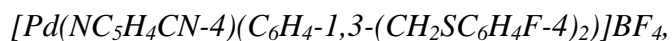


Figura 4.8. Patrón isotópico calculado para la señal $m/z = 463$ del compuesto 1.

Tabla 4.3. Comparación entre las señales y su abundancia relativa en el patrón isotópico teórico y experimental de la señal $m/z = 463$ del compuesto 1.

Señal m/z	Abundancia relativa Patrón isotópico teórico	Abundancia relativa Patrón isotópico experimental (valor aproximado)
461	32.59 %	35 %
462	73.26 %	75 %
463	100 %	100 %
464	27.85 %	30 %
465	89.58 %	90 %
466	55.92 %	50 %

4.2.2 Compuestos 4, 5, 6:



Al igual que los compuestos 1, 2 y 3, la primera señal que aparece en los espectros de los compuestos 4-6, es $m/z = 463$, con una abundancia relativa de aproximadamente 65 %, señal que pertenece al compuesto pinza una vez que ha perdido 4-cianopiridina. El resto de las señales significativas pueden explicarse con el mismo mecanismo de fragmentación propuesto para los compuestos 1, 2 y 3 (figura 4.7).

La figura 4.9 muestra el espectro de masas para el compuesto 5, el cual es prácticamente igual que los espectros de los compuestos 4 y 6, ya que, de nuevo, se trata de tres isómeros estructurales.

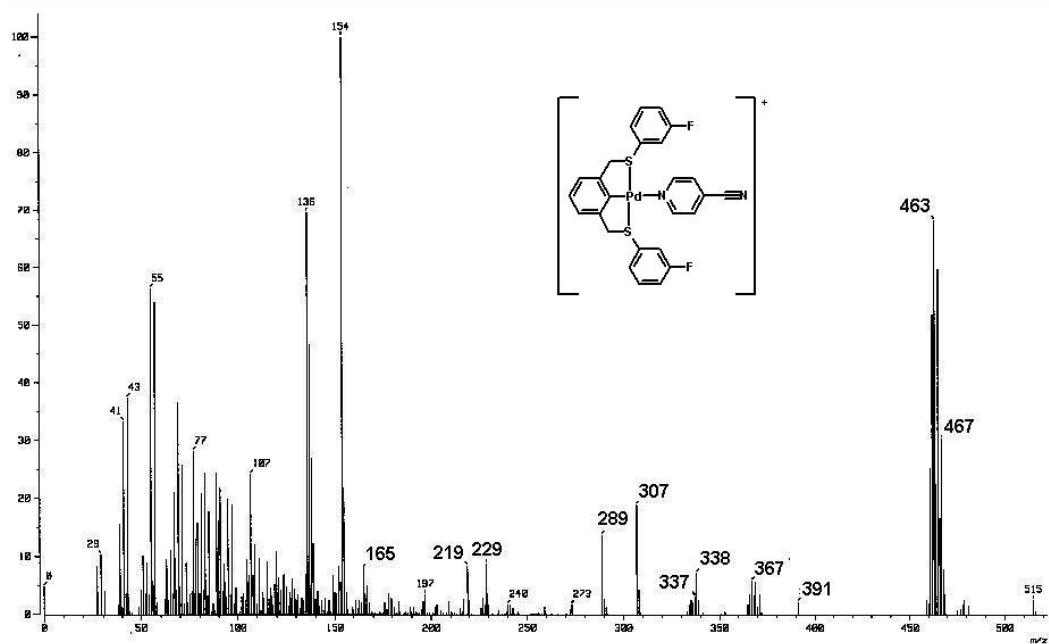
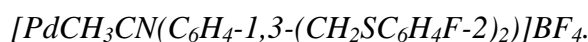
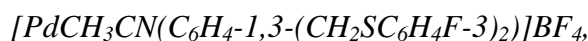
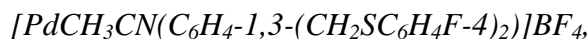


Figura 4.9 Espectro de masas del compuesto 5.

4.3 Resonancia Magnética Nuclear ^1H

4.3.1 Compuestos 1, 2, 3:



A continuación se describe el análisis de los espectros de RMN ^1H de los compuestos catiónicos ciclopaladados con acetonitrilo coordinado al paladio.

Los espectros de los tres compuestos tienen en común un singulete alrededor de 2.2 ppm, que integra para tres protones, y que corresponde al metilo del ligante acetonitrilo. La señal de los metilenos que forman parte del ligante pinza aparece alrededor de 4.9 ppm y, en los tres casos, integra para cuatro protones. En la figura 4.11 se muestra, como ejemplo, el espectro del compuesto 1; los espectros de los compuestos 2 y 3 se encuentran en el anexo A.

En el espectro se observa que la señal que corresponde a los protones de los metilenos es una señal ancha. Esto se debe a que, al formarse el anillo paladado, el enlace carbono-azufre pierde movilidad y se definen dos configuraciones *syn* y *anti*, como se ha reportado en otros trabajos con anillos azufrados^{1, 5, 6, 7}, y los anillos fluorados entran en un proceso dinámico en el que se lleva a cabo una interconversión de estos isómeros en la molécula (figura 4.10).

⁵ Martín, E., Toledo, B., Torrens, H., Lahoz, F., Terreros, P., *Polyhedron* **1998**, *17*, 4091.

⁶ Rendón, R., Torrens, H., Hahn, F., Lügger, T., Hernández-Ortega, S., Toscanod, R., Morales-Morales, D., *Journal of Molecular Structure* **2003**, *655*, 423.

⁷ Rivera, G., Bernès, S., Rodríguez de Barbarie, C., Torrens, H., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5575.

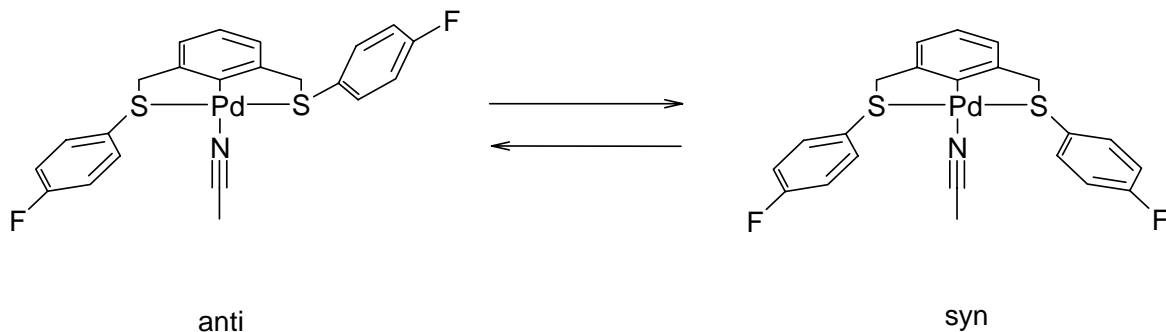


Figura 4.10 Conversión en la configuración *syn-anti* del compuesto 1.

Los metilenos que pertenecen al ligante pinza, al formar parte del metalociclo, pierden grados de libertad y por tanto sus protones dejan de ser equivalentes; además, el desplazamiento químico de cada uno de ellos varía ligeramente dependiendo de la configuración *syn* o *anti* que toma la molécula; y al estar ésta en un proceso dinámico, todos estos desplazamientos químicos se presentan en una distribución de tipo Boltzmann.

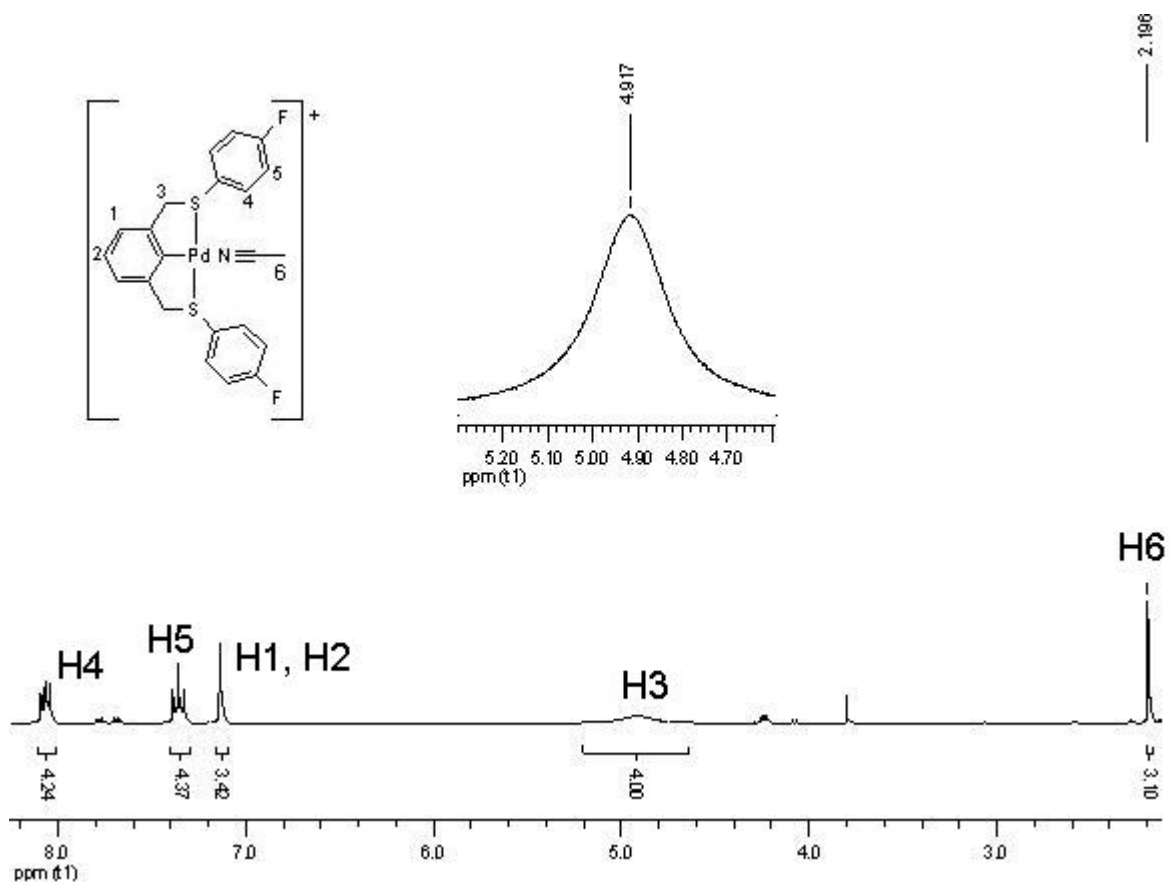


Figura 4.11 Espectro de RMN ^1H del compuesto 1.

En cuanto a la zona de señales de protones que pertenecen a anillos aromáticos, se observa que la señal que corresponde a los protones más cercanos al azufre se encuentra más desprotegida con respecto al resto de las señales que corresponden a anillos aromáticos; esto es debido a que el azufre se encuentra donando un par de electrones al paladio, lo cual influye en el ambiente magnético de dichos protones, desprotegiéndolos (figura 4.12).

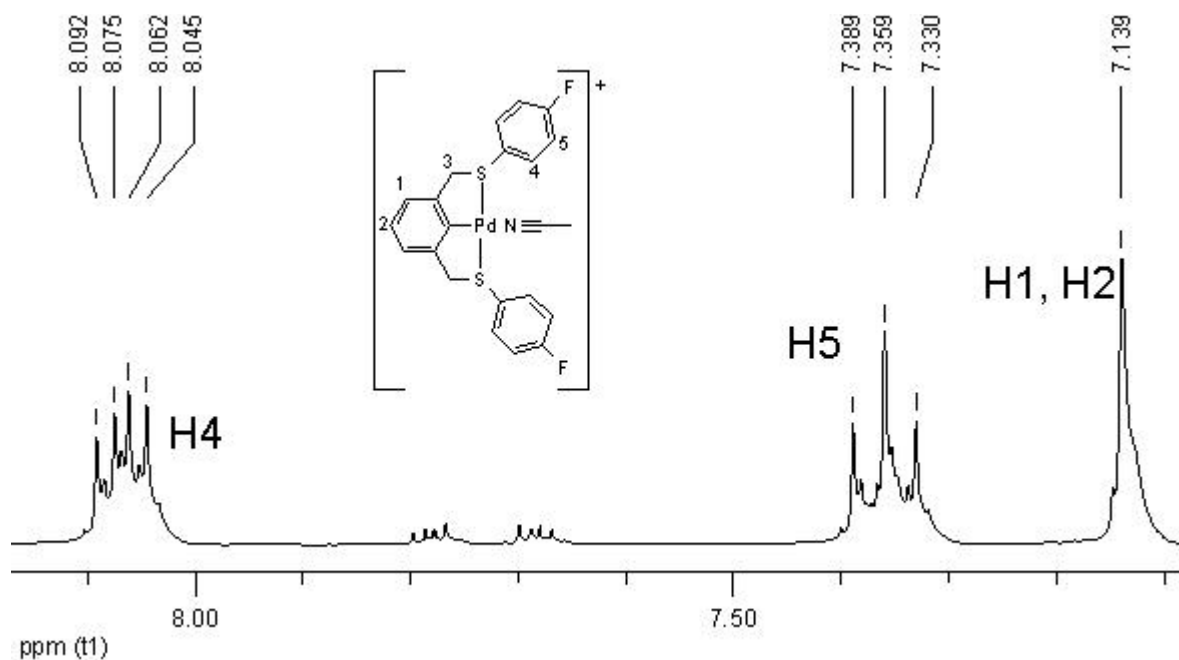


Figura 4.12 Espectro de RMN ^1H , del compuesto 1, en la zona señales que corresponden a protones de anillos aromáticos.

La asignación de estas señales se llevó a cabo utilizando un espectro de correlación ^1H - ^{13}C HETCOR.

En las figuras 4.13, 4.14, 4.15 se muestran los espectros HETCOR ^1H - ^{13}C de los compuestos 1, 2 y 3, respectivamente, mostrando también la asignación de las señales en todos los casos.

Los espectros de RMN ^1H completos se muestran en el anexo A.

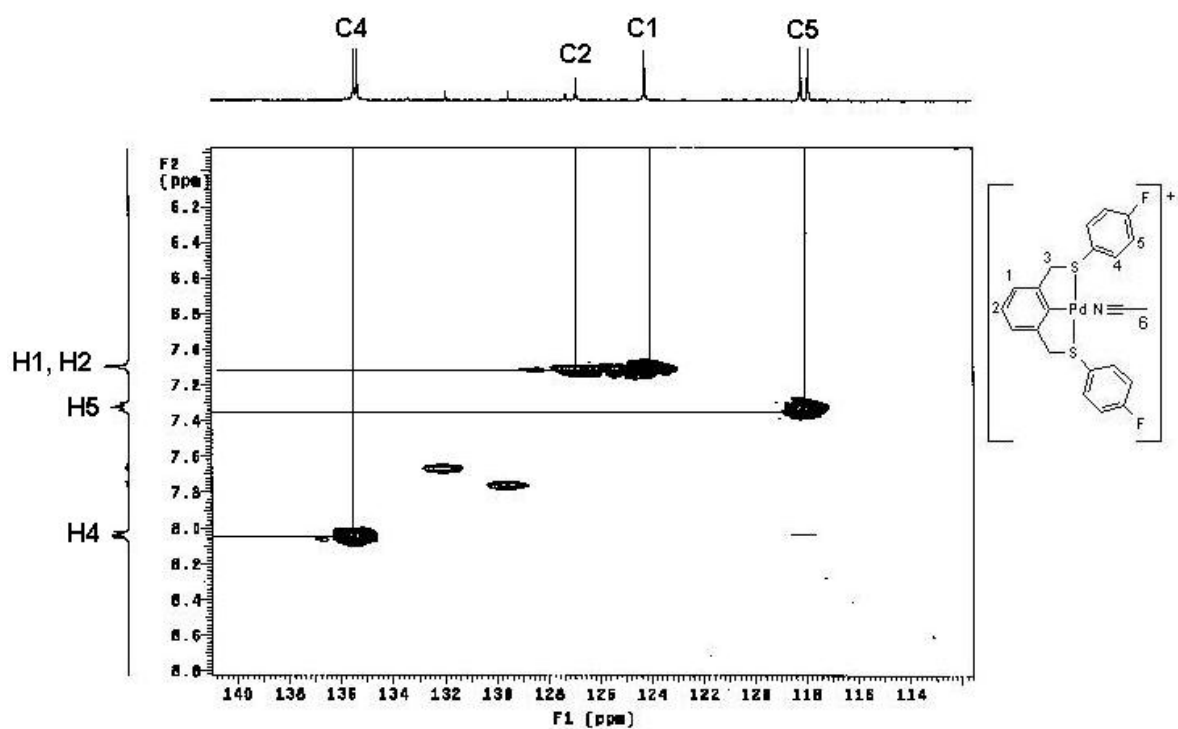


Figura 4.13. Espectro HETCOR ^1H - ^{13}C del compuesto 1, mostrando la asignación de señales de anillos aromáticos.

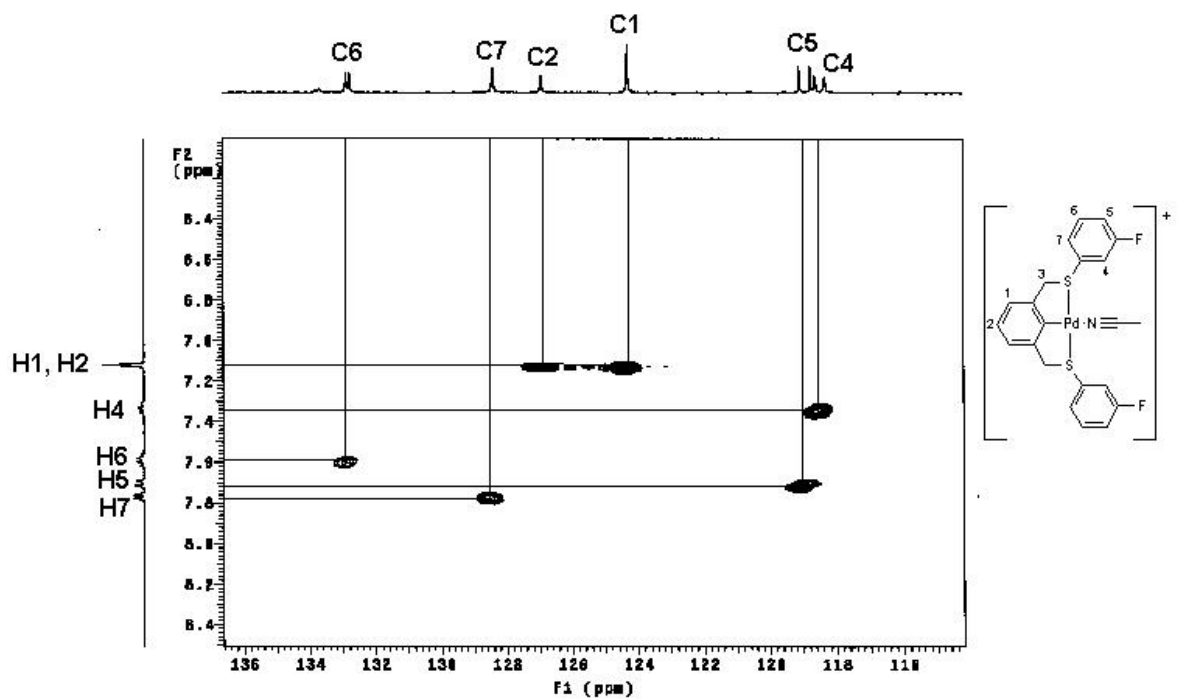


Figura 4.14. Espectro HETCOR ^1H - ^{13}C del compuesto 2, mostrando la asignación de señales de anillos aromáticos.

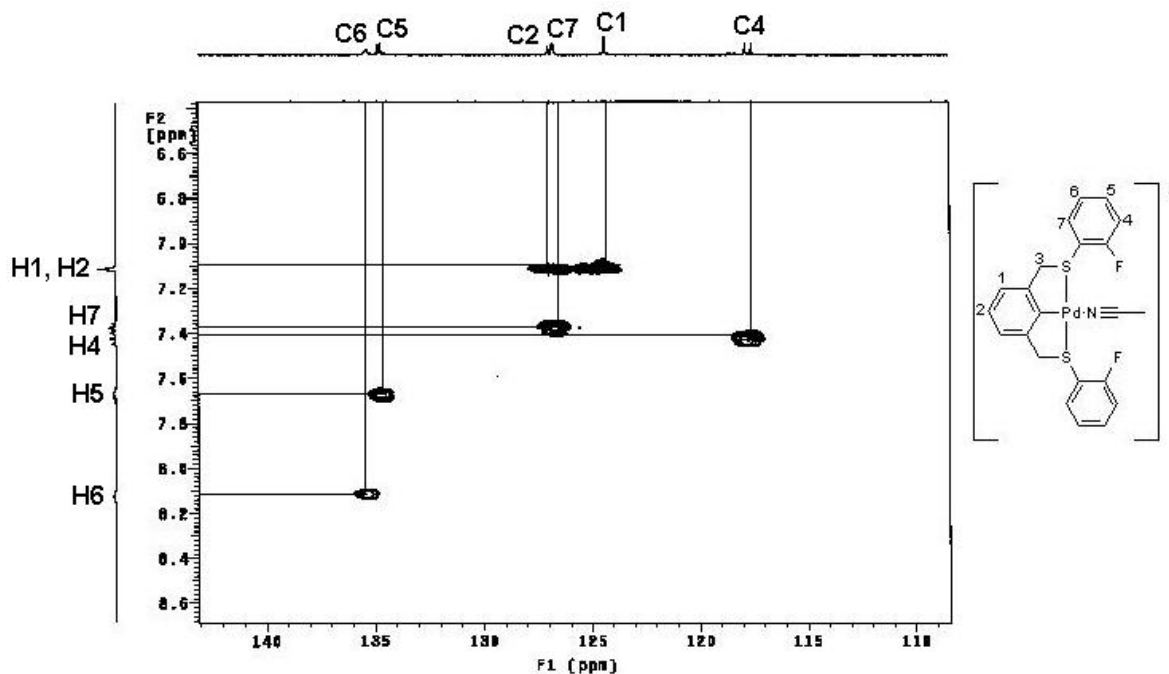
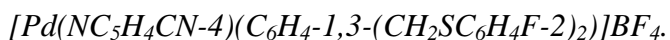
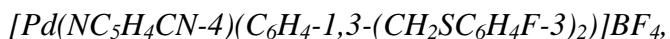
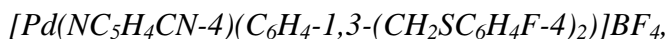


Figura 4.15. Espectro HETCOR ^1H - ^{13}C del compuesto 3, mostrando la asignación de señales de anillos aromáticos.

El hecho de que en todos los espectros aparezcan las señales de los protones H1 y H2 como un multiplete que, debido a la resolución de espectro se presenta como una señal, ya ha sido reportado anteriormente^{1, 8, 9}. Además de que los espectros HETCOR confirman que dicha señal pertenece a los protones mencionados.

4.3.2 Compuestos 4, 5, 6:



Una vez que se llevó a cabo la sustitución del acetonitrilo por 4-cianopiridina, es de gran interés comprobar la hipótesis de que dicho ligante se coordina a través del nitrógeno de la piridina y no a través del nitrógeno del grupo nitrilo. El espectro de RMN ^1H de cada

⁸ Cameron, B., Loeb, S., Yap, G., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5498.

⁹ Loeb, S., Murphy, S., Wisner, J., *Crystal Engineering* **1999**, 2, 27.

compuesto, comparándolo con el espectro de la 4-cianopiridina libre (figura 4.16), proporciona información relevante.

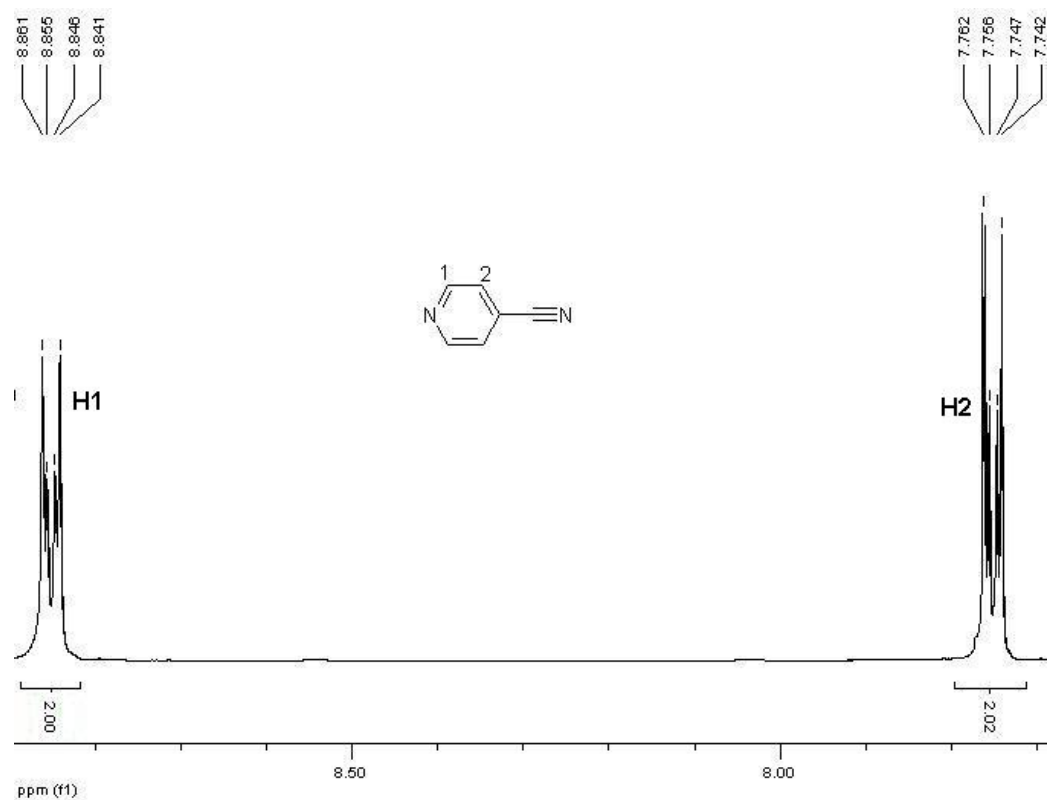


Figura 4.16 Espectro de RMN ^1H de la 4-cianopiridina libre.

Los espectros de RMN ^1H de los compuestos ciclopaladados con 4-cianopiridina coordinada al paladio, tienen las mismas señales que los espectros de sus antecesores; más 2 nuevas señales correspondientes a los protones del nuevo ligante. Estas señales proporcionan información acerca de la coordinación de dicho ligante debido a los cambios que éstas presentan con respecto a las señales del espectro de la 4-cianopiridina libre (figura 4-16).

En la figura 4.17 se muestra, como ejemplo, el espectro de RMN ^1H del compuesto 5; a partir del cual se discutirán las diferencias mencionadas anteriormente.

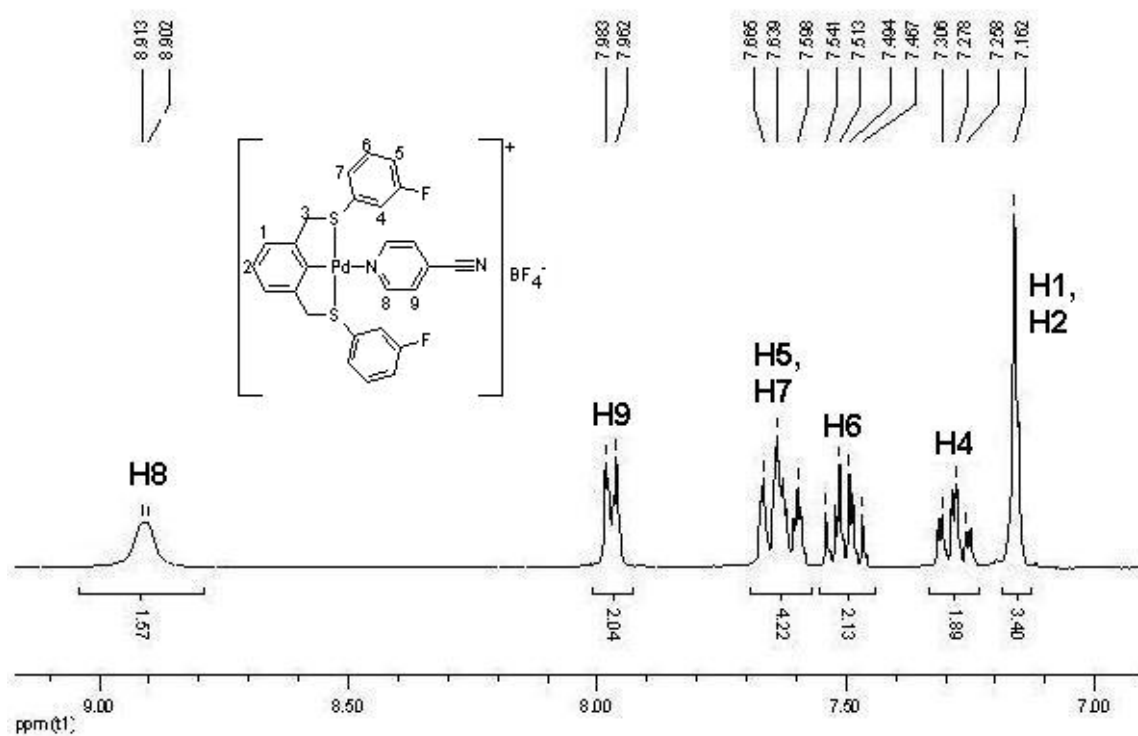


Figura 4.17. Espectro de RMN ^1H del compuesto 5.

En el espectro de RMN ^1H mostrado en la figura 4.17, se observa que en las dos señales correspondientes a la 4-cianopiridina, asignadas como H8 y H9, no hay un cambio significativo en su desplazamiento químico con respecto a las señales del espectro del ligante libre. Sin embargo una de ellas, asignada como H8, se presenta como una señal ancha, mientras que la señal H9 se mantiene igual que en el espectro del ligante libre.

El hecho de que la señal H8 se presente como una señal ancha, y que esta señal corresponda a los protones que se encuentran más cercanos al nitrógeno del anillo aromático (figura 4.16) permite proponer que dichos protones se encuentran más cerca del centro metálico, con respecto a los protones H9, y que por tanto se ven afectados por el proceso dinámico de interconversión entre las configuraciones *syn-anti* que presenta la molécula.

Este efecto también puede observarse en los espectros de RMN ^1H de los compuestos 4 y 6 (figura 4.18).

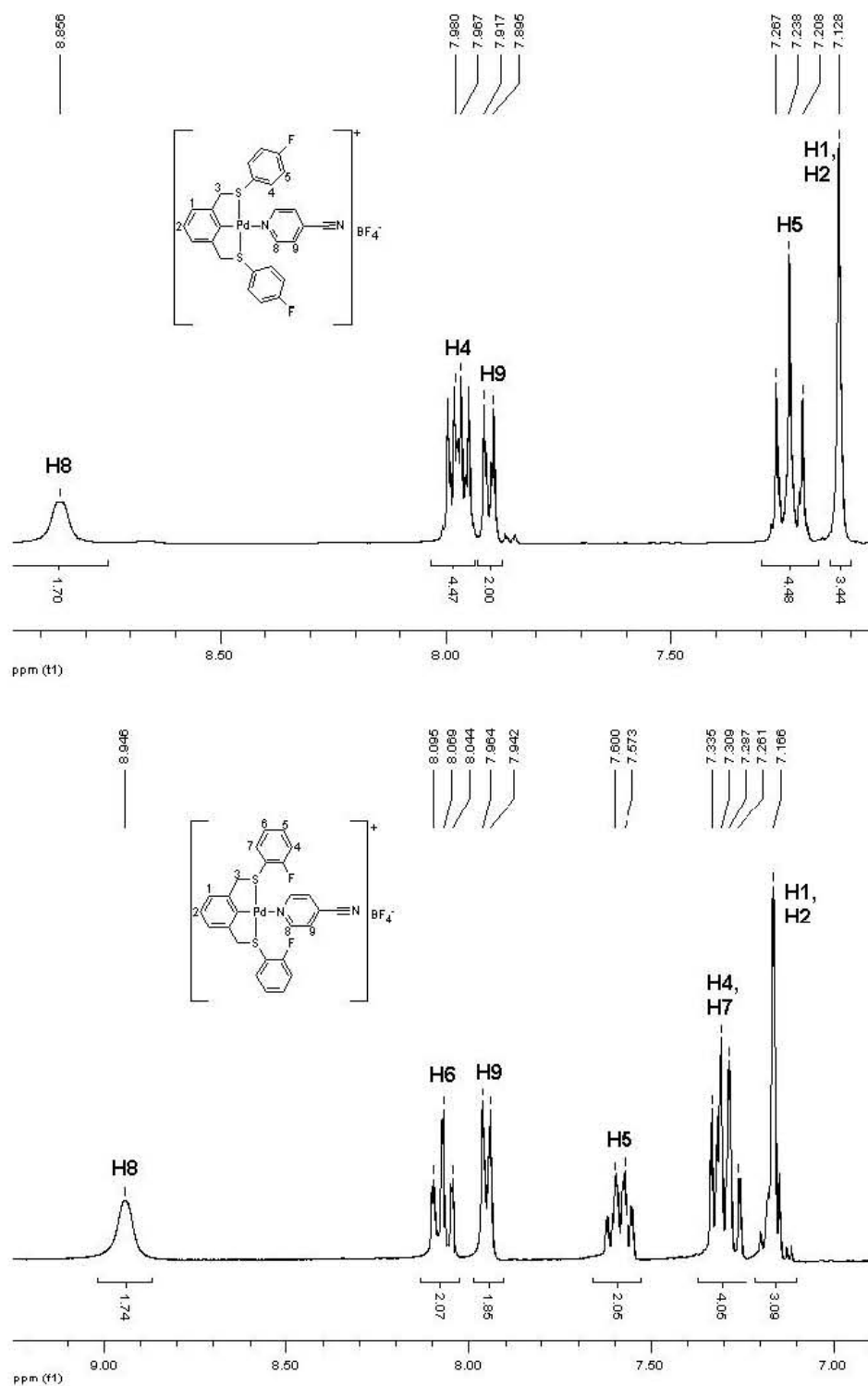
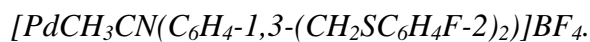
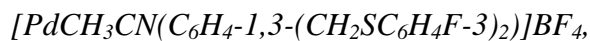
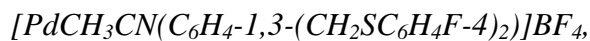


Figura 4.18 Espectros de RMN ^1H para los compuestos 4 y 6.

4.4 Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C

4.4.1 Compuestos 1, 2, 3:



Los espectros de RMN ^{13}C de los compuestos 1, 2 y 3 están formados por una señal, alrededor de 5 ppm, correspondiente al carbono del ligante acetonitrilo, una señal alrededor de 50 ppm, que corresponde al carbono de los grupos metileno del ligante pinza, y un grupo de señales de los carbonos que forman parte de los anillos aromáticos, entre 120 y 170 ppm, aproximadamente.

En la figura 4.19 se muestra, como ejemplo, el espectro HETCOR ^1H - ^{13}C del compuesto 2, en el que se observan las señales mencionadas, y su relación con las señales del espectro de RMN ^1H .

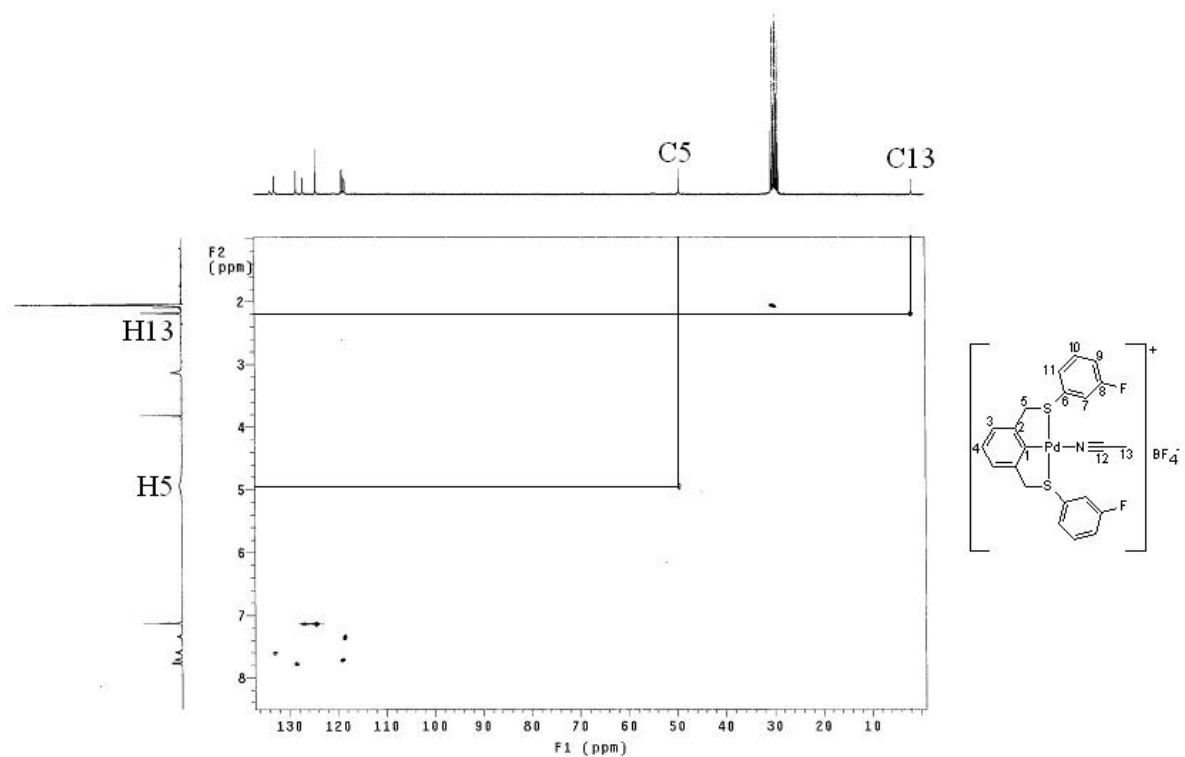


Figura 4.19 Espectro HETCOR del compuesto 2.

Todas las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos fueron asignadas.

En los anillos fluorados, los átomos de carbono presentan acoplamiento con el átomo de flúor y su constante depende del número de enlaces entre ambos, por lo que la asignación de cada carbono se llevó a cabo midiendo la constante de acoplamiento (tabla 4.4). Para asignar las señales correspondientes a los átomos del anillo central, se calculó el desplazamiento de cada una (figura 4.20). La asignación de señales se confirmó con el espectro de dos dimensiones HETCOR ^1H - ^{13}C .

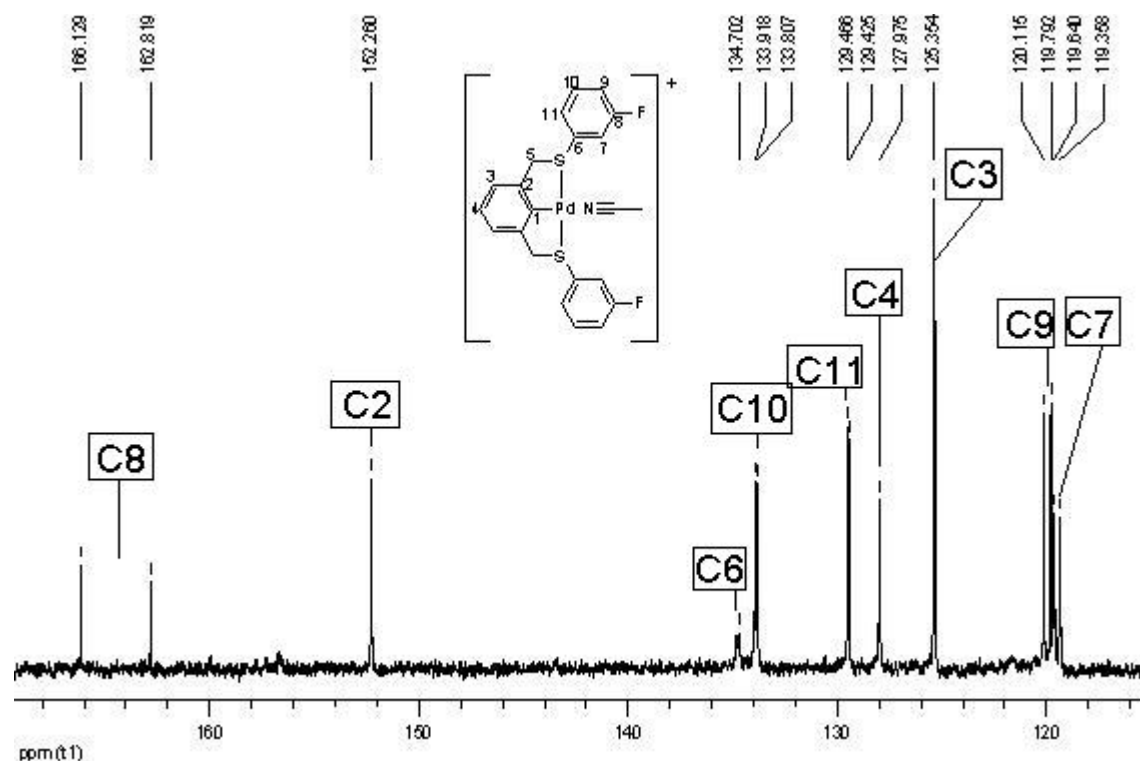


Figura 4.20 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2, en la zona de señales correspondientes a carbonos de anillos aromáticos.

La señal de C1 no se logra observar debido a que se trata de un carbono cuaternario y, a diferencia de C6 y C8, dicho átomo de carbono está enlazado al paladio, lo que provoca un tiempo de relajación aun mayor para este núcleo.

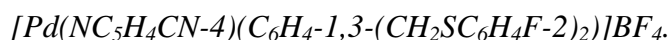
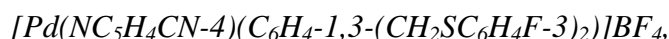
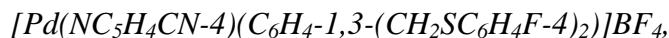
En la tabla 4.4 se reportan las constantes de acoplamiento entre los núcleos de carbono de los anillos fluorados y el átomo de flúor, para el compuesto 2 (las constantes de acoplamiento para los compuestos 1 y 3 se reportan en datos espectroscópicos, capítulo 6). En la tabla también se muestran los valores de dichas constantes informados en la literatura¹⁰.

Tabla 4.4 Constantes de acoplamiento C-F del compuesto 8

Señal	J	J reportada en la literatura ⁷
118.60 ppm (C7)	${}^2J_{C,F} = 21.18$ Hz	${}^2J_{C,F} = 21.0$ Hz
119.05 ppm (C9)	${}^2J_{C,F} = 24.19$ Hz	${}^2J_{C,F} = 21.0$ Hz
128.55 ppm (C11)	${}^4J_{C,F} = 3.01$ Hz	${}^4J_{C,F} = 3.2$ Hz
132.96 ppm (C10)	${}^3J_{C,F} = 8.29$ Hz	${}^3J_{C,F} = 7.8$ Hz
163.58 ppm (C8)	$J_{C,F} = 249.67$ Hz	245.1 Hz

Como se observa en la tabla 4.4, prácticamente no hay variación entre las constantes de acoplamiento obtenidas experimentalmente y las reportadas en la literatura.

4.4.2 Compuestos 4, 5, 6:



Una vez que se lleva a cabo la reacción de sustitución del acetonitrilo por la 4-cianopiridina, los espectros de RMN ¹³C de los compuestos 4, 5 y 6 muestran las mismas señales, con un desplazamiento químico similar, y se observa la presencia de cuatro nuevas señales, correspondientes a los tres átomos de carbono aromáticos y uno más, alifático, del nuevo ligante.

¹⁰ Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, 3rd Edition, Germany, 2000, pag. 113.

Al comparar el espectro de la 4-cianopiridina libre con las señales que corresponden a los carbonos de dicho ligante en los compuestos ciclopaladados, se observa un desplazamiento de dichas señales, aunque ninguna de éstas muestra un desplazamiento significativo que proporcione información acerca de cuál de los nitrógenos del ligante se coordina al paladio.

La figura 4.21 muestra el espectro de la 4-cianopiridina libre, mientras que la figura 4.22 muestra el espectro del compuesto 5, donde se observan las cuatro señales de la 4-cianopiridina. Las constantes de acoplamiento de dicho espectro son prácticamente iguales que las constantes del espectro correspondiente al compuesto 2, y están reportadas en los datos espectroscópicos, capítulo 6.

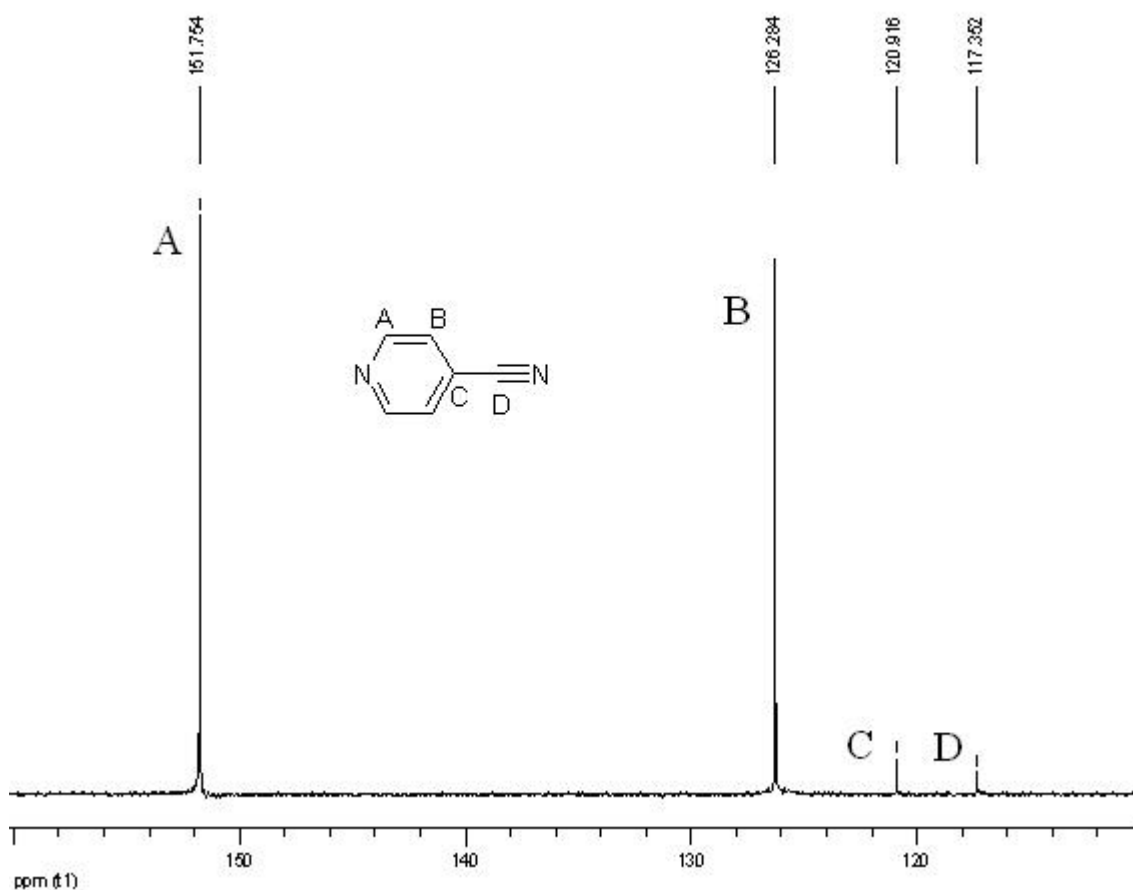
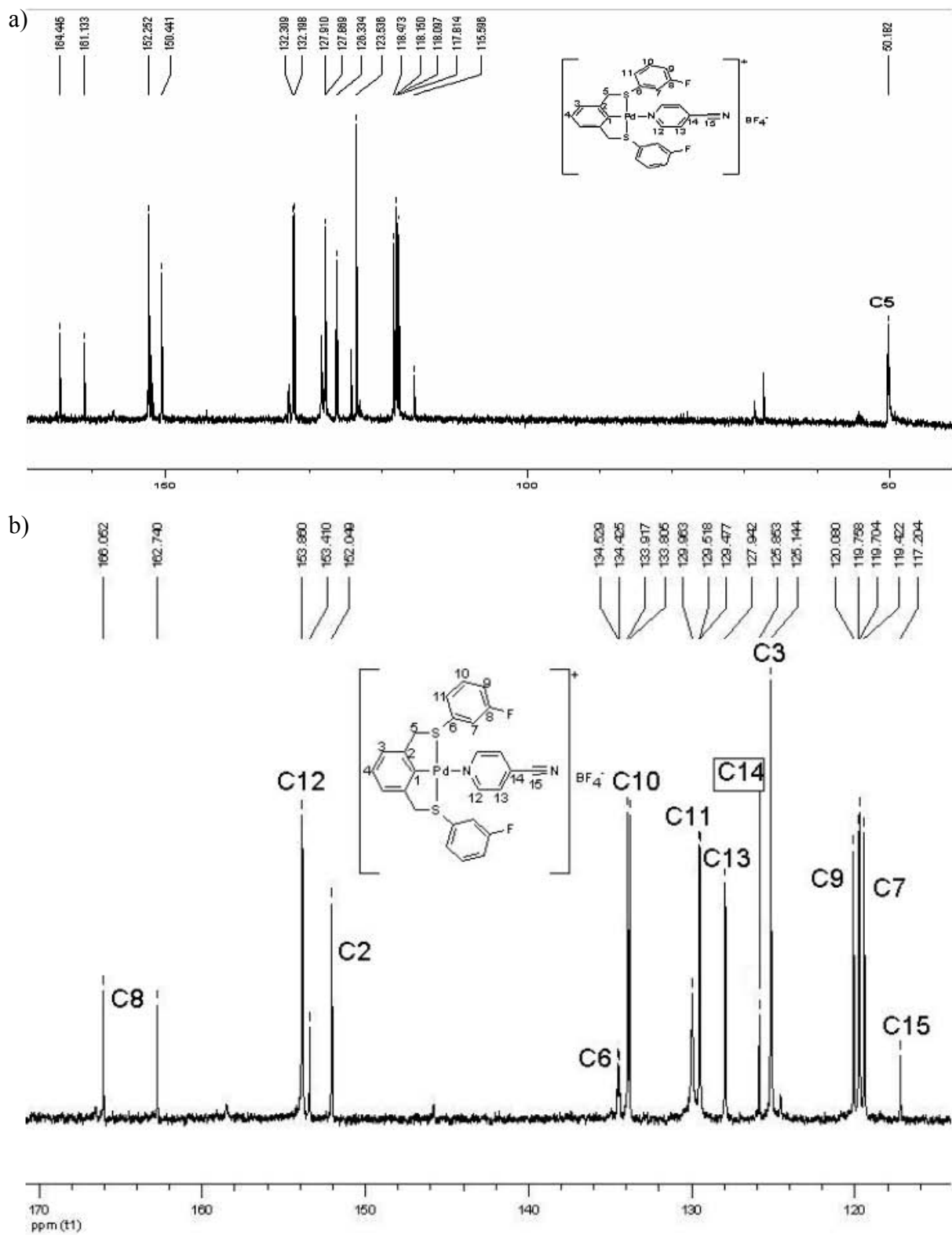
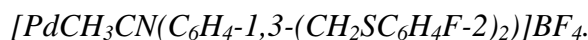
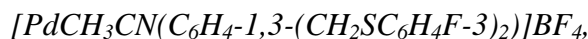
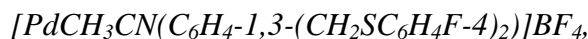


Figura 4.21. Espectro de RMN ^{13}C de la 4-cianopiridina.



4.5 Resonancia Magnética Nuclear ^{19}F

4.5.1 Compuestos 1, 2, 3:



En los espectros de RMN de ^{19}F de los tres compuestos estudiados, se observan dos señales: una correspondiente a los átomos de flúor de los ligantes pinza, y otra que corresponde al contra ión tetrafluoroborato. La relación en las integrales de las dos señales es 2:4, como se espera dada la formulación propuesta.

En cuanto a la señal correspondiente a los átomos de flúor del ligante pinza, un aspecto importante es que, debido a las configuraciones *syn-anti* que presenta la molécula, como resultado del proceso de interconversión de configuración en los átomos de azufre en estos compuestos, las señales correspondientes a los átomos de flúor aparecen como señales anchas inmersas en el proceso dinámico de interconversión *syn* \leftrightarrow *anti* (figura 4.23 a, Apéndice A-figura A21).

Dado que en el caso del compuesto con átomos de flúor en posición meta las señales observadas son simétricas (figura 4.23 b), es probable que dicho compuesto se encuentre por encima de la temperatura en la que se tiene una señal ancha, conocida como temperatura de coalescencia, y que el fenómeno observado sea el promedio de las 2 señales iniciales de cada uno de los isómeros *syn* y *anti*, cuya población inicial no tiene que ser idéntica.

Para procesos de inversión del azufre similares a los encontrados en este trabajo y para los que se han determinado las temperaturas de coalescencia^{11, 12}, no parece existir ninguna correlación entre la posición de los átomos de flúor y la temperatura de coalescencia.

¹¹ Cervantes, R., Duran, U., Berèns, S., Torrens, H., *J. Mex. Chem. Soc.* **en prensa.**

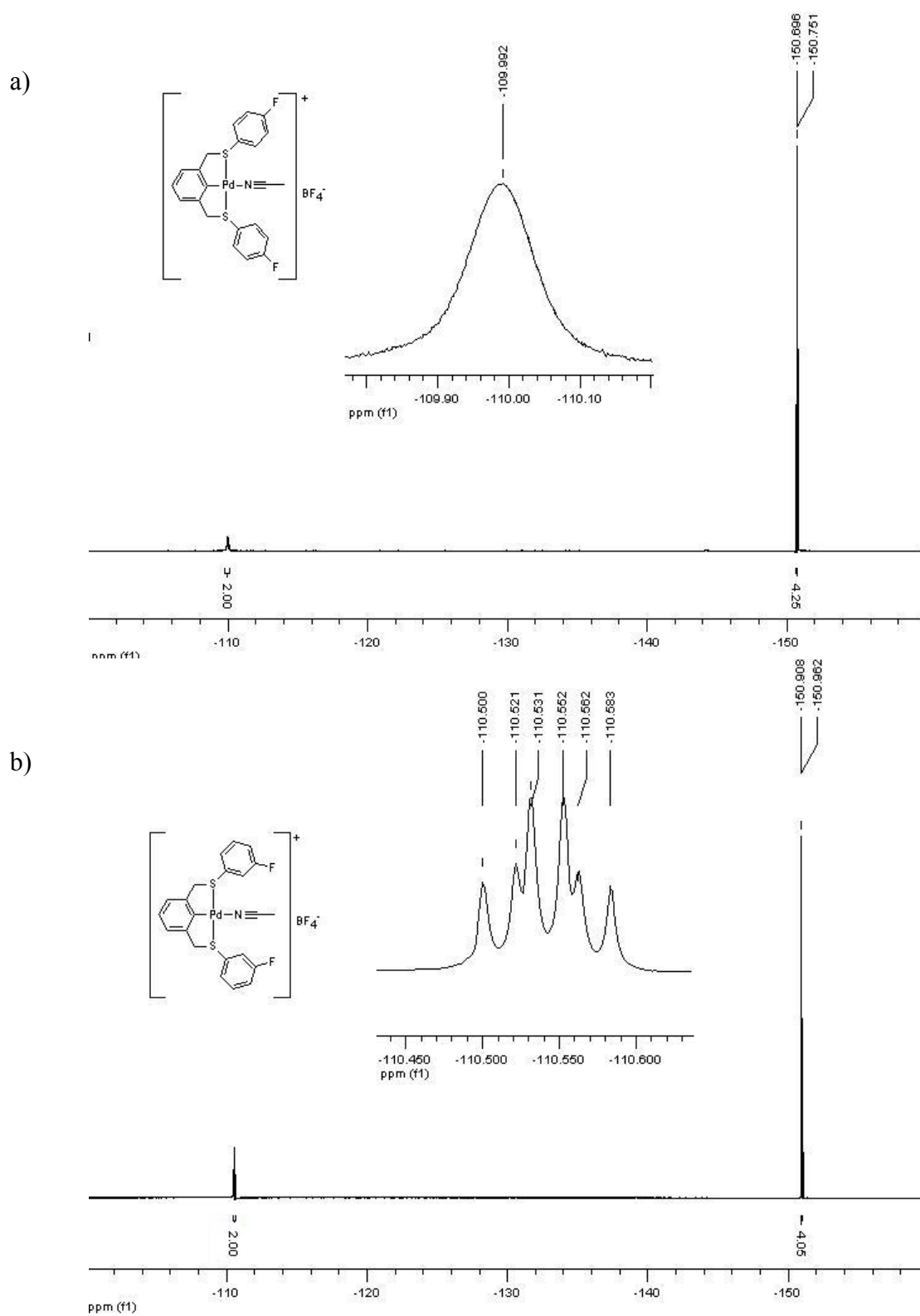
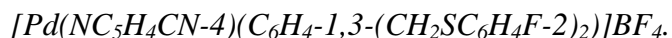
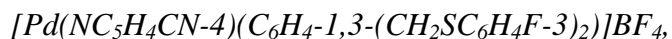
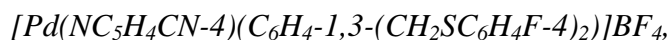


Figura 4.23 a) Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 1, b) Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 2.

En cuanto a la señal correspondiente a tetrafluoroborato, se tiene, en todos los espectros de este trabajo, dos señales finas, debido a que el desplazamiento químico de la señal de ^{19}F varía si se encuentra enlazado a ^{10}B o ^{11}B ¹³.

4.5.2 Compuestos 4, 5, 6:

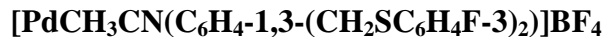


Una vez que se lleva a cabo la reacción de sustitución del ligante acetonitrilo por 4-cianopiridina, no se observan cambios significativos en el desplazamiento químico de las señales de los espectros de RMN ^{19}F ya que, al parecer, dicha sustitución no tiene efecto sobre los átomos de flúor.

En el caso de todos los compuestos, las señales de dichos átomos en los espectros aparecen como una señal ancha, debido al fenómeno de interconversión conformacional. Estos espectros se muestran en el apéndice A, figuras A22, A23 y A24.

¹³ Gillespie, R., Hartman, J., *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 2712.

4.6 Difracción de rayos X del compuesto 8:



Fue posible obtener el patrón de difracción de rayos X en un monocristal del compuesto $[\text{PdCH}_3\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2)]\text{BF}_4$, 8. La formación de dicho monocristal se llevó a cabo en cloroformo, disolviendo el compuesto en caliente y dejando evaporar el disolvente lentamente a temperatura ambiente.

Las dimensiones de la celda unitaria pueden corresponder a un sistema cristalino trigonal, o a un sistema hexagonal¹⁴. Dichas dimensiones se reportan en la tabla 4.5, mientras que en la figura 4.24 se muestra la estructura cristalina del compuesto. En las tablas 4.6 y 4.7 se reportan, respectivamente, algunos ángulos y distancias representativos de la estructura cristalina.

Tabla 4.5 Dimensiones de la celda unitaria.

Dimensiones de la celda unitaria	
a	36.795 Å
b	36.795 Å
c	10.447 Å
α	90 °
β	90 °
γ	120 °

¹⁴ Huheey, J., Keiter, E., Keiter, R., *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad*, Oxford University Press, 4ª edición, México, D.F., 2003, p. 80.

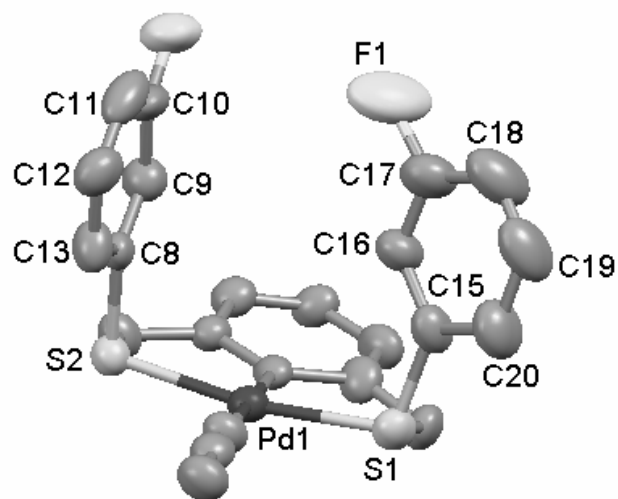
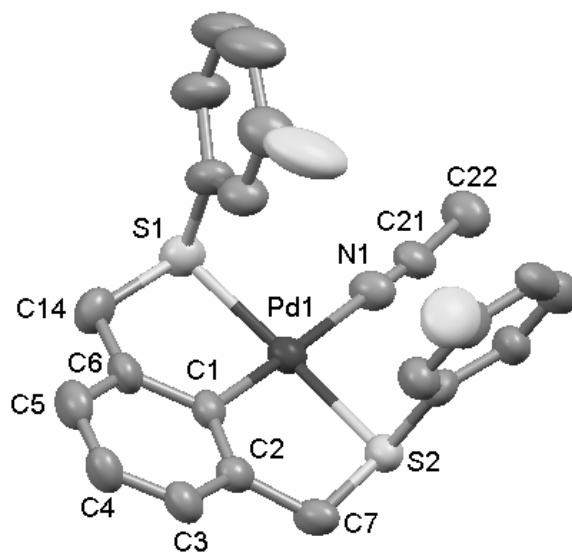


Figura 4.24 Estructura cristalina del compuesto ocho.

La estructura cristalina nos muestra que los anillos fluorados se encuentran en posición *syn* con respecto al plano del anillo aromático central y los planos de los anillos aromáticos fluorados no son paralelos.

Tabla 4.6 Algunos ángulos de la estructura cristalina.

C1	Pd1	N1	176.9(6)
C1	Pd1	S1	86.2(5)
N1	Pd1	S1	92.8(4)
C1	Pd1	S2	84.9(5)
N1	Pd1	S2	95.6(4)
S1	Pd1	S2	168.42(17)
C15	S1	C14	103.0(10)
C15	S1	Pd1	102.1(7)
C14	S1	Pd1	99.3(6)
C8	S2	C7	103.9(9)
C8	S2	Pd1	98.9(5)
C7	S2	Pd1	100.1(7)
C21	N1	Pd1	176.2(15)
C2	C1	Pd1	121.7(11)
C6	C1	Pd1	118.4(12)
C2	C7	S2	111.6(11)
C13	C8	S2	115.0(14)
N1	C21	C22	176(2)

Los ángulos nos indican que el compuesto de coordinación tiene una geometría cuadrada distorsionada alrededor del centro metálico (C1-Pd1-N1 176.9(6), C1-Pd1-S1 86.2(5), N1-Pd1-S2 95.6(4), S1-Pd1-S2 168.42(17), distorsión debida a la formación de los paladacillos; mientras que la geometría alrededor del azufre es tetraédrica distorsionada (C14-S1-Pd1 99.3(6), C15-S1-Pd1 102.1(7), C7-S2-Pd1 100.1(7), C8-S2-Pd1 98.9(5)).

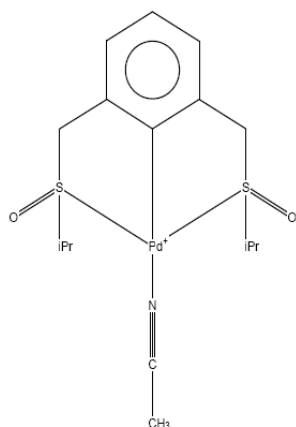
Tabla 4.7 Algunas distancias de la estructura cristalina.

Pd1-C1	1.971(14)
Pd1-N1	2.128(15)
Pd1-S1	2.306(5)
Pd1-S2	2.319(4)
S1-C15	1.77(2)
S1-C14	1.83(2)
S2-C8	1.794(16)
S2-C7	1.816(16)
N1-C21	1.10(2)

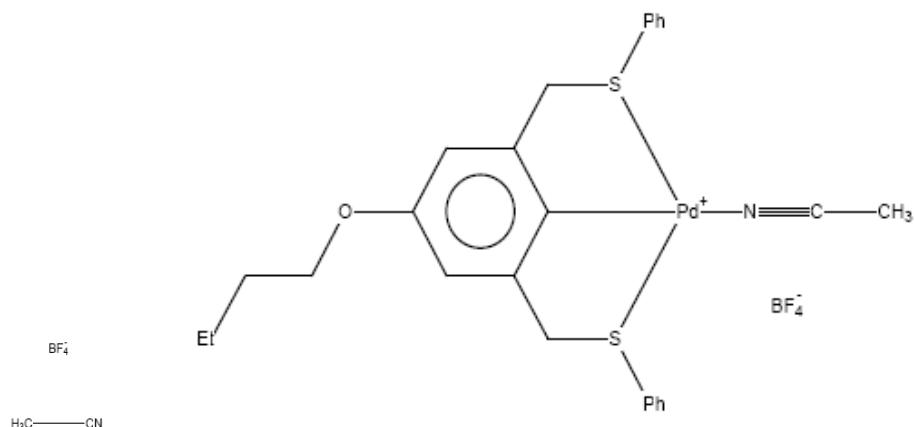
Las distancias de enlace y los ángulos alrededor del paladio son muy similares a las observadas en estructuras de compuestos pinza SCS, que también contienen acetonitrilo en la cuarta posición de coordinación.

Las tablas 4.8 y 4.9 muestran distancias y ángulos, respectivamente, entre la estructura reportada en este trabajo y la de los siguientes compuestos que ya han sido reportados:

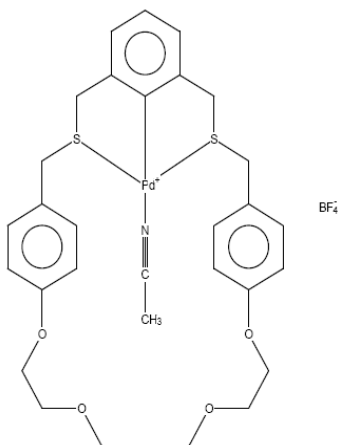
Estructura 1¹⁵



Estructura 2¹⁶



Estructura 3¹⁷



¹⁵ Evans, D., Huang, M., Seganish, W., Fetting, J., Williams, T., *Organometallics* **2002**, 21, 893

¹⁶ van Manen, H., Nakashima, K., Shinkai, S., Kooijman, H., Spek, A., van Veggel, F., Reinhoudt, D., *Eur.J.Inorg.Chem.* **2000**, 2533

¹⁷ Kickham, J., Loeb, S., Murphy, S., (1997) *Chem.-Eur.J.* **1997**, 3, 1203.

Tabla 4.8 Distancias (Å) en estructuras reportadas comparadas con la del compuesto 8.

Estructura	Pd-N	N-C	C-Pd	Pd-S
1	2.107	1.122	1.99	2.274
2	2.11	1.121	1.975	2.299
3	2.131	1.120	1.987	2.311
Estructura reportada en esta tesis	2.128	1.102	1.971	2.306

Tabla 4.9 Ángulos en estructuras reportadas comparados con los del compuesto 8.

Estructura	C1-Pd-N1	C1-Pd-S1	C14-S1-Pd
1	177.55	82.66	101.02
2	176.26	95.04	100.38
3	175.65	83.40	99.84
Estructura reportada en esta tesis	176.9	86.2	99.3

También es posible comparar la distancia C1-Pd con la de estructuras reportadas en las que la cuarta posición de coordinación es ocupada por un ligante distinto al acetonitrilo, para observar la influencia del ligante *trans* sobre dicha distancia.

Se tiene reporte de un compuesto análogo al reportado en este trabajo, en el que la cuarta posición de coordinación es ocupada por el ligante cloruro¹, donde la distancia C1-Pd es de 1.968 Å, en comparación con 1.971 Å, que es la distancia del compuesto reportado en esta tesis. Para el compuesto $[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{S iPr)}_2)]^{18}$, dicha distancia es de 1.983 Å; y para el compuesto $[\text{PdH}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{StBu)}_2)]\text{PF}_6$, la distancia C1-Pd es de 2.184 Å¹⁹

No parece haber una relación directa entre la distancia C1-Pd y el ligante *trans* al C1, sin embargo, la diferencia en las distancias C1-Pd en estos compuestos no es muy significativa.

¹⁸ Bacsa, J., Moutloali, R., Darkwa, J., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, 58, m109

¹⁹ Nakai, H., Ogo, S., Watanabe, Y., *Organometallics* **2002**, 21, 1674.

Interacción Pd-Pd

Otro punto importante es que la estructura cristalina muestra una interacción Pd-Pd, entre dos moléculas, en la que se tiene una distancia de enlace Pd-Pd de 3.211 Å. (figura 4.25).

Dado que el radio de van der Waals del paladio es 160 pm²⁰, la distancia de van der Waals Pd-Pd calculada sería de 320 pm; por lo que la distancia experimental queda en el límite y, por tanto, se puede definir como enlace o como interacción.

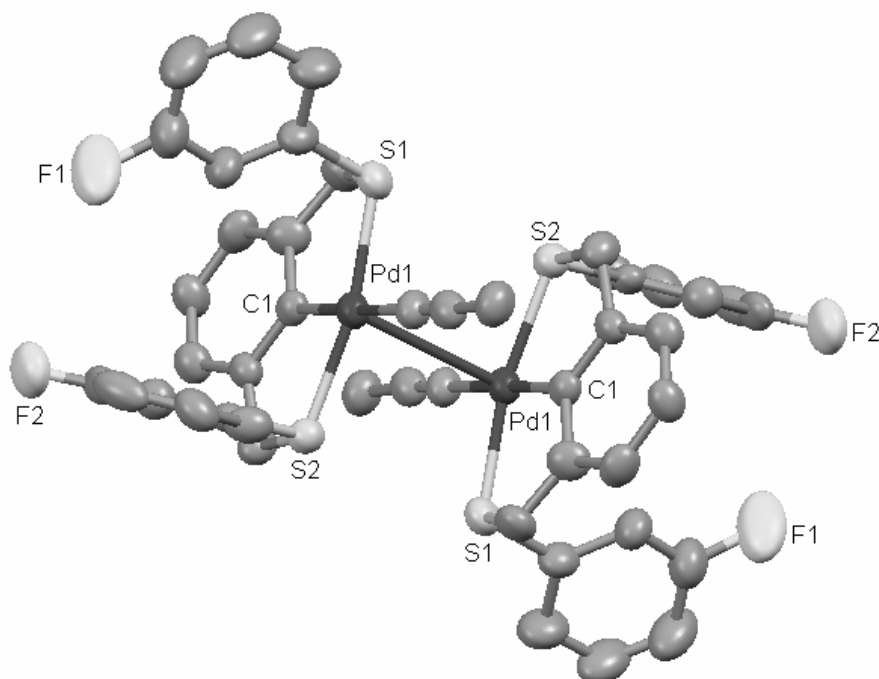


Figura 4.25 Interacción Pd-Pd entre dos moléculas formando un dímero.

En la tabla 4.10 se reportan los ángulos formados por la interacción Pd-Pd y los átomos que se coordinan a dicho metal.

²⁰ Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.

Tabla 4.10 Ángulos formados por la interacción Pd-Pd.

C1	Pd1	Pd1	95.0(4)
N1	Pd1	Pd1	88.1(4)
S1	Pd1	Pd1	101.33(14)
S2	Pd1	Pd1	86.86(12)

Se tiene reporte de diversos compuestos en los que existe interacción Pd-Pd con distancias muy similares a la reportada en este trabajo^{21, 22, 23, 24, 25}. En específico, existe el informe de un compuesto pinza SNS de Pd^{II}, en el que se reporta una interacción Pd-Pd con una distancia de 3.278 Å (figura 4.26)²⁶.

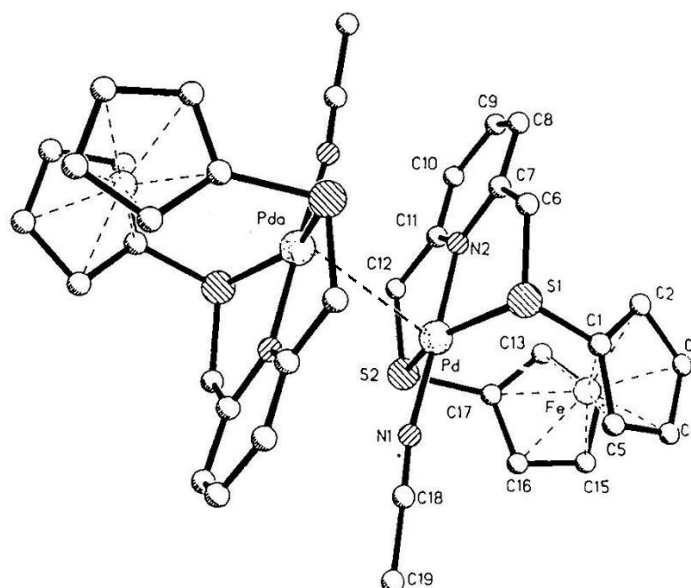


Figura 4.26 Estructura reportada de un compuesto pinza con interacción Pd-Pd.

²¹ Talismanova, M., Fomina, I., Sidorov, A., Aleksandrov, G., Berberova, N., Okhlobystin, A., Shinkar, E., Golovaneva, I., Eremenko, I., Moiseev, I., *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 2701.

²² Neve, F., Longeri, M., Ghedini, M., Crispini, A., *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 205, 15.

²³ Navarro, J., Romero, A., Salas, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 6, 1001.

²⁴ Samochocka, K., Fokt, I., Anulewicz-Ostrowska, R., Przewłoka, T., Mazurek, A., Fuks, L., Lewandowski, W., Kozerski, L., Bocian, W., Bednarek, E., Lewandowska, H., Sitkowski J., Priebe, W., *Dalton Trans.* **2003**, 11, 2177.

²⁵ Frey, G., Reisinger, C., Herdtweck, E., Herrmann, W., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3193.

²⁶ Sato, M., Asano, H., Akabori, S., *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 105.

En el compuesto anterior, la esfera de coordinación alrededor del átomo de Pd es un cuadrado ligeramente distorsionado con dos átomos de S y dos átomos de N en posiciones *trans* (Pd-S 2.280 Å, 2.320(4), Pd-N 1.91, 2.00(1) Å). La geometría cuadrada se distorsiona ligeramente debido a una torsión a lo largo del plano N(1)-N(2), de tal forma que el ángulo S-Pd-S es de 153.3(2)°. Dicho ángulo, en el compuesto reportado en este trabajo, es de 168.42(17)°.

4.7 Análisis global

El análisis conjunto de todas las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados, muestra que fue posible la obtención de las estructuras propuestas.

Los espectros de RMN ^1H , proporcionan información relevante sobre la presencia de los paladacilos en el caso de todos los compuestos. En estos espectros se observa que las señales que corresponden a los grupos metileno del ligante pinza, se presentan como una señal ancha, lo cual permite proponer que el compuesto ciclopaladado se encuentra en un proceso dinámico de interconversión entre las conformaciones *syn* y *anti* que presenta la molécula. Este efecto también se observa en los espectros de los compuestos que tienen coordinado el ligante 4-cianopiridina, en los que la señal que corresponde a los protones más cercanos al nitrógeno de la piridina se presenta como una señal ancha al verse éstos afectados por el proceso dinámico de interconversión.

En los espectros de ^{19}F , el hecho de que la señal que corresponde a los átomos de flúor se presente como una señal ancha, también proporciona información que nos permite afirmar que el azufre se encuentra coordinado al metal y ha entrado en un proceso dinámico de inversión conformacional.

El análisis espectroscópico de infrarrojo proporcionó información relevante sobre la coordinación del acetonitrilo al paladio, ya que la banda de vibración C-N en dicho ligante se presenta en el espectro de los compuestos ciclopaladados recorrida aproximadamente $50 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ hacia mayor energía con respecto a la señal en el espectro del ligante libre, hecho que permite proponer un fortalecimiento del enlace N-C cuando el acetonitrilo se encuentra coordinado al metal, por las razones explicadas en el análisis de dichos espectros. En cuanto a la reacción de sustitución del acetonitrilo por 4-cianopiridina, los espectros de infrarrojo muestran nuevamente la señal de vibración C-N, correspondiente al grupo nitrilo del nuevo ligante, pero sin ningún corrimiento significativo con respecto al ligante libre, lo

que confirma que la coordinación de dicho ligante no se lleva a cabo a través de dicho nitrógeno.

En cuanto a la RMN ^{13}C , no fue posible obtener información relevante sobre la coordinación del acetonitrilo al metal ni de la sustitución de dicho ligante por 4-cianopiridina. Sin embargo, se pudo confirmar la formación de los compuestos reportados en este trabajo mediante la asignación de señales y los valores de las constantes de acoplamiento C-F.

5. Conclusiones

Se sintetizó un grupo de compuestos catiónicos ciclopaladados con ligantes fluoroazufrados tipo pinza, estables al aire, que contienen acetonitrilo ocupando la cuarta posición de coordinación. A partir de estos compuestos se obtuvieron tres compuestos, en los que la cuarta posición de coordinación fue ocupada por 4-cianopiridina, el cual es un ligante con dos posibles centros de coordinación. Dichos compuestos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas que permiten concluir que la obtención de las estructuras propuestas fue exitosa.

- La espectroscopia de IR proporcionó información relevante sobre la coordinación del acetonitrilo al metal debido al desplazamiento que presenta la banda de vibración C-N con respecto al espectro del acetonitrilo libre.
- También es posible concluir que el acetonitrilo fue un ligante ideal en este trabajo, ya que es un ligante lábil que puede ser sustituido fácilmente por otro ligante nitrogenado, pero también es lo suficientemente estable como para poder aislar y caracterizar los tres compuestos que dieron lugar a los complejos con 4-cianopiridina.
- La difracción de rayos X de uno de los cationes ciclopaladados muestra que la geometría alrededor del átomo de paladio es cuadrada distorsionada, y que esta geometría es estabilizada por el ligante pinza, lo cual confirma la estabilidad que estos ligantes confieren a los compuestos sintetizados y al enlace organometálico que éstos contienen.
- La reacción de sustitución del ligante acetonitrilo por 4-cianopiridina se logró exitosamente en los tres compuestos de coordinación. El análisis espectroscópico de estos nuevos compuestos permite concluir que dicho ligante se coordinó al paladio a través del nitrógeno de la piridina ya que éste, en general, tiene mayor fuerza coordinante que el grupo acetonitrilo enlazado a un grupo orgánico.

6. Parte experimental

6.1 Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos (Aldrich) y disolventes (J. T. Baker) utilizados en este trabajo son comerciales y fueron usados sin previa purificación.

Reactivos y disolventes

Acetato de plomo

2-fluorotiofenol

3-fluorotiofenol

4-fluorotiofenol

α,α' -dibromo-m-xileno

Cloruro de paladio (II)

Tetrafluoroborato de plata

4-cianopiridina

Acetonitrilo

Acetona

Acetato de etilo

Hexano

Cloroformo

Tetrahidrofurano

Instrumentación

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 1605 con Transformada de Fourier, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando pastillas de KBr.

Para la espectrometría de masas se utilizó un aparato Jeol modelo SX-102 A.

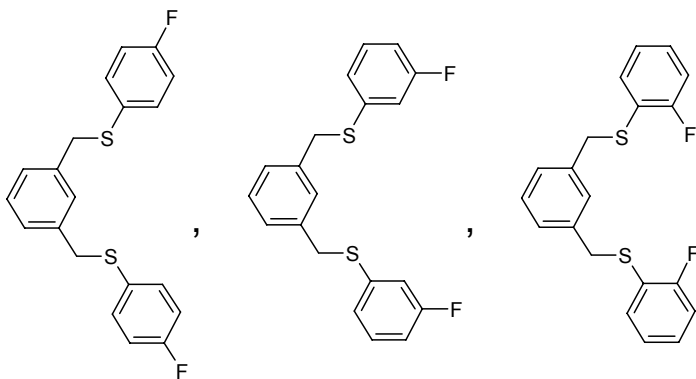
Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron a temperatura ambiente en espectrómetros VARIAN modelo Unity Inova (300 y 400 MHz).

Los datos correspondientes al análisis elemental se obtuvieron de un analizador Fissons Instruments modelo EA-1108.

La difracción de rayos X se llevó a cabo a temperatura ambiente, usando un difractómetro Siemens P4 y los efectos de absorción fueron corregidos en la base de ψ -scans, usando procedimientos estándar¹. La estructura fue resuelta por métodos directos usando SHELXS97² y el refinamiento por mínimos cuadrados basado en F^2 se realizó por el método de matrices completas de SHELXL97-2. Todos los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópico, sin restricciones ni limitaciones geométricas. Los átomos de hidrógeno se colocaron en las posiciones ideales (distancias restringidas: C-H = 0.93 Å para CH aromáticos y 0.97 Å para metilenos. Los parámetros de desplazamientos isotrópico se fijaron a $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}$

Materias primas

- Ligantes pinza³



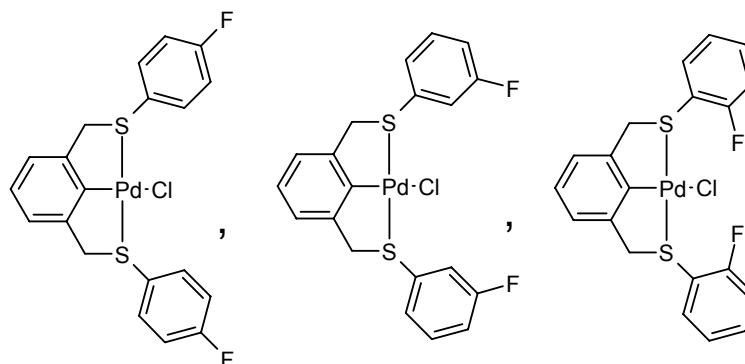
¹ Sheldrick, G. M. SHELXS97 and SHELXL97. *Programs for Solution and Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

² Siemens, XSCANS. Version 2.21. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1996.

³ Cervantes, R., Castillejos, S., Loeb, S., Ortiz-Frade, L., Tiburcio, J., Torrens, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5, 1076.

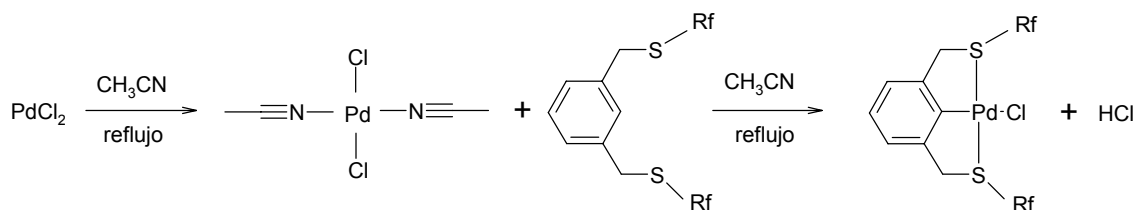
- Compuestos ciclopaladados Pd-Cl:

Existe reporte de los complejos ciclopaladados Pd-Cl, precursores de los compuestos catiónicos Pd-NCCH₃. En este trabajo se probó otra ruta sintética, que se describirá posteriormente en este capítulo (sección 6.2). Sin embargo, los rendimientos fueron inferiores a los reportados³.



6.2 Síntesis de los complejos ciclopaladados

Partiendo de PdCl₂, se forma el complejo [PdCl₂(CH₃CN)₂], el cual se hace reaccionar con el ligante pinza para llevar a cabo la reacción de ciclometalación directa:



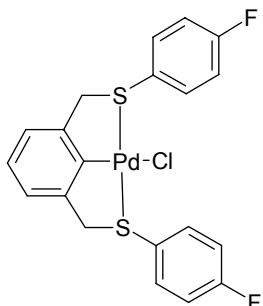
En un matraz de bola de 50 mL, se agregan 0.2473 g (1.3948 mmol) de cloruro de paladio y aproximadamente 50 mL de acetonitrilo; se pone a reflujo durante 1 hora, obteniéndose una disolución color naranja.

A la disolución resultante se le agregan 0.5 g (1.3948 mmol) del ligante pinza y la disolución torna a color rojo; se deja a reflujo durante 24 horas, después de las cuales la disolución cambia a color amarillo.

Los tres compuestos se purifican mediante cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de Hexano-Acetato de etilo 1:1.

Materia prima para compuesto 1

[PdCl(C₆H₄-1,3-(CH₂SC₆H₄F-4)₂)]



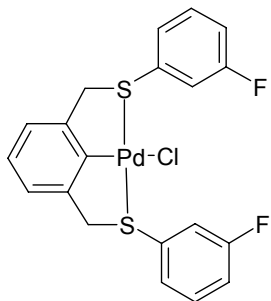
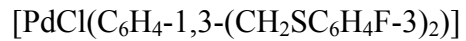
Sólido amarillo cristalino

Punto de fusión: 198-200 °C

Cantidad obtenida: 0.3004 g

Rendimiento: 43.13 %

Materia prima para compuesto 2



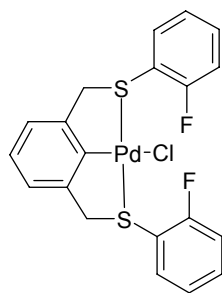
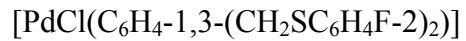
Sólido amarillo cristalino

Punto de fusión: 164-166 °C

Cantidad obtenida: 0.3752 g

Rendimiento: 53.86 %

Materia prima para compuesto 3



Sólido amarillo cristalino

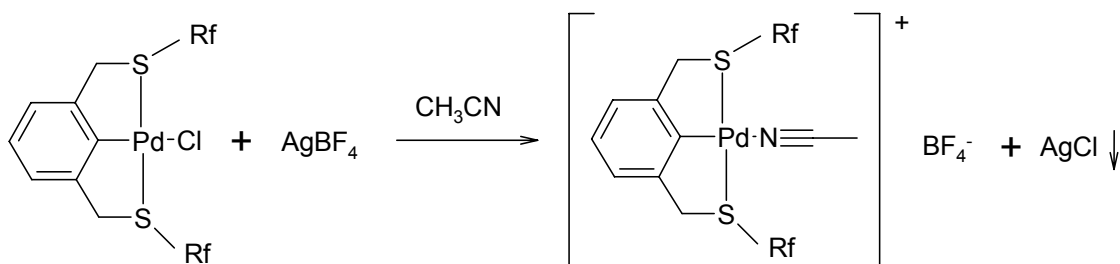
Punto de fusión: 186-188 °C

Cantidad obtenida: 0.1895 g

Rendimiento: 27.20 %

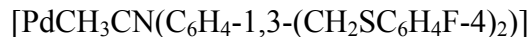
6.3 Sustitución del ligante cloruro por acetonitrilo

Se lleva a cabo la sustitución del ligante cloruro por acetonitrilo precipitando los iones cloruro con Ag(I).

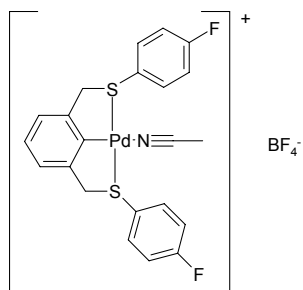


En un matraz de bola de 50 mL, se agregan el compuesto ciclopaladado y aproximadamente 50 mL de acetonitrilo, formándose una disolución amarilla; posteriormente se agrega 1 equivalente de tetrafluoroborato de plata. Inmediatamente se forma un precipitado blanco y la disolución toma un color amarillo claro. Se deja a reflujo durante 1 hora y posteriormente se filtra el precipitado a través de celita y se desecha en residuos de plata. El compuesto queda disuelto en el acetonitrilo.

Compuesto 1



Se hacen reaccionar 0.3004 g (0.6016 mmol) del compuesto ciclopaladado con 0.1171 g (0.6016 mmol) de AgBF_4 . Una vez filtrado el cloruro de plata, a la disolución se le evapora el disolvente en el rotavapor, quedando una sustancia tipo cera color amarillo alrededor del matraz, se agrega acetato de etilo para solidificar y se calienta para disolver impurezas ya que el compuesto es poco soluble en dicho disolvente.



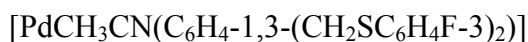
Sólido color crema

Punto de fusión: descompone a 136-138 °C.

Cantidad obtenida: 0.2881 g

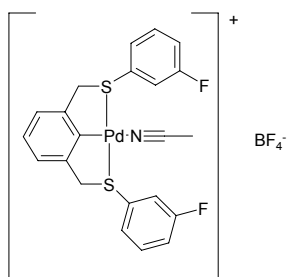
Rendimiento: 80.93 %

Compuesto 2



Se hacen reaccionar 0.3752 g (0.7514 mmol) del compuesto ciclopaladado con 0.1463 g (0.7514 mmol) de AgBF_4 . Una vez que se filtra el cloruro de plata, a la disolución se le evapora todo el disolvente en el rotavapor, quedando una sustancia tipo cera color amarillo fuerte alrededor del matraz; se agrega 1 mL de acetona para disolver las impurezas y solidificar el compuesto, quedando un sólido cristalino color amarillo fuerte.

Para la obtención del monocristal se disuelve el compuesto en cloroformo caliente y se deja evaporar el disolvente lentamente (sin evaporar por completo).



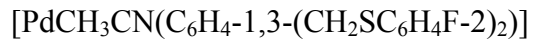
Sólido color amarillo fuerte

Punto de fusión: 131-133 °C.

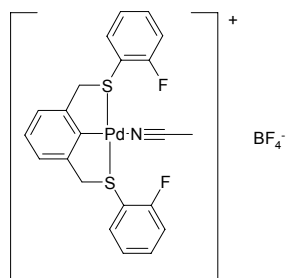
Cantidad obtenida: 0.3416 g

Rendimiento: 76.83 %

Compuesto 3



Se hacen reaccionar 0.1895 g (0.3795 mmol) del compuesto ciclopaladado con 0.0739 g (0.3795 mmol) de AgBF_4 . Una vez filtrado el cloruro de plata, a la disolución se le evapora todo el disolvente en el rotavapor quedando una sustancia tipo cera color amarillo claro alrededor del matraz, la cual solidifica en THF caliente, quedando disueltas las impurezas.



Sólido color crema

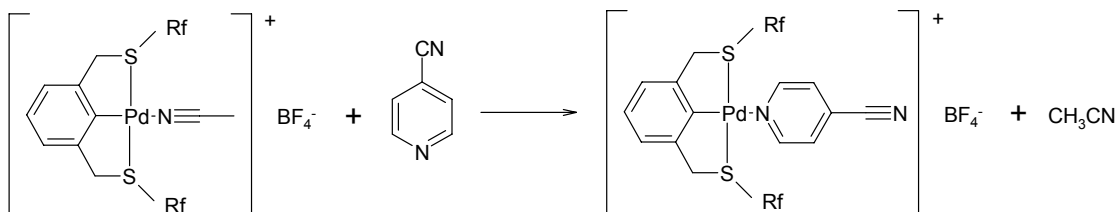
Punto de fusión: descompone a 143-145 °C.

Cantidad obtenida: 0.1139 g

Rendimiento: 50.73 %

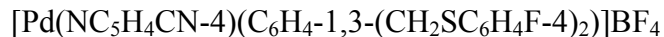
6.4 Sustitución del ligante acetonitrilo por 4-cianopiridina

El acetonitrilo es sustituido por el ligante dinitrogenado 4-cianopiridina mediante la reacción:

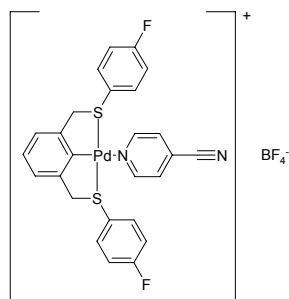


En un matraz de bola de 50 mL, se agregan el compuesto ciclopaladado y aproximadamente 50 mL de THF. Se ponen en agitación, quedando disuelta una pequeña parte del compuesto; el resto queda suspendido. Se agrega 1 equivalente de 4-cianopiridina e instantáneamente se disuelven ambos compuestos. Se deja en agitación y después de 1 hora el producto precipita. Se filtra, se lava con THF y se deja secar. La disolución se refrigera y aproximadamente 30 minutos después se obtiene más producto en forma de precipitado, el cual también es filtrado y lavado con THF.

Compuesto 4



Se hacen reaccionar 0.2626 g (0.4438 mmol) del compuesto 7 con 0.0462 g (0.4438 mmol) de 4-cianopiridina.



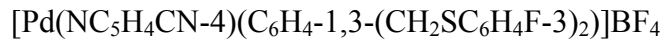
Sólido color amarillo claro (casi blanco)

Punto de fusión: descompone a 161-163 °C

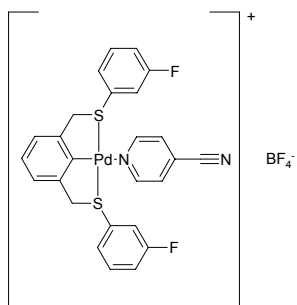
Cantidad obtenida: 0.1621 g

Rendimiento: 55.78 %

Compuesto 5



Se hacen reaccionar 0.1862 g (0.3147 mmol) del compuesto 8 con 0.0328 g (0.3147 mmol) de 4-cianopiridina.



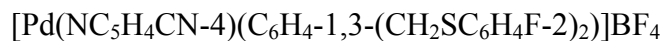
Sólido color amarillo claro (casi blanco)

Punto de fusión: descompone a 188-190 °C.

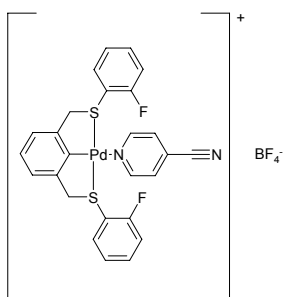
Cantidad obtenida: 0.1269 g

Rendimiento: 61.57 %

Compuesto 6



Se hacen reaccionar 0.1139 g (0.1925 mmol) del compuesto 9 con 0.02 g (0.0.1925 mmol) de 4-cianopiridina.



Sólido color amarillo claro (casi blanco)

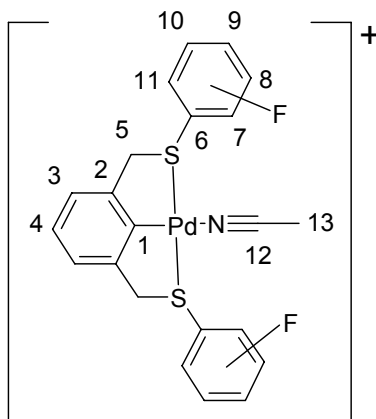
Punto de fusión: 114-116 °C

Cantidad obtenida: 32.86 g

Rendimiento: 61.57 %

6.5 Datos espectroscópicos

Siguiendo el esquema de numeración mostrado a continuación para los compuestos 1-3.



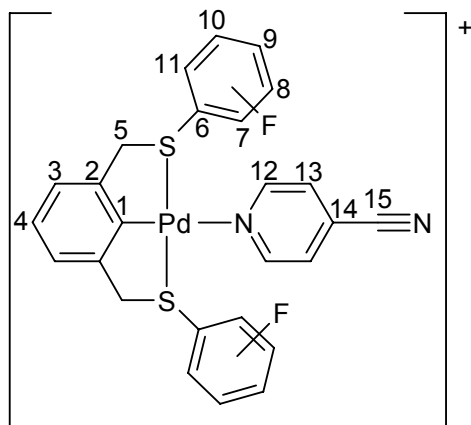
Compuesto 1: IR (KBr): $\nu = 3099, 3074, 2998, 2934, 2322, 2295, 1586, 1493, 1229, 1165, 1053, 834 \text{ cm}^{-1}$. EM-FAB(+): 463 (100), 462(75), 229 (20). RMN ^1H (299.69 MHz, Acetona-d₆): $\delta = 2.20$ (s, 3 H, *H13*), 4.92 (señal ancha, 4 H, *H5*), 7.14 (m, 3 H, *H3, H4*), 7.36 (m, 4 H, *H8, H10*), 8.06 (m, 4 H, *H7, H11*) ppm. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.36 MHz, Acetona-d₆): $\delta = 1.08$ (*C13*), 51.32 (*C5*), 118.60 (d, $C8 \text{ } ^2J_{\text{C,F}} = 22.83 \text{ Hz}$), 124.82 (*C3*), 127.50 (*C4*), 127.90 (d, $C6 \text{ } ^4J_{\text{C,F}} = 2.94 \text{ Hz}$), 135.99 (d, $C7 \text{ } ^3J_{\text{C,F}} = 9.04 \text{ Hz}$), 151.55 (*C2*), 165.38 (d, $C9 \text{ } J_{\text{C,F}} = 250.57 \text{ Hz}$) ppm. RMN ^{19}F (281.96 MHz, Acetona-d₆): $\delta = -146.43$, (dos señales finas, 4 F)-105.59 (señal ancha, 2 F) ppm. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_6\text{NPdS}_2$: C, 44.65 %, H, 3.07 %, N, 2.37 %, S, 10.84 %. Experimental: C, 44.39, H, 3.19, N, 2.08, S, 10.93.

Compuesto 2: IR (KBr) $\nu = 3060, 2984, 2941, 2311, 2284, 1738, 1581, 1474, 1217, 1056, 999, 872 \text{ cm}^{-1}$. EM-FAB(+): 463 (100), 462 (75), 229 (20), RMN ^1H (299.69 MHz, Acetona-d₆): $\delta = 2.20$ (s, 3 H, *H13*), 4.96 (señal ancha, 4 H, *H5*), 7.14 (m, 3 H, *H3, H4*), 7.34 (m, 2 H, *H7*), 7.60 (m, 2 H, *H10*), 7.70 (m, 2 H, *H9*), 7.77 (m, 2H, *H11*) ppm. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.36 MHz, Acetona-d₆): $\delta = 1.07$ (*C13*), 49.63 (*C5*), 118.60 (d, $C7 \text{ } ^2J_{\text{C,F}} = 21.18 \text{ Hz}$), 119.05 (d, $C9 \text{ } ^2J_{\text{C,F}} = 24.19 \text{ Hz}$), 124.48 (*C3*), 127.07 (*C4*), 128.55 (d, $C11 \text{ } ^4J_{\text{C,F}} = 3.01 \text{ Hz}$), 132.96 (d, $C10 \text{ } ^3J_{\text{C,F}} = 8.29 \text{ Hz}$), 151.36 (*C2*), 163.58 (d, $C8 \text{ } J_{\text{C,F}} = 249.67 \text{ Hz}$) ppm. RMN ^{19}F (281.96 MHz, Acetona-d₆) $\delta = -150.962$ (dos señales finas, 4 F), -110.54 (m, 2 F)

ppm. Análisis elemental calculado para $C_{22}H_{18}BF_6NPdS_2$: C, 44.65 %, H, 3.07 %, N, 2.37 %, S, 10.84 %. Experimental: C, 44.79, H, 3.13, N, 1.97, S, 11.00.

Compuesto 3: IR (KBr) $\nu = 2925, 2854, 2359, 1708, 1472, 1225, 1054, 821, 760 \text{ cm}^{-1}$. EM-FAB(+): 463 (100), 462 (75), 229 (15), RMN 1H (299.69 MHz, Acetona-d6): $\delta = 2.13$ (s, 3 H, *H13*), 4.95 (señal ancha, 4 H, *H5*), 7.13 (m, 3 H, *H3, H4*), 7.40 (m, 4 H, *H8, H11*), 7.68 (m, 2 H, *H9*), 8.10 (m, 2 H, *H10*) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75.36 MHz, Acetona-d6): $\delta = 2.45$ (*C13*), 49.98 (*C5*), 118.78 (d, $C8 \text{ } ^2J_{C,F} = 21.63 \text{ Hz}$), 125.43 (*C3*), 127.84 (d, $C11 \text{ } ^3J_{C,F} = 3.69 \text{ Hz}$), 128.05 (*C4*), 135.78 (d, $C9 \text{ } ^3J_{C,F} = 8.44 \text{ Hz}$), 136.37 (d, $C10 \text{ } ^4J_{C,F} = 2.03 \text{ Hz}$), 151.63 (*C2*), 162.54 (d, $C7 \text{ } J_{C,F} = 249.06 \text{ Hz}$) ppm. ^{19}F (281.96 MHz, Acetona-d6) $\delta = -146.94$ (dos señales finas, 4 F), -103.550 (señal ancha, 2 F) ppm. Análisis elemental calculado para $C_{22}H_{18}BF_6NPdS_2$: C, 44.65 %, H, 3.07 %, N, 2.37 %, S, 10.84 %. Experimental: C, 42.99, H, 2.38, N, 0.12, S, 11.50.

Para los compuestos 4-6, se sigue el siguiente esquema de numeración:



Compuesto 4: (KBr) $\nu = 3096, 3053, 2974, 2934, 2238, 1610, 1586, 1490, 1231, 1057, 831 \text{ cm}^{-1}$. EM-FAB(+): 463 (65), 338 (10), 307 (20), 229 (10). RMN 1H (299.69 MHz, Acetona-d6): $\delta = 4.97$ (señal ancha, 4 H, *H5*), 7.13 (m, 3 H, *H3, H4*), 7.24 (m, 4 H, *H8, H10*), 7.97 (m, 6 H, *H7, H11, H13*), 8.85 (m, 2 H, *H12*) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75.36 MHz, Acetona-d6): $\delta = 53.16$ (*C5*), 117.13 (*15*), 119.09 (d, $C8, C10 \text{ } ^2J_{C,F} = 22.76 \text{ Hz}$), 124.59 (*C14*), 125.05 (*C3*), 127.91 (*C4*), 128.15 (d, $C6 \text{ } ^4J_{C,F} = 2.94 \text{ Hz}$), 130.02 (*C13*), 136.59 (d,

C7, C11 $^3J_{C,F} = 9.12$ Hz), 151.92 (C2), 153.94 (C12), 165.80 (d, C9 $J_{C,F} = 250.80$ Hz) ppm. ^{19}F (281.96 MHz, Acetona-d6) $\delta = -150.74$ (dos señales finas, 4 F), -110.42 (señal ancha, 2 F) ppm. Análisis elemental calculado para $C_{26}H_{19}BF_6N_2PdS_2$: C, 47.69 %, H, 2.92 %, N, 4.28 %, S, 9.79 %. Experimental: C, 48.14 %, H, 3.10 %, N, 3.99 %, S, 9.93 %.

Compuesto 5: (KBr) $\nu = 3058, 2917, 2240, 1611, 1594, 1474, 1419, 1220, 1056, 779, 676$ cm^{-1} . EM-FAB(+): 463 (65), 338 (10), 307 (20), 229 (10). RMN 1H (299.69 MHz, Acetona-d6): $\delta = 5.03$ (señal ancha, 4 H, H5), 7.16 (m, 3 H, H3, H4), 7.29 (m, 2 H, H7), 7.50 (m, 2 H, H10), 7.64 (m, 4 H, H9, H11), 7.97 (d, 2 H, H13 $^3J_{H,H} = 6.29$ Hz), 8.91 (m, 2 H, H12) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75.36 MHz, Acetona-d6): $\delta = 51.81$ (H5), 117.21 (C15), 119.57 (d, C7 $^2J_{C,F} = 21.25$ Hz), 119.92 (d, C9 $^2J_{C,F} = 24.34$ Hz), 125.15 (C3), 125.86 (C14), 127.95 (C4), 129.50 (d, C11 $^4J_{C,F} = 3.09$ Hz), 129.98 (C13), 133.86 (d, C10 $^3J_{C,F} = 8.36$ Hz), 134.48 (d, C6 $^3J_{C,F} = 7.99$ Hz), 152.05 (C2), 153.86 (C12), 164.40 (d, C8 $J_{C,F} = 249.59$ Hz) ppm. ^{19}F (281.96 MHz, Acetona-d6) $\delta = -150.88$ (dos señales finas, 4 F), -110.47 (señal ancha, 2 F) ppm. Análisis elemental calculado para $C_{26}H_{19}BF_6N_2PdS_2$: C, 47.69 %, H, 2.92 %, N, 4.28 %, S, 9.79 %. Experimental: C, 48.31 %, H, 3.09 %, N, 3.90 %, S, 9.71.

Compuesto 6: (KBr) $\nu = 3099, 3056, 2972, 2933, 2869, 2238, 1689, 1470, 1225, 1056, 760$ cm^{-1} . EM-FAB(+): 463 (65), 338 (10), 307 (20), 229 (10). RMN 1H (299.69 MHz, Acetona-d6): $\delta = 5.02$ (señal ancha, 4 H, H5), 7.16 (m, 3 H, H2, H3), 7.31 (m, 4 H, H8, H11), 7.59 (m, 2 H, H9), 7.95 (d, 2 H, H13 $^3J_{H,H} = 6.59$ Hz), 8.07 (m, 2 H, H10), 8.94 (m, 2 H, H12) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75.36 MHz, Acetona-d6): $\delta = 50.73$ (C5), 117.15 (C15), 118.63 (d, C8 $^2J_{C,F} = 21.48$ Hz), 119.33 (d, C6 $^2J_{C,F} = 15.22$ Hz), 125.18 (C3), 125.64 (C14), 127.94 (C4), 127.95 (d, C11 $^3J_{C,F} = 8.21$ Hz), 129.80 (C13), 135.46 (d, C9 $^3J_{C,F} = 8.29$ Hz), 135.78 (C10), 151.62 (C2), 153.85 (C12), 162.23 (d, C7 $J_{C,F} = 248.61$ Hz) ppm. ^{19}F (281.96 MHz, Acetona-d6) $\delta = -151.17$ (dos señales finas, 4 F), -107.61 (señal ancha, 2 F) ppm. Análisis elemental calculado para $C_{26}H_{19}BF_6N_2PdS_2$: C, 47.69 %, H, 2.92 %, N, 4.28 %, S, 9.79 %. Experimental: C, 48.05 %, H, 3.23 %, N, 3.50 %, S, 9.52 %.

Apéndice A
Espectroscopia de los compuestos reportados

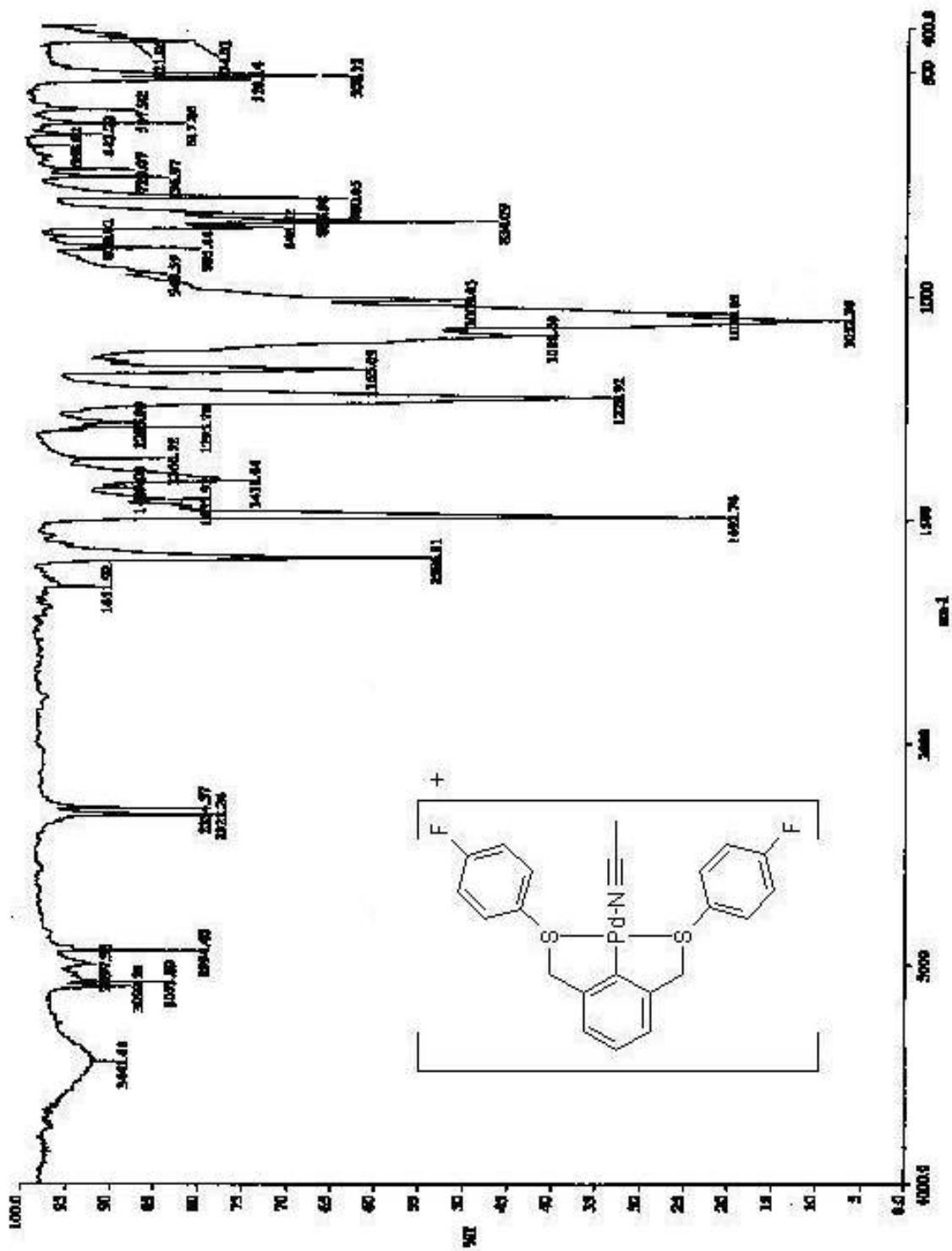


Figura A1. Espectro de IR del compuesto 1.

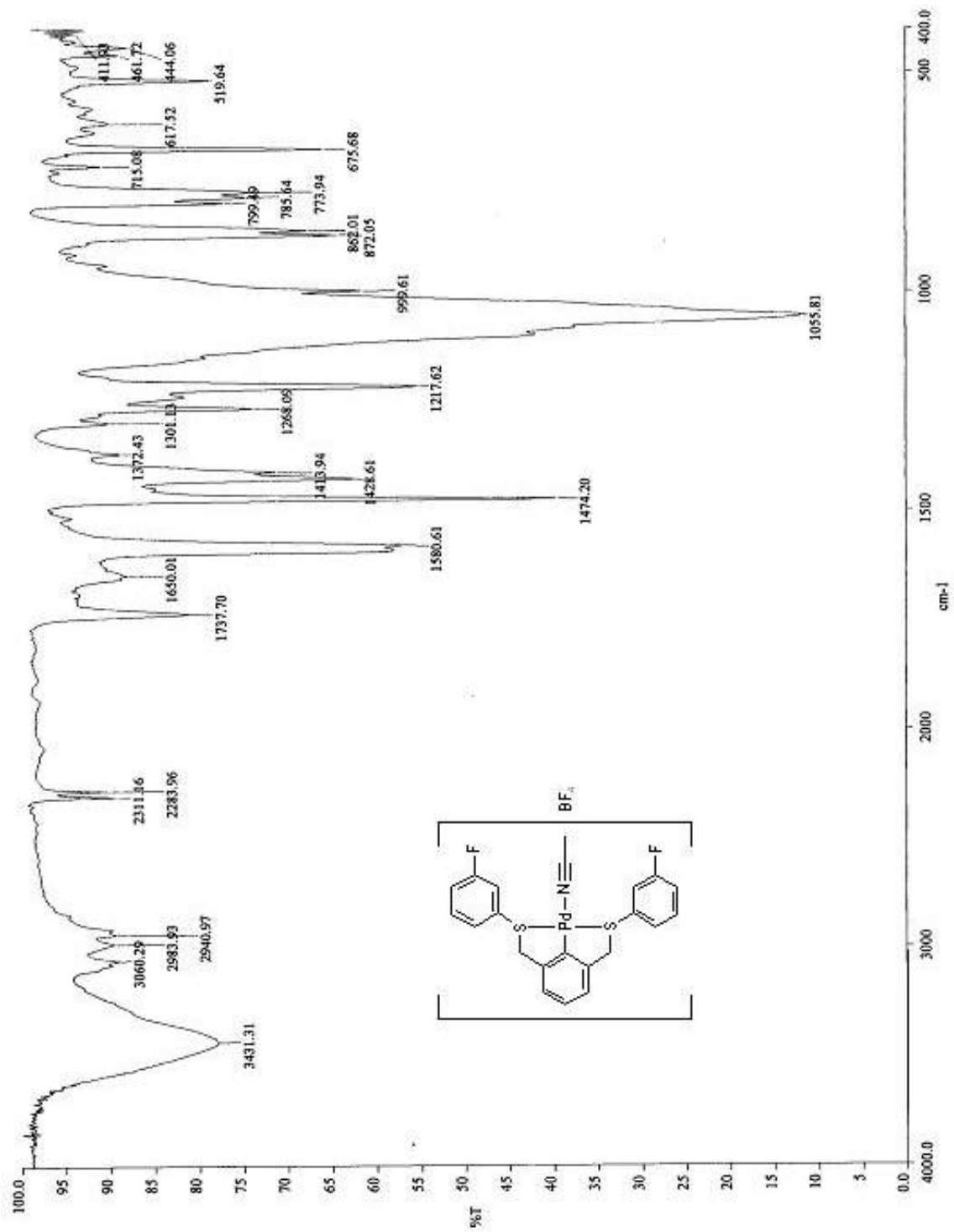


Figura A2. Espectro de IR del compuesto 2.

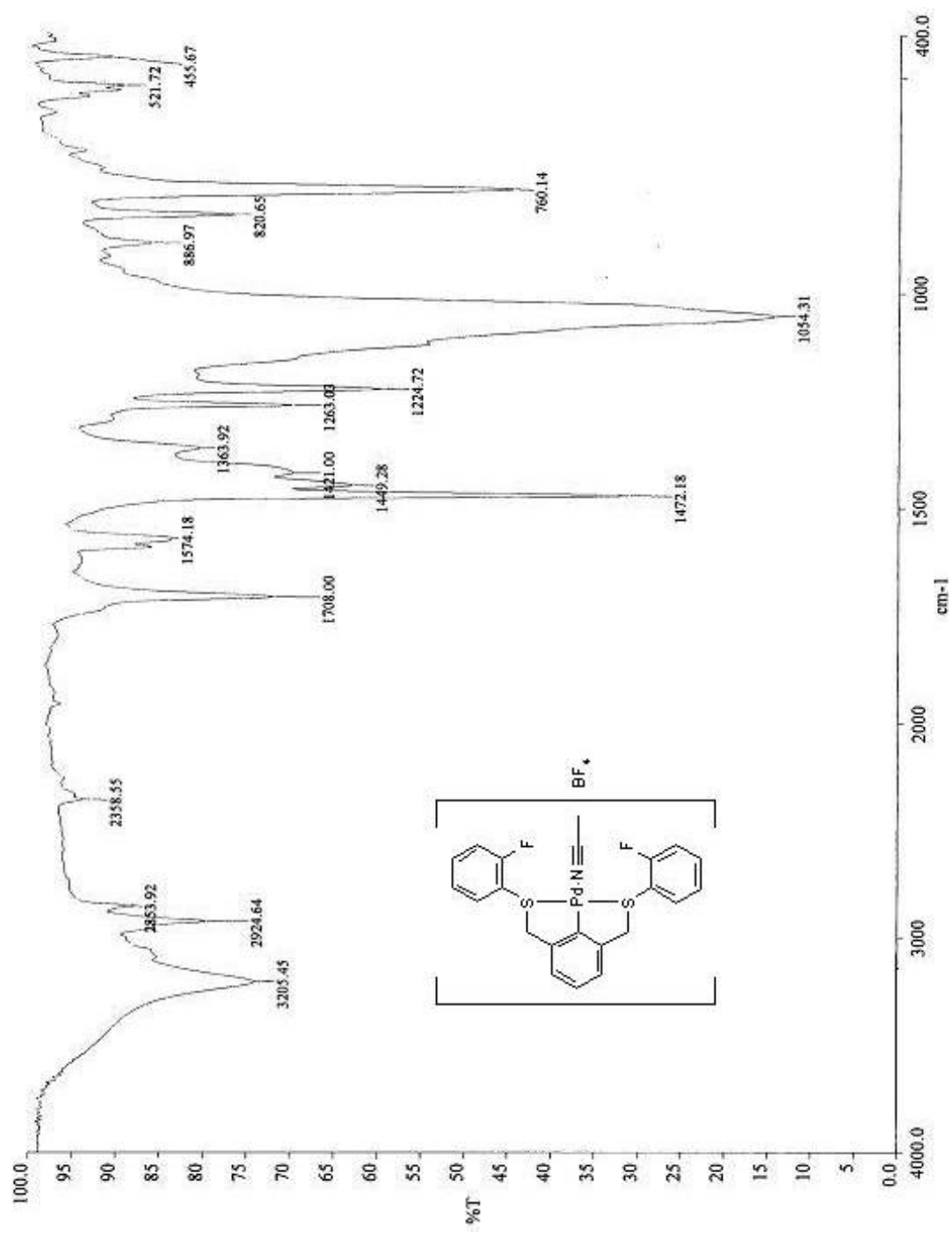


Figura A3. Espectro de IR del compuesto 3.

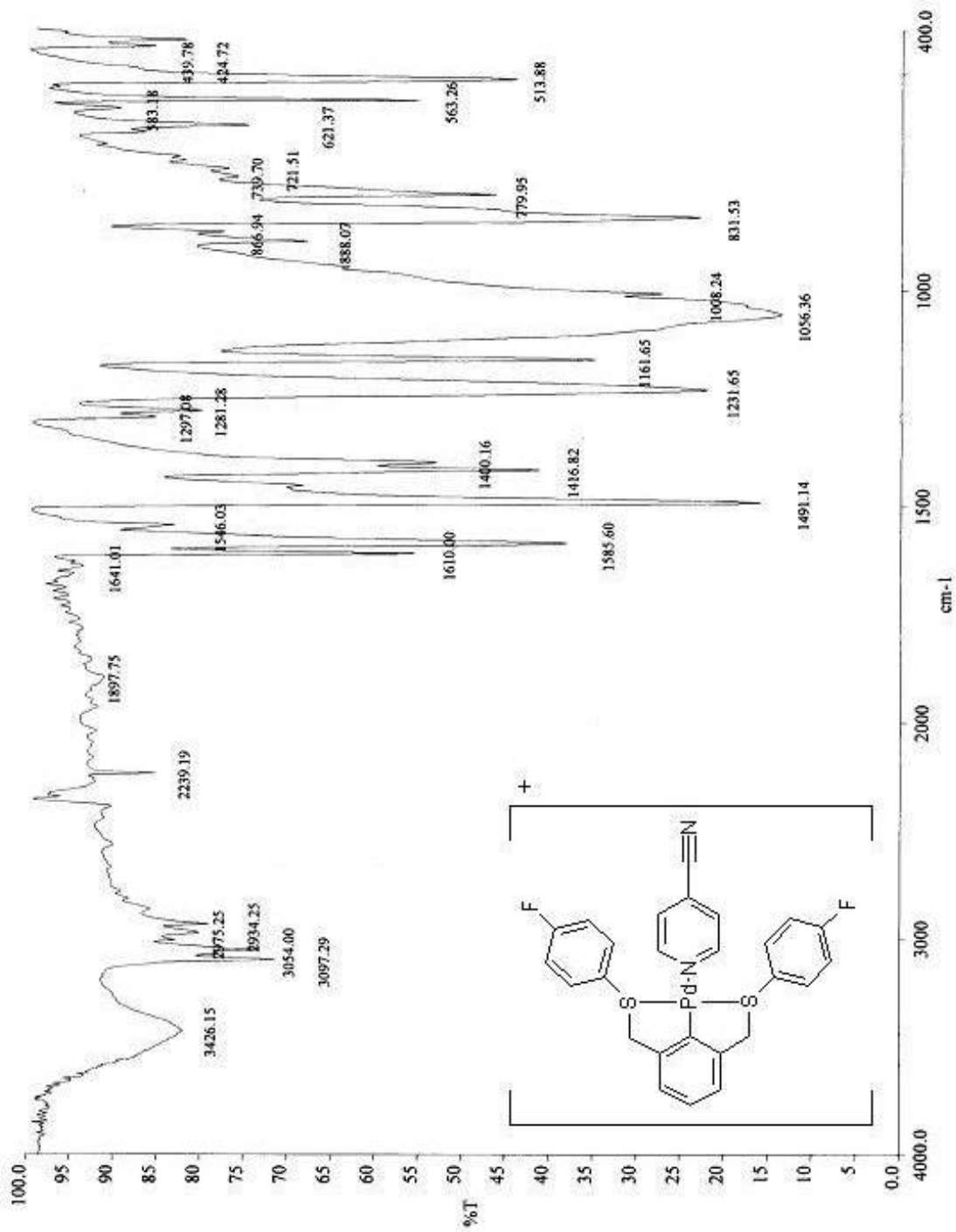


Figura A4. Espectro de IR del compuesto 4.

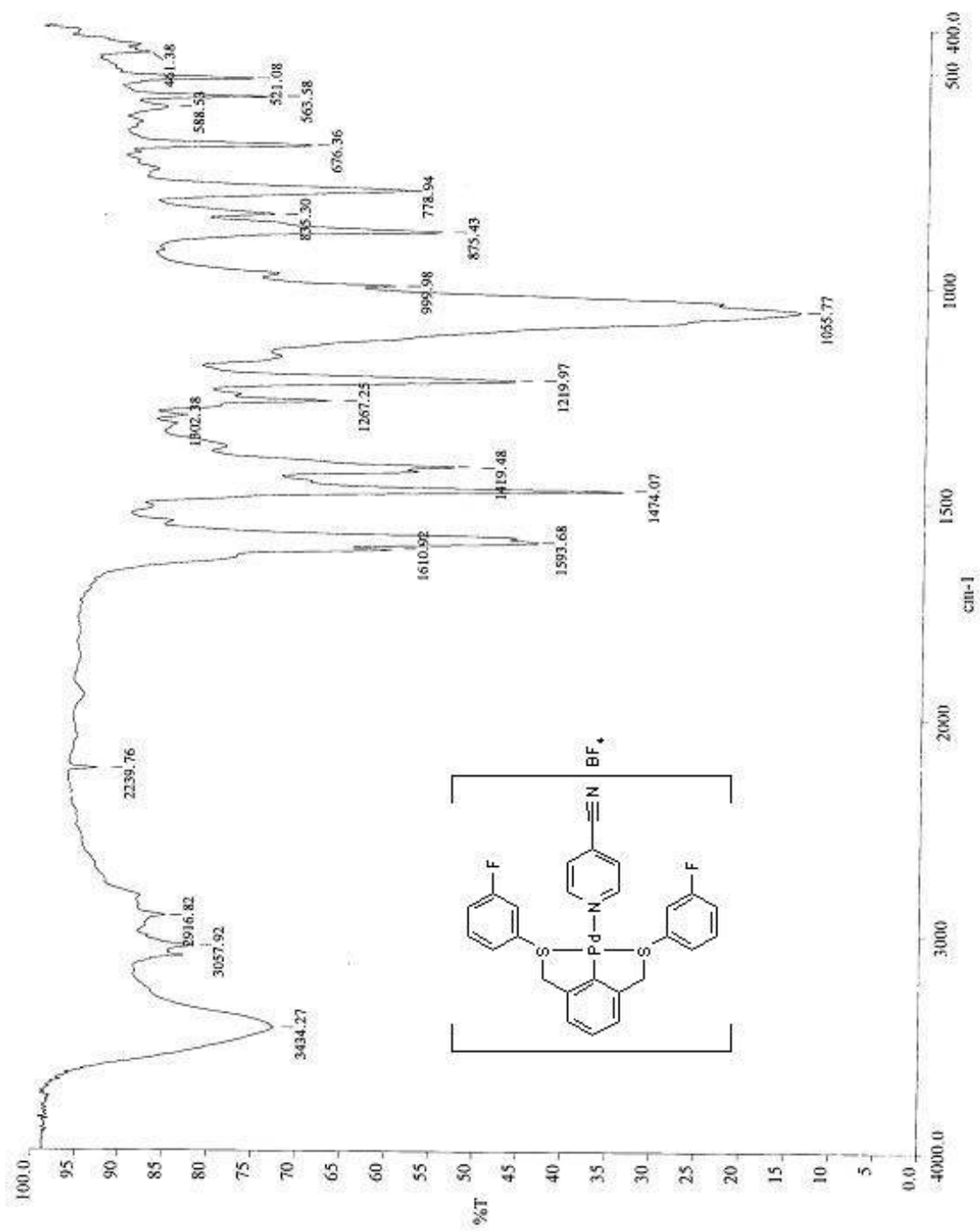


Figura A5. Espectro de IR del compuesto 5.

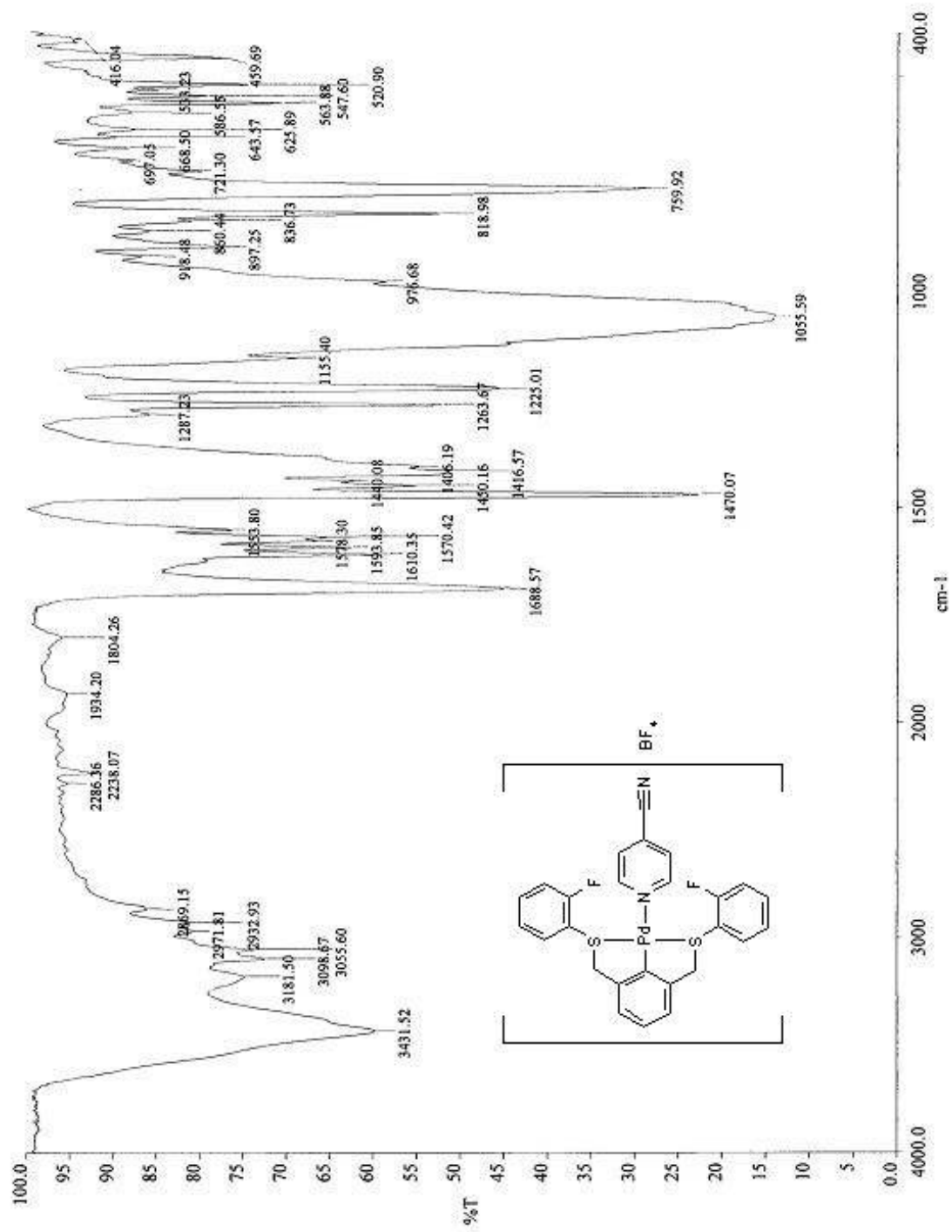


Figura A6. Espectro de IR del compuesto 6.

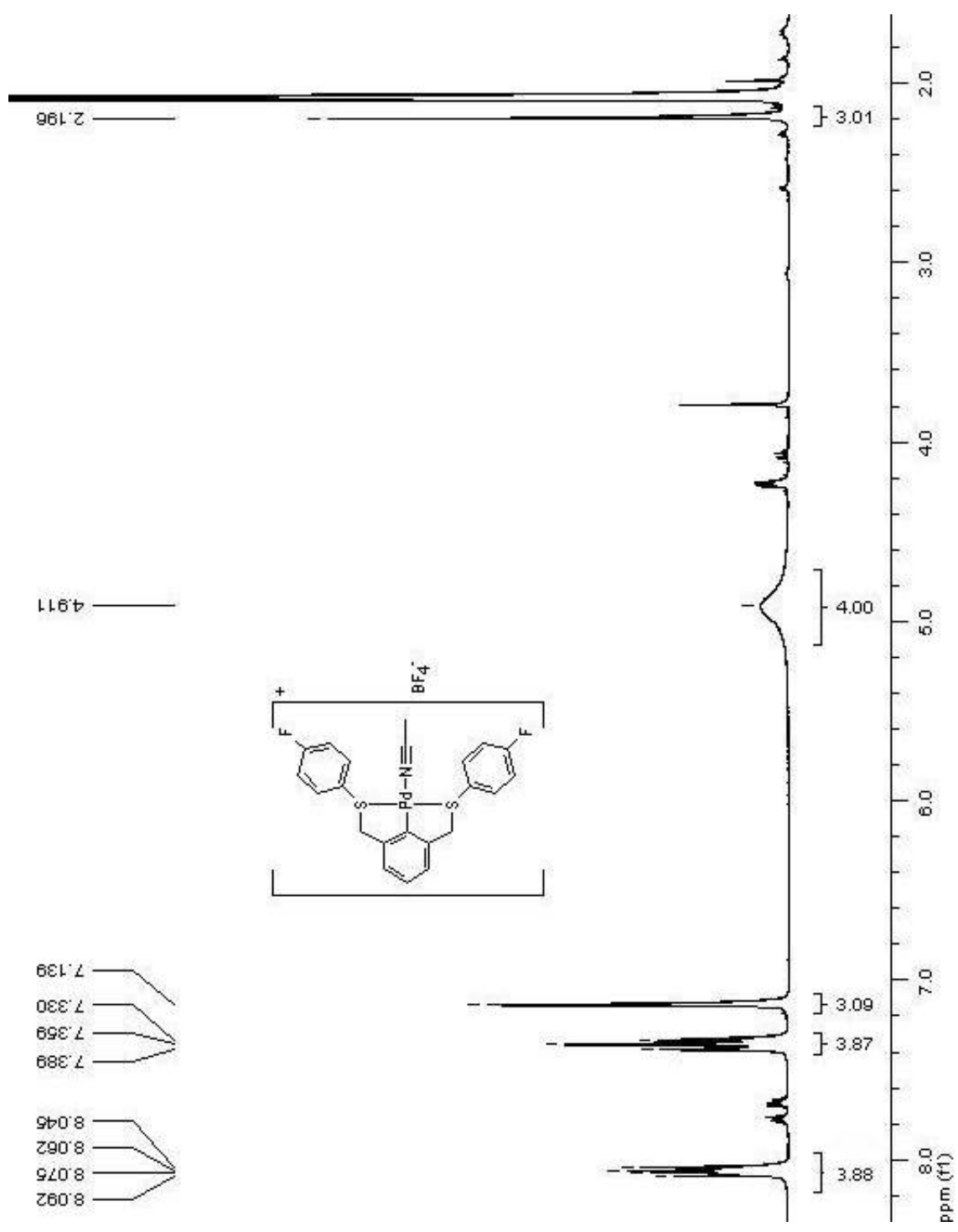


Figura A7. Espectro de RMN ^1H del compuesto 1.

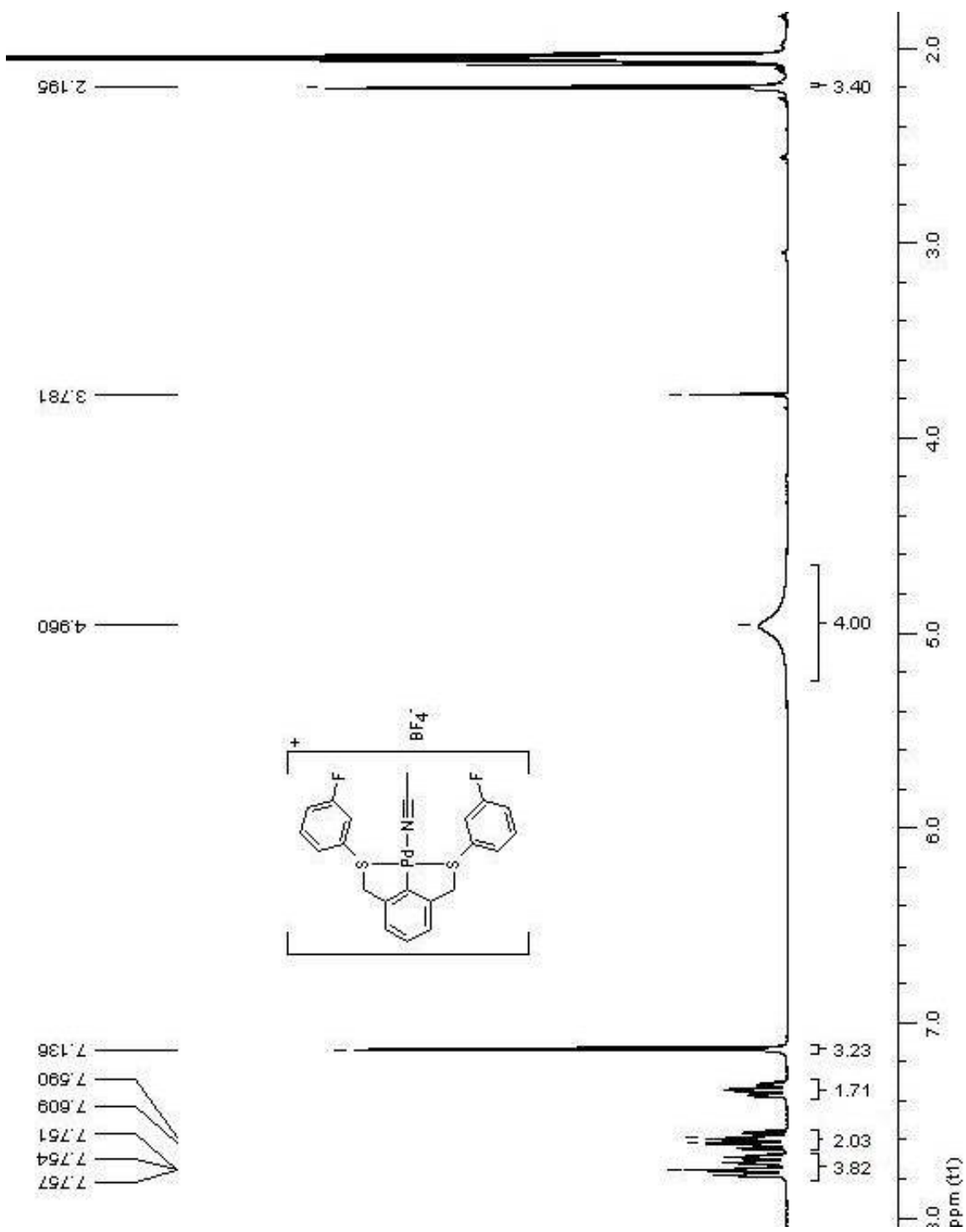


Figura A8. Espectro de RMN ¹H del compuesto 2.

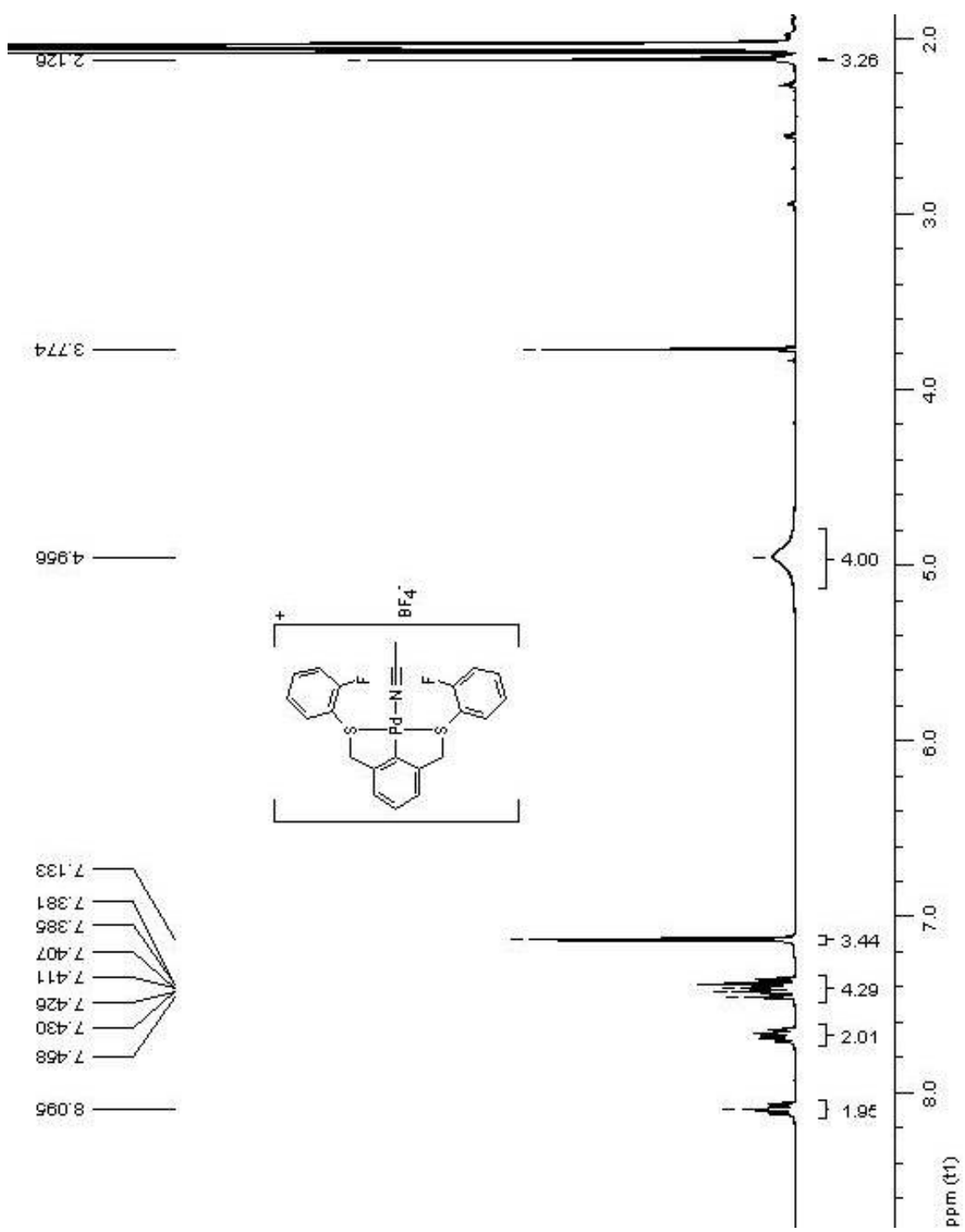


Figura A9. Espectro de RMN ^1H del compuesto 3.

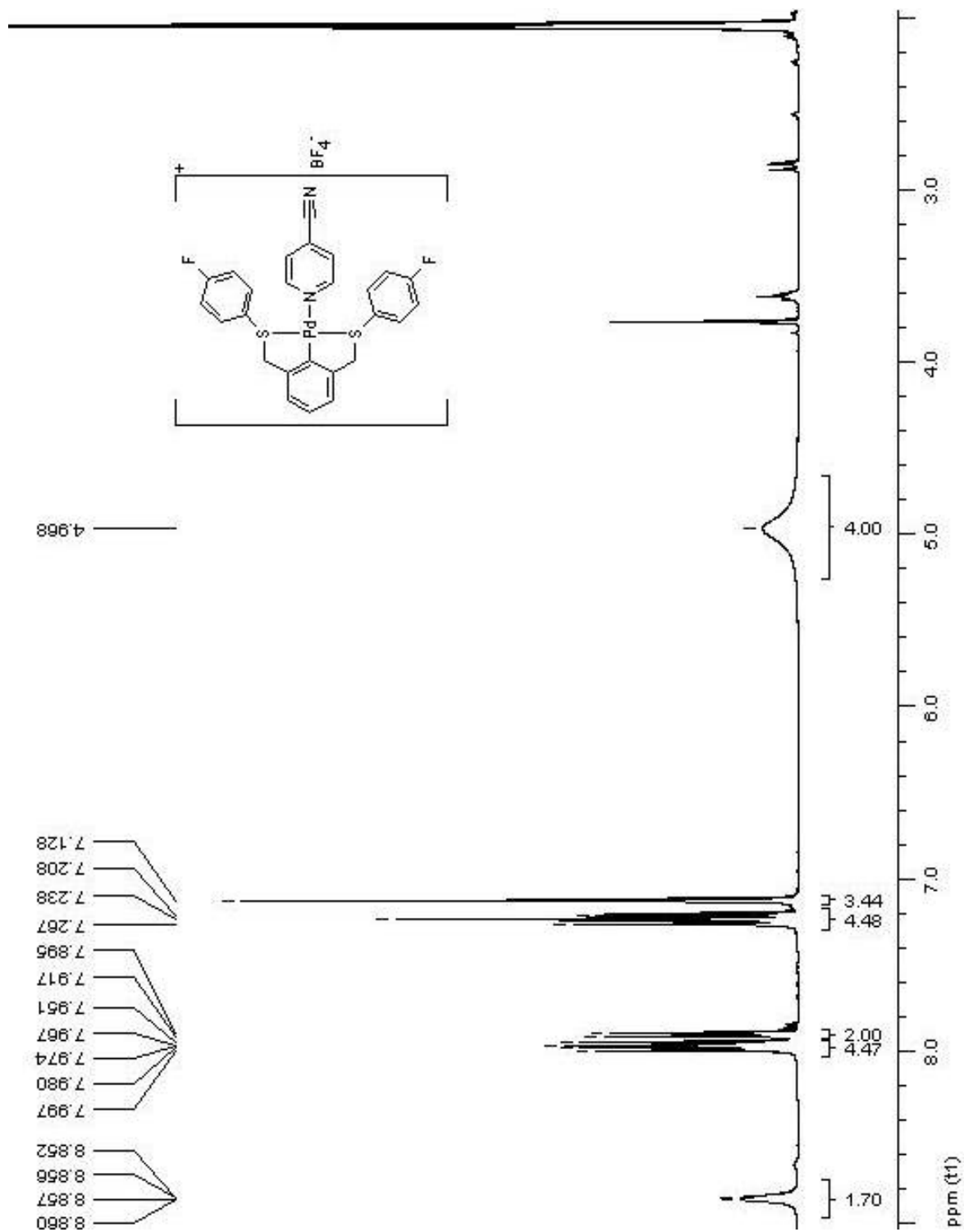


Figura A10. Espectro de RMN ¹H del compuesto 4.

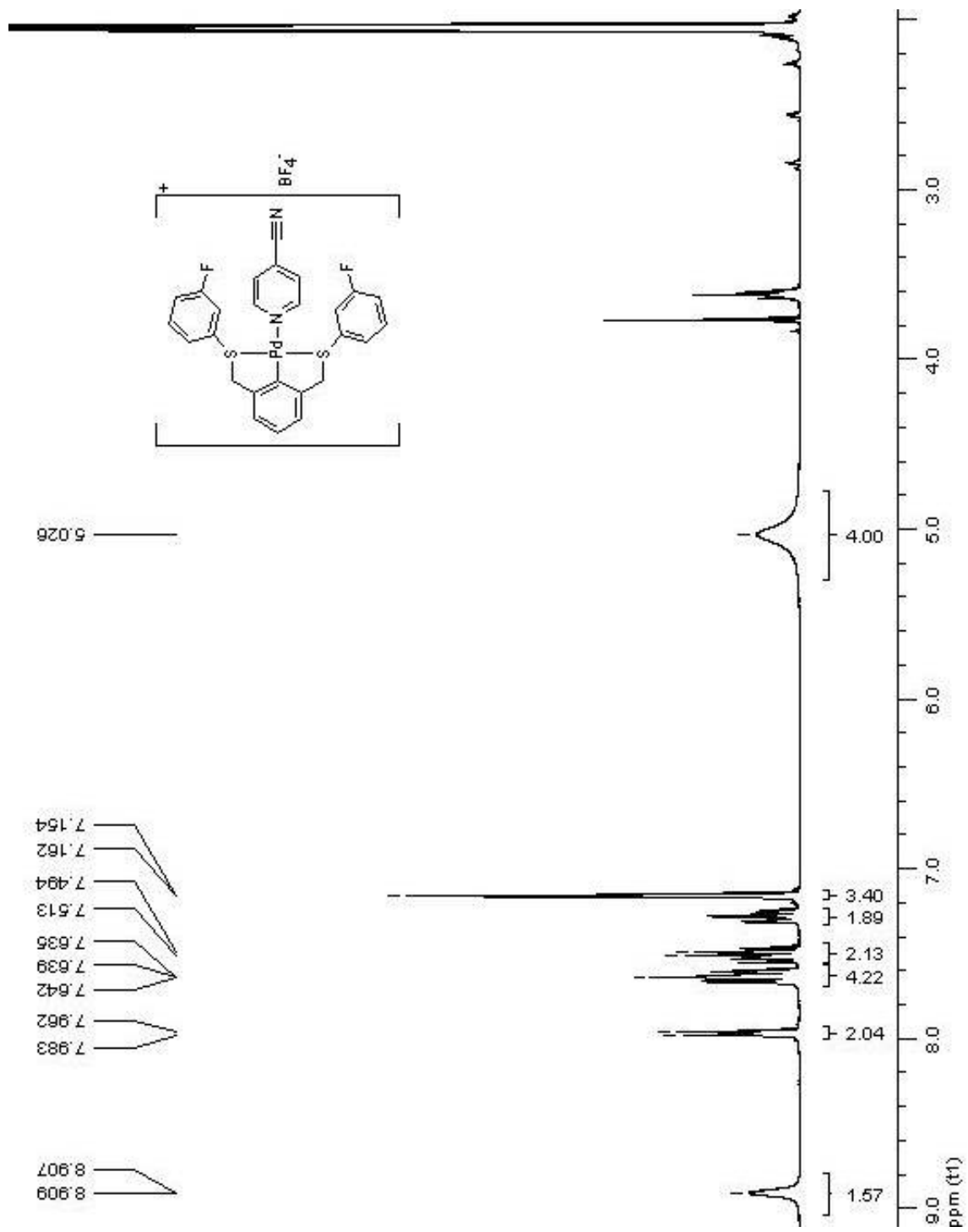


Figura A11. Espectro de RMN ¹H del compuesto 5.

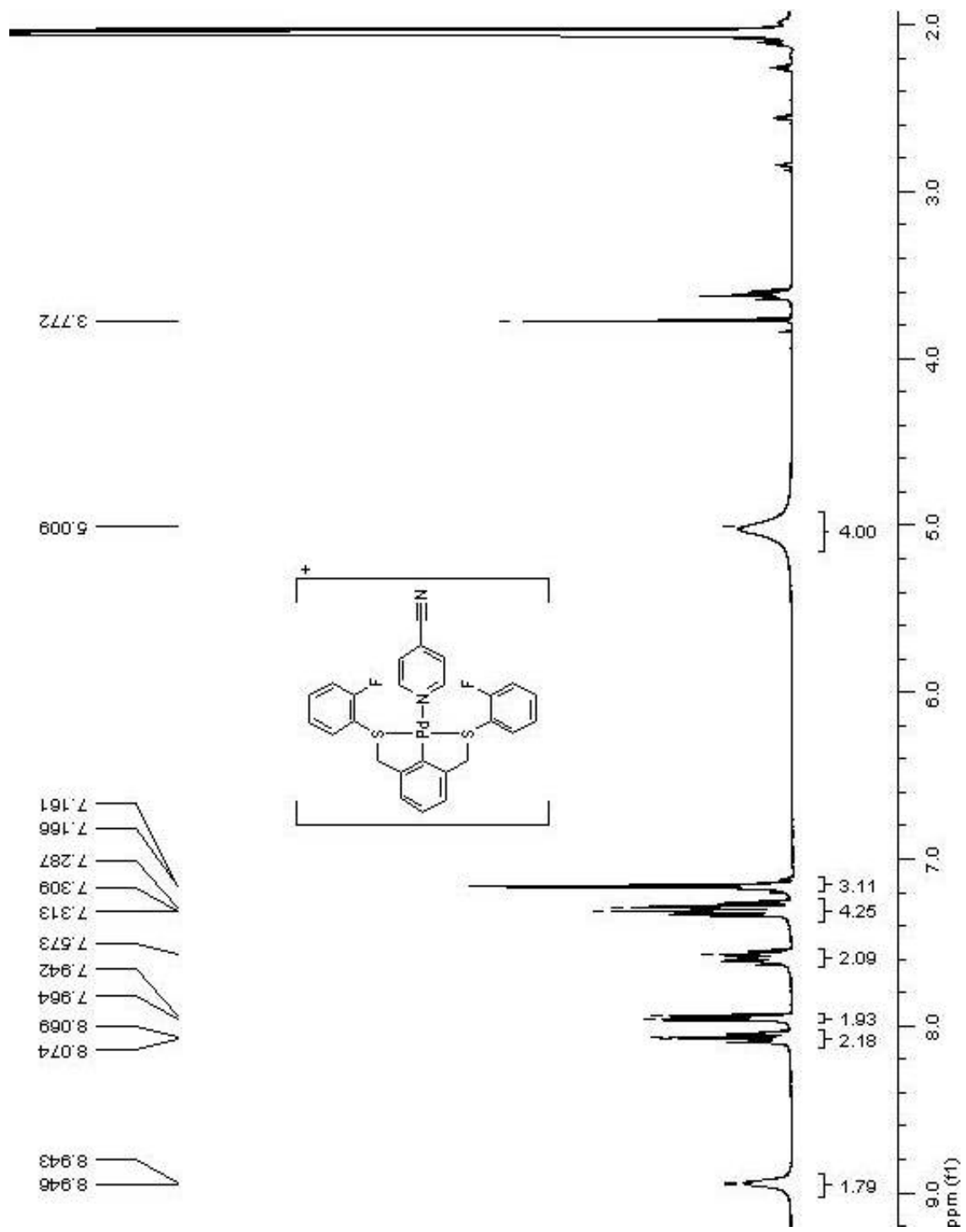


Figura A12. Espectro de RMN ¹H del compuesto 6.

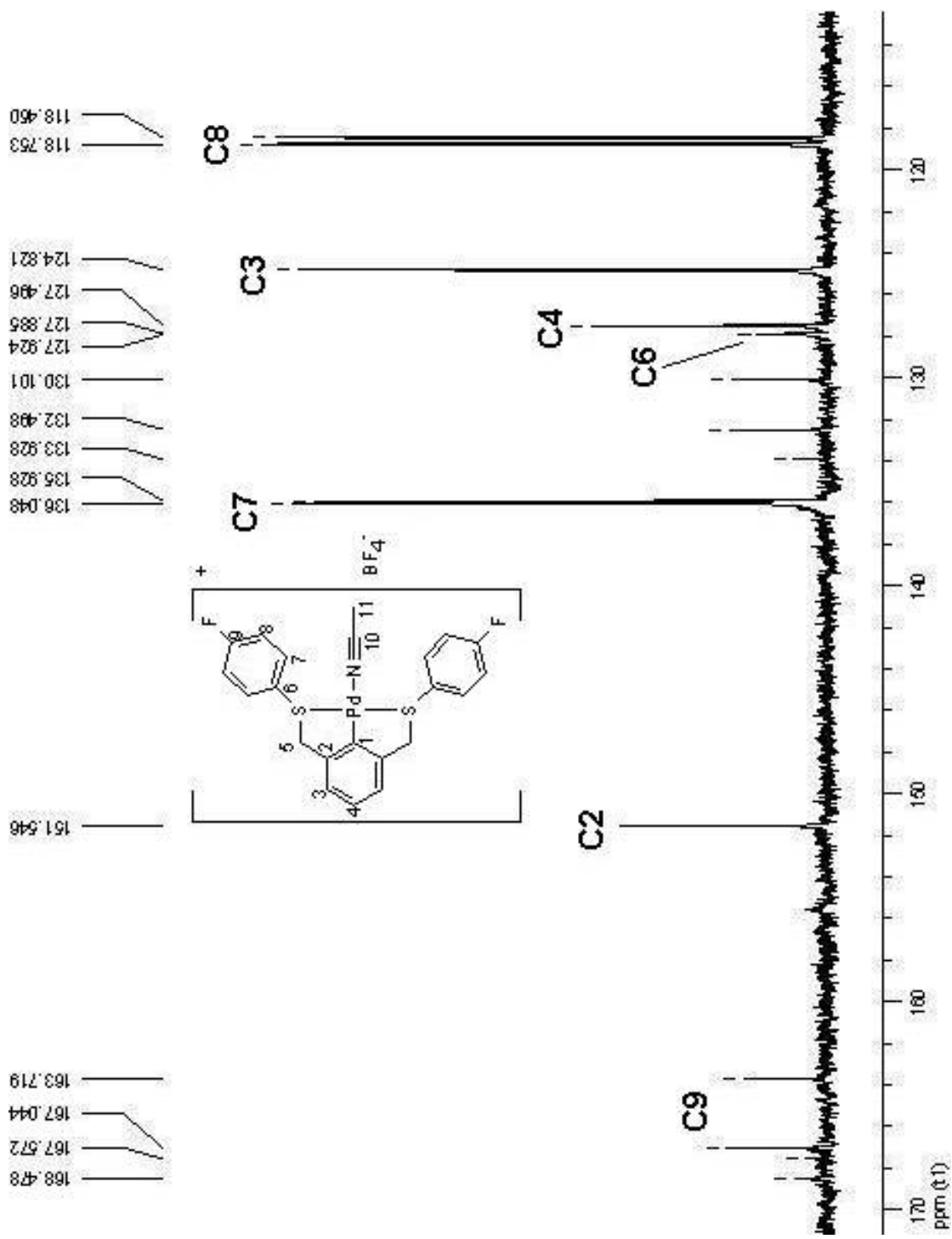


Figura A13. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 1.

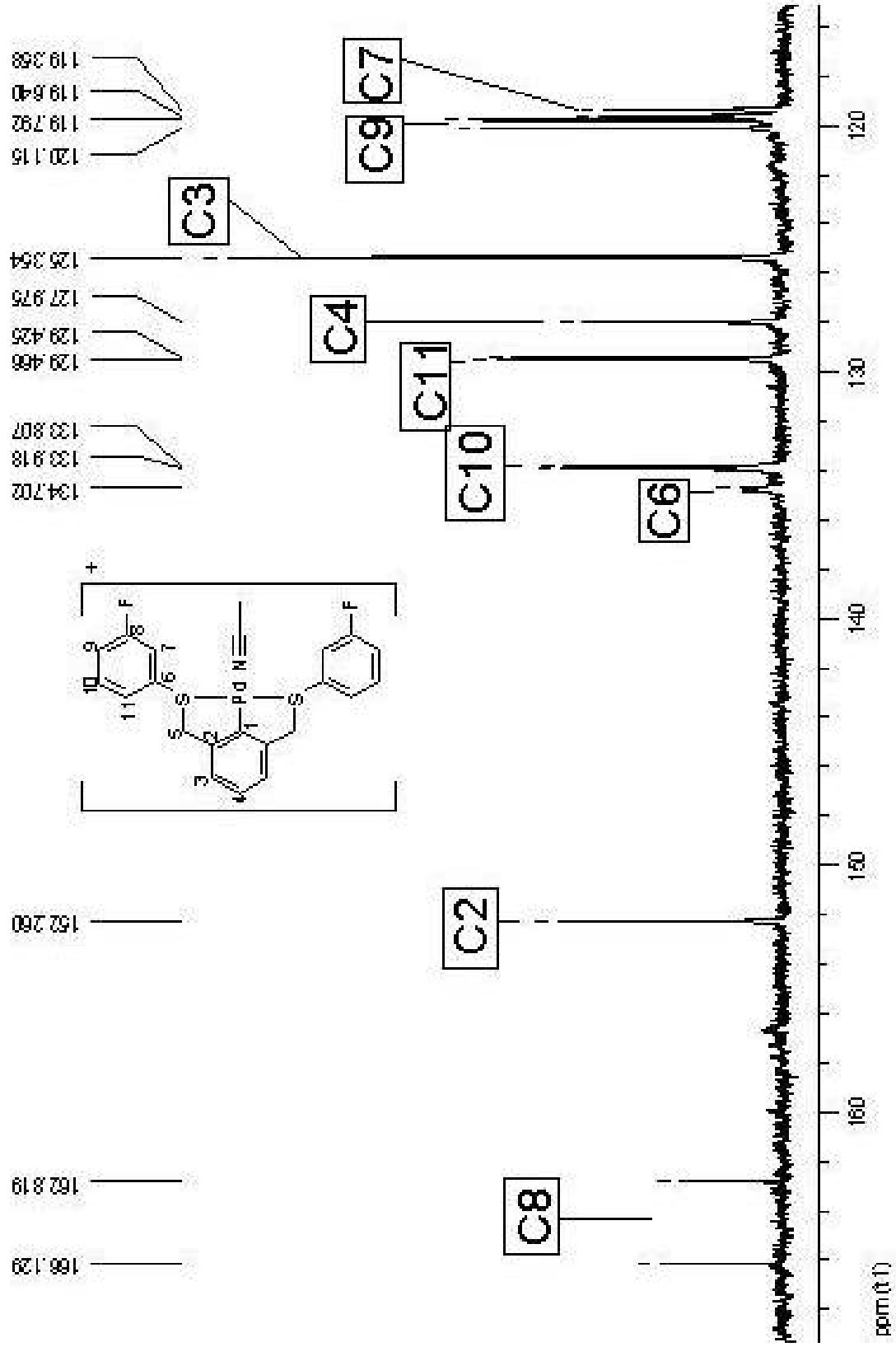


Figura A14. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2.

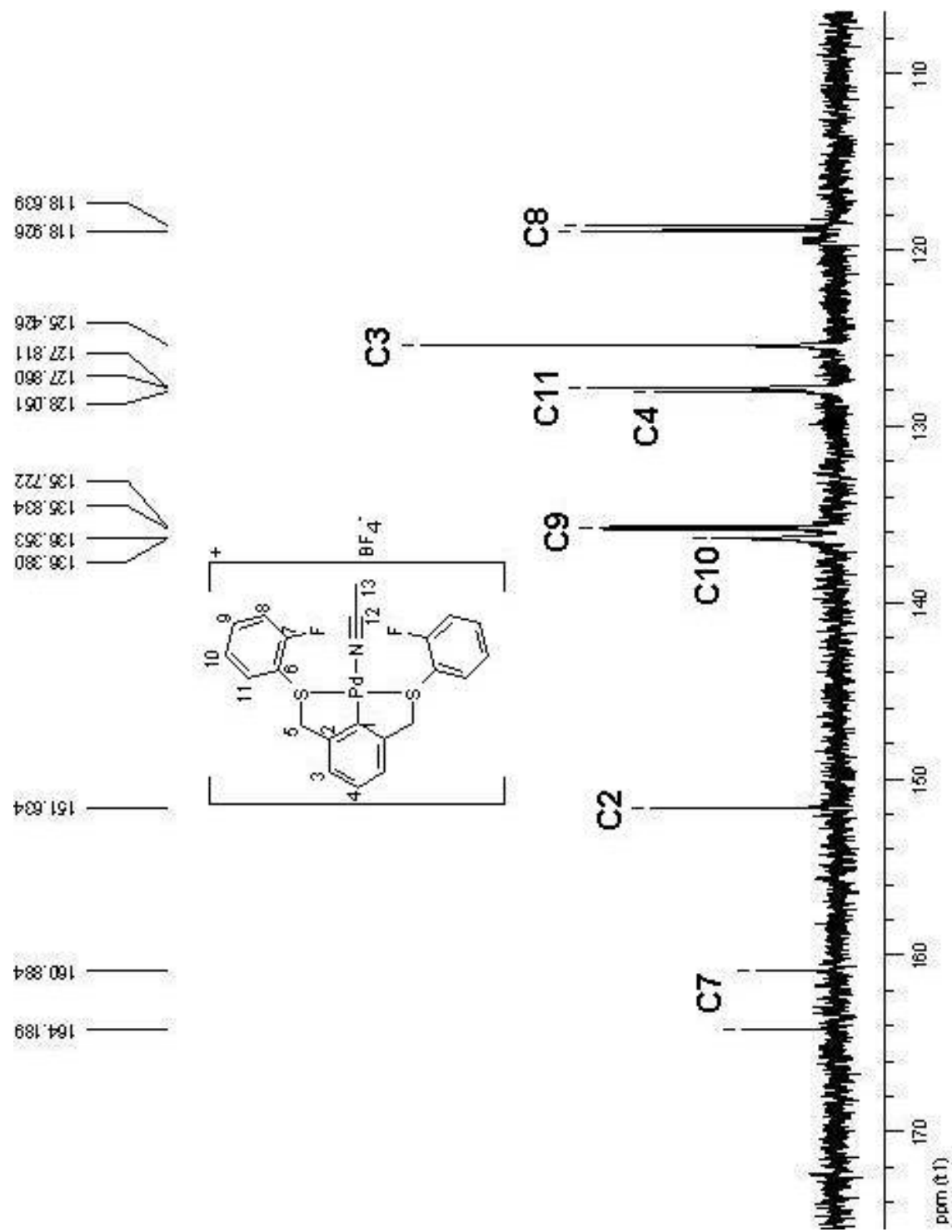


Figura A15. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 3.

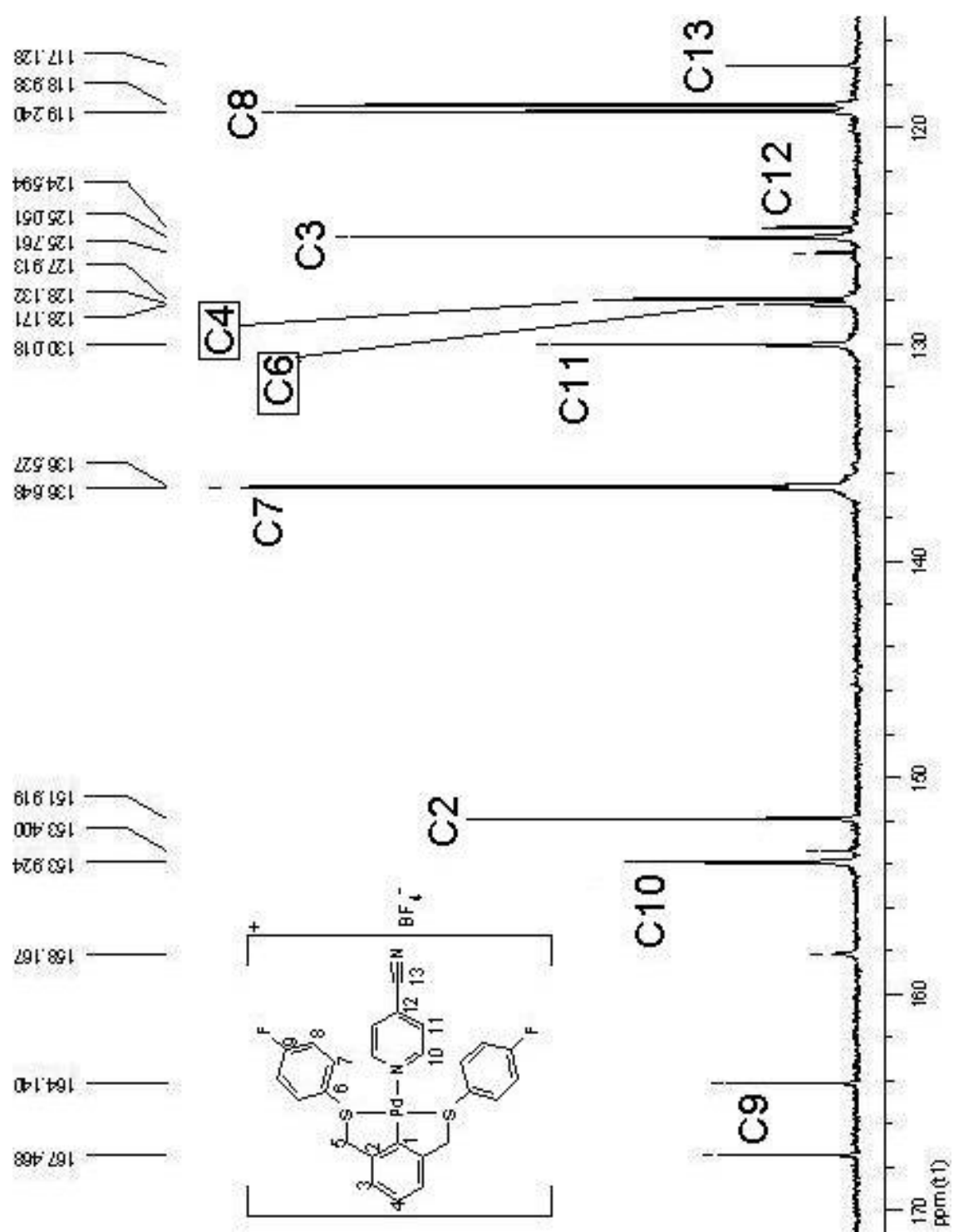


Figura A16. Espectro de RMN ¹³C del compuesto 4.

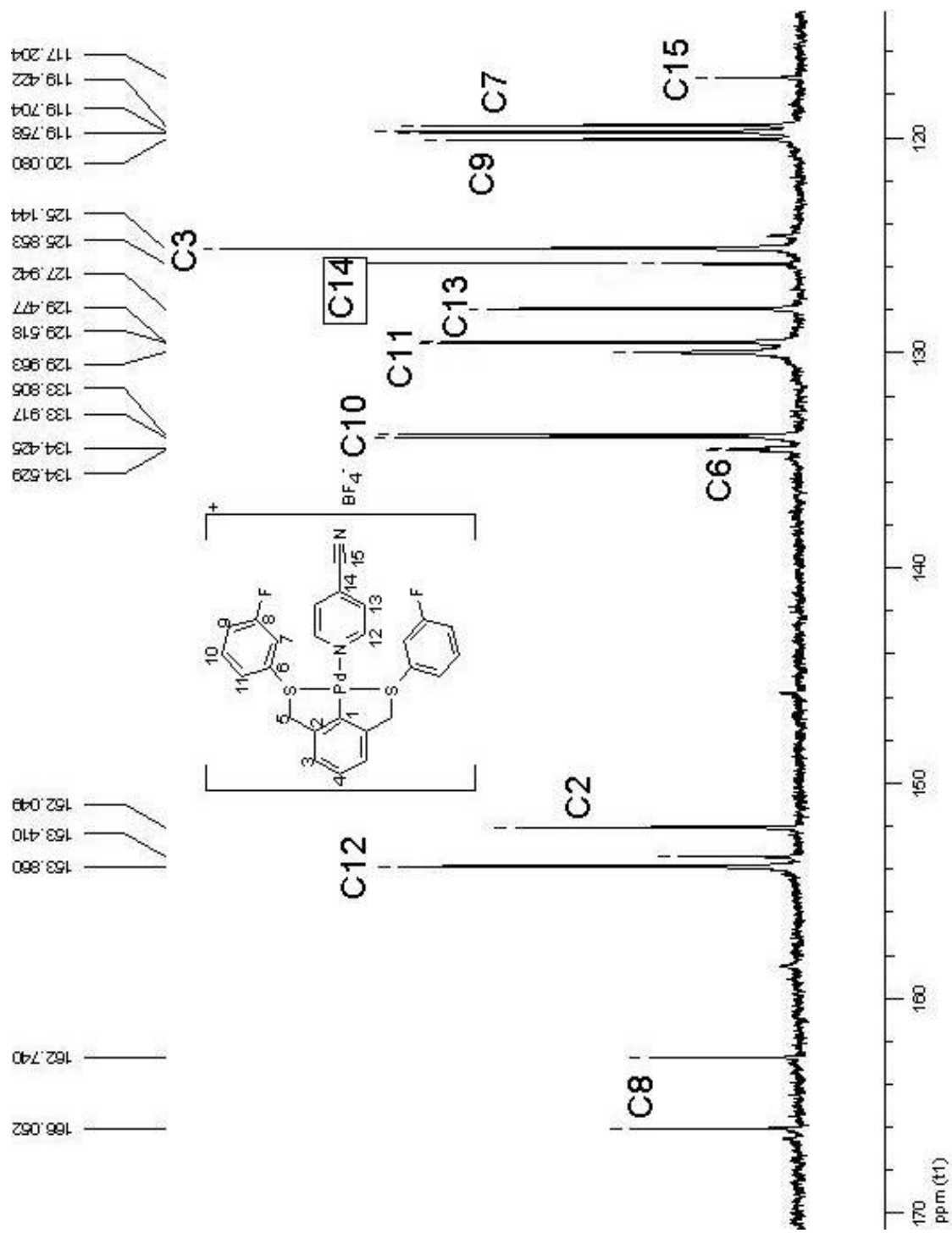


Figura A17. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 5.

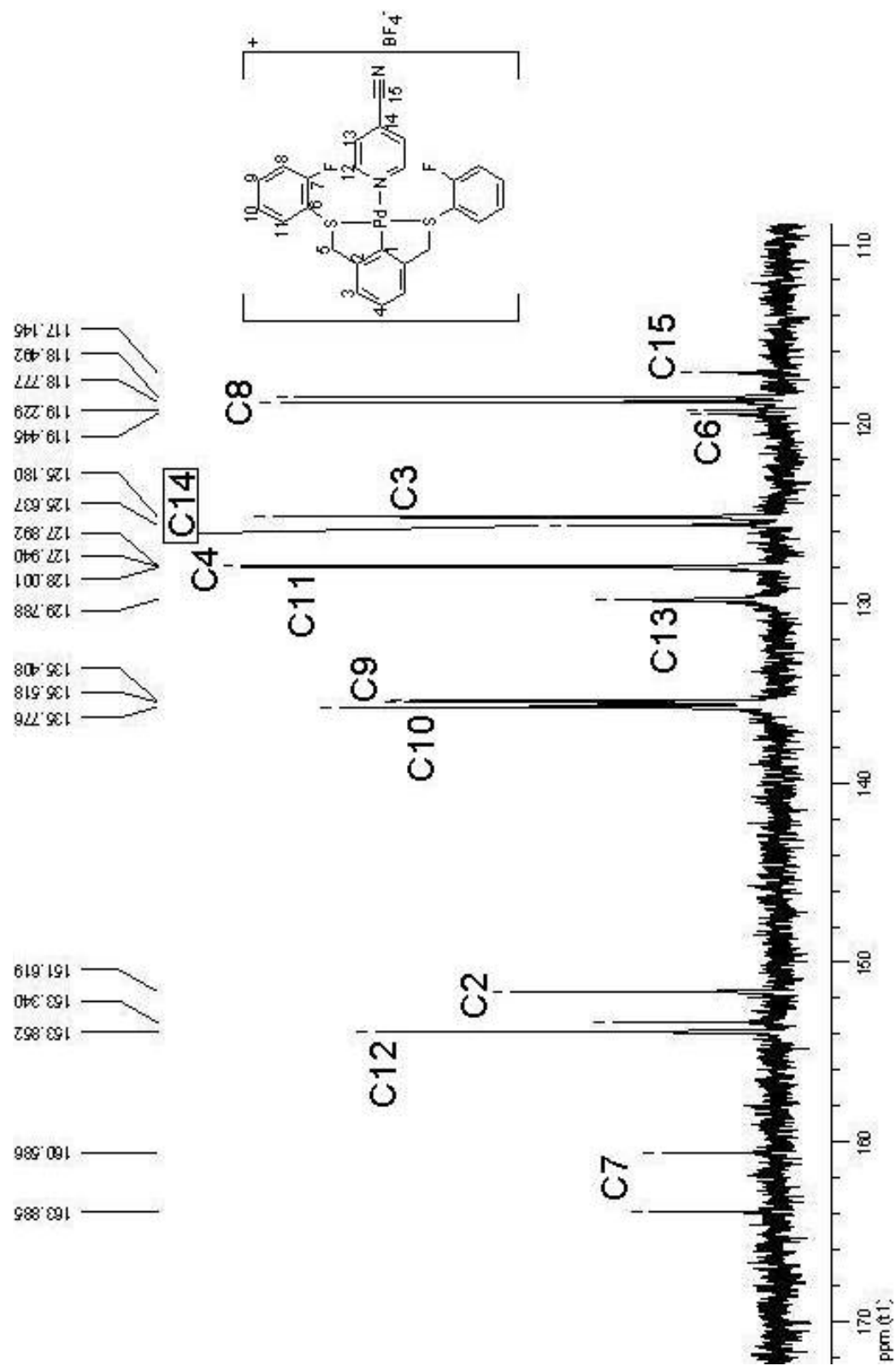


Figura A18. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 6.

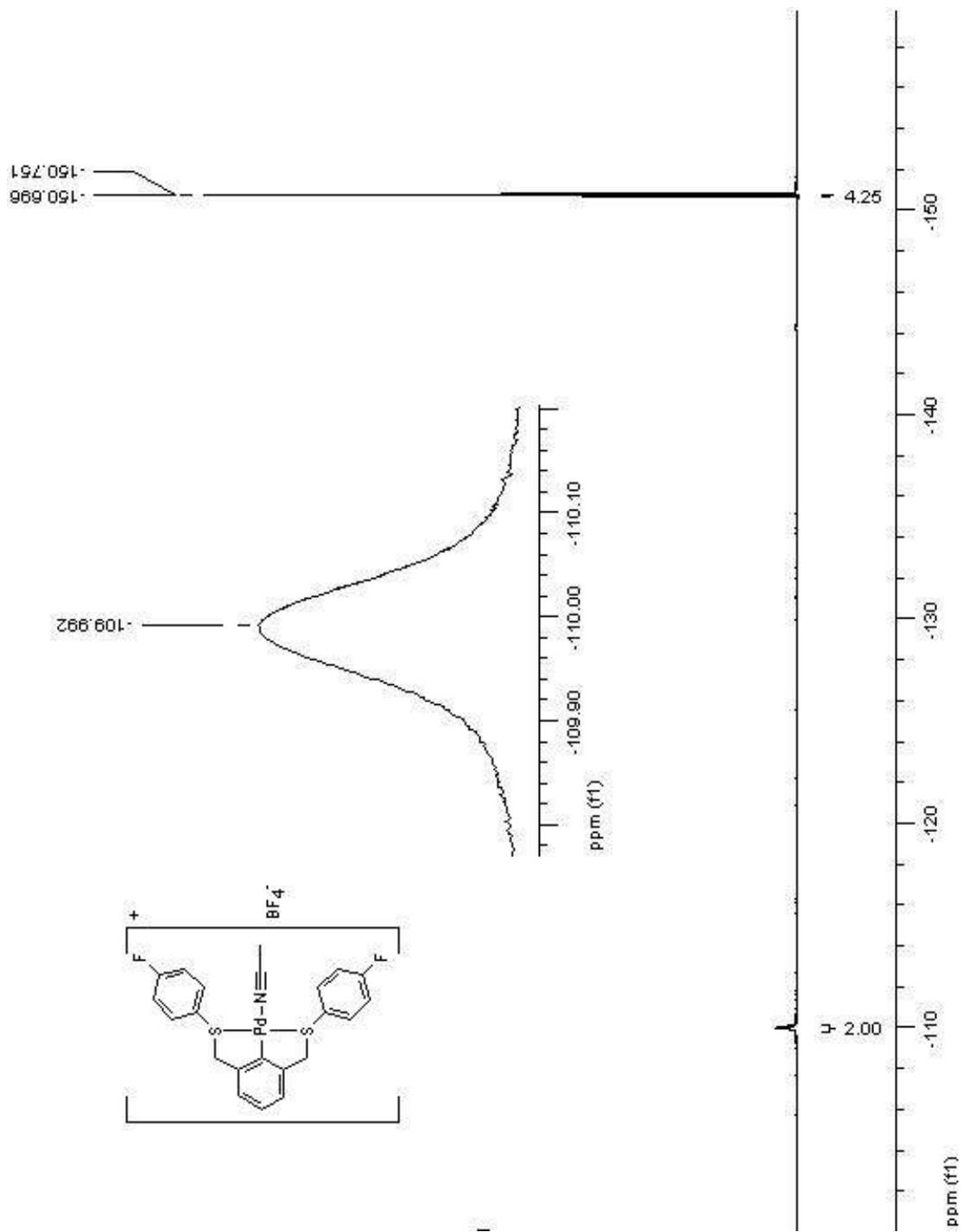


Figura A19. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 1.

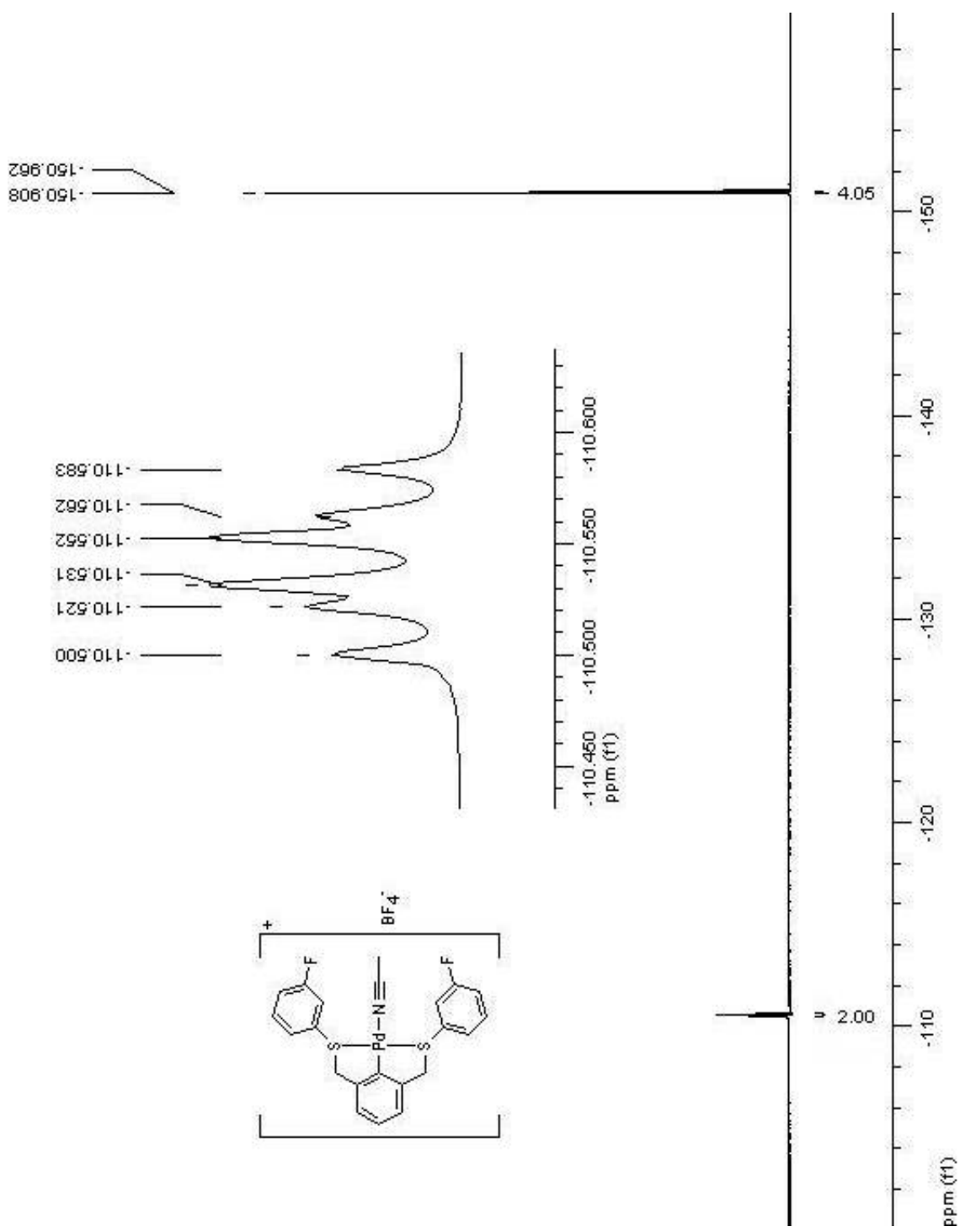


Figura A20. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 2.

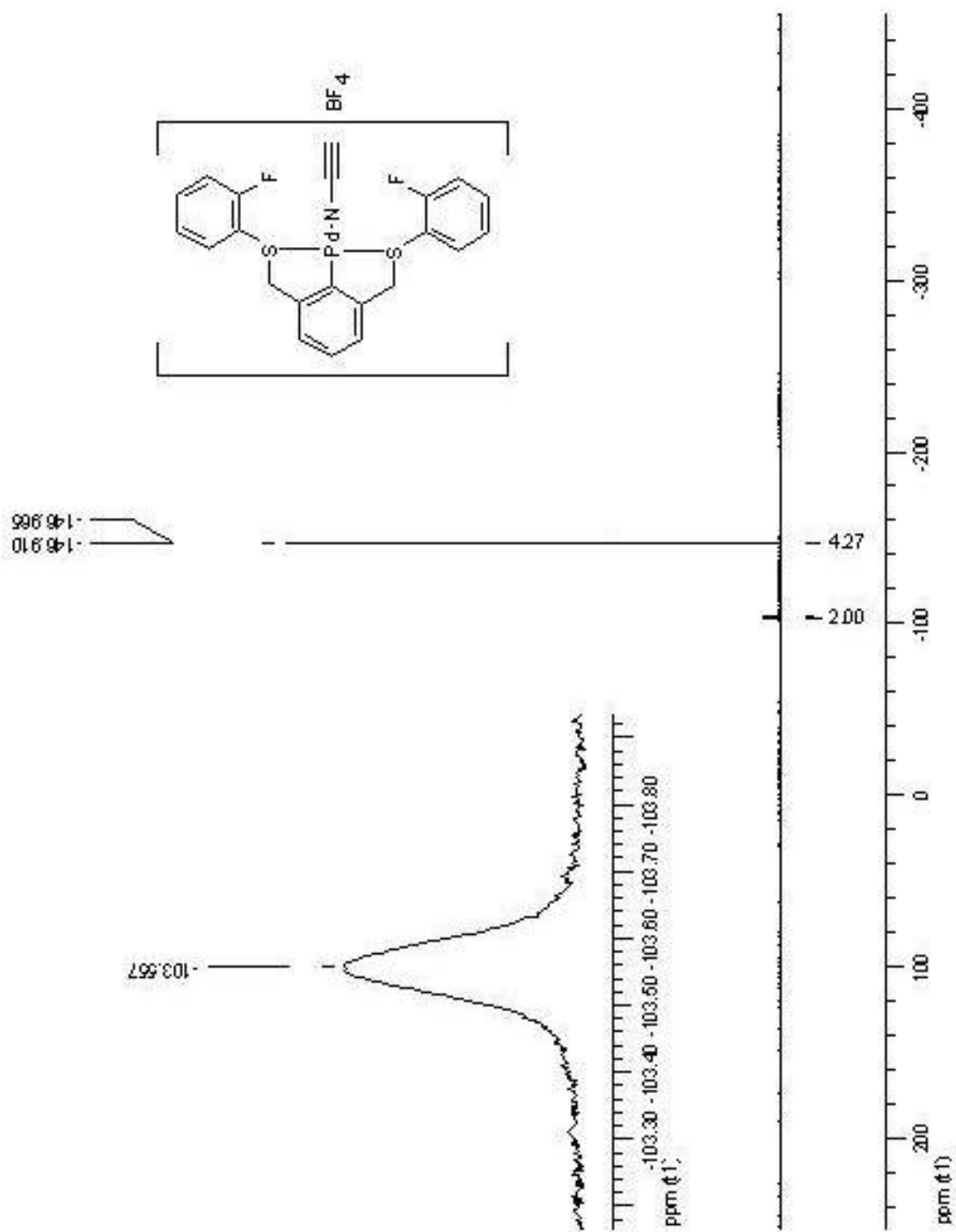


Figura A21. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 3.

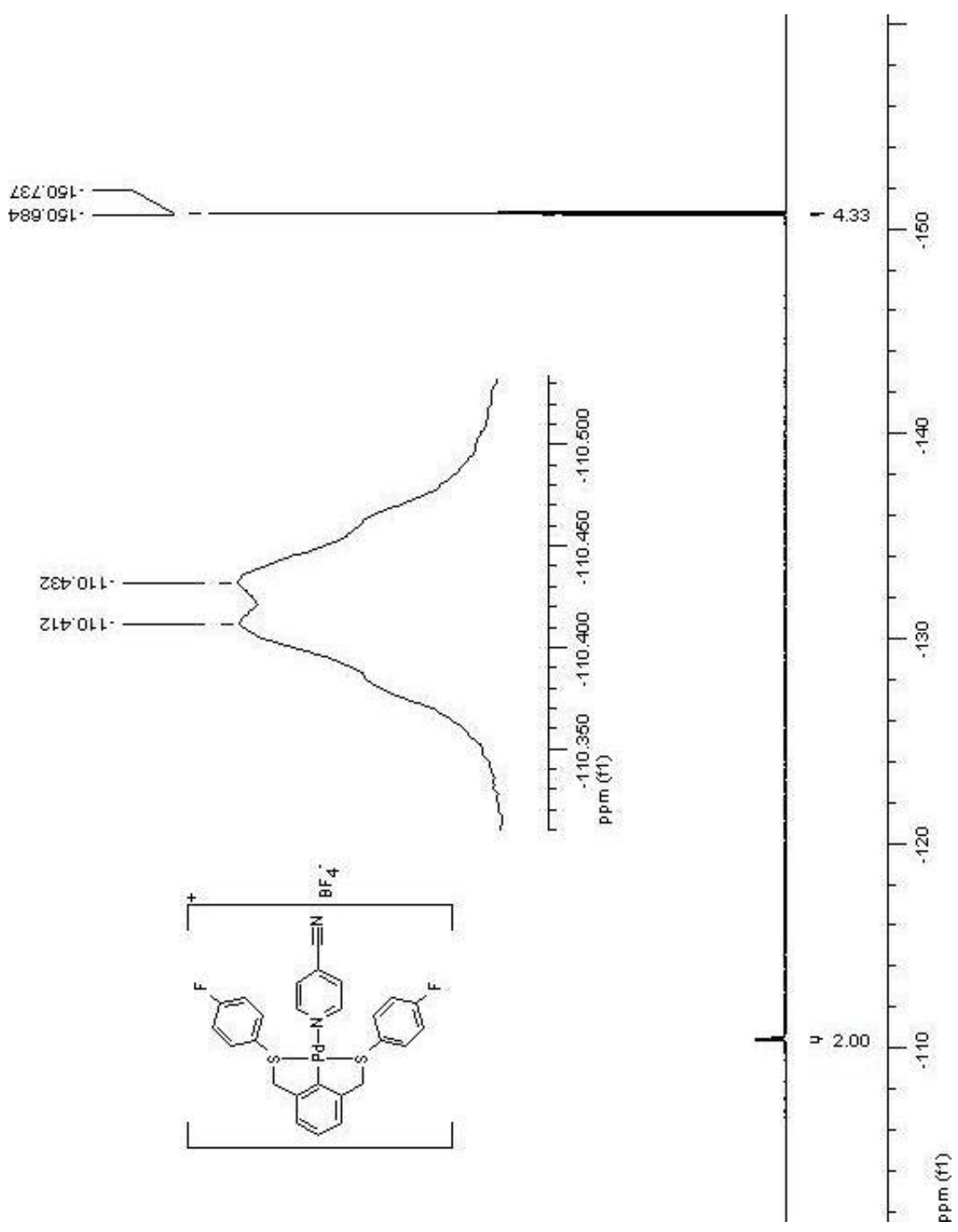


Figura A22. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 4.

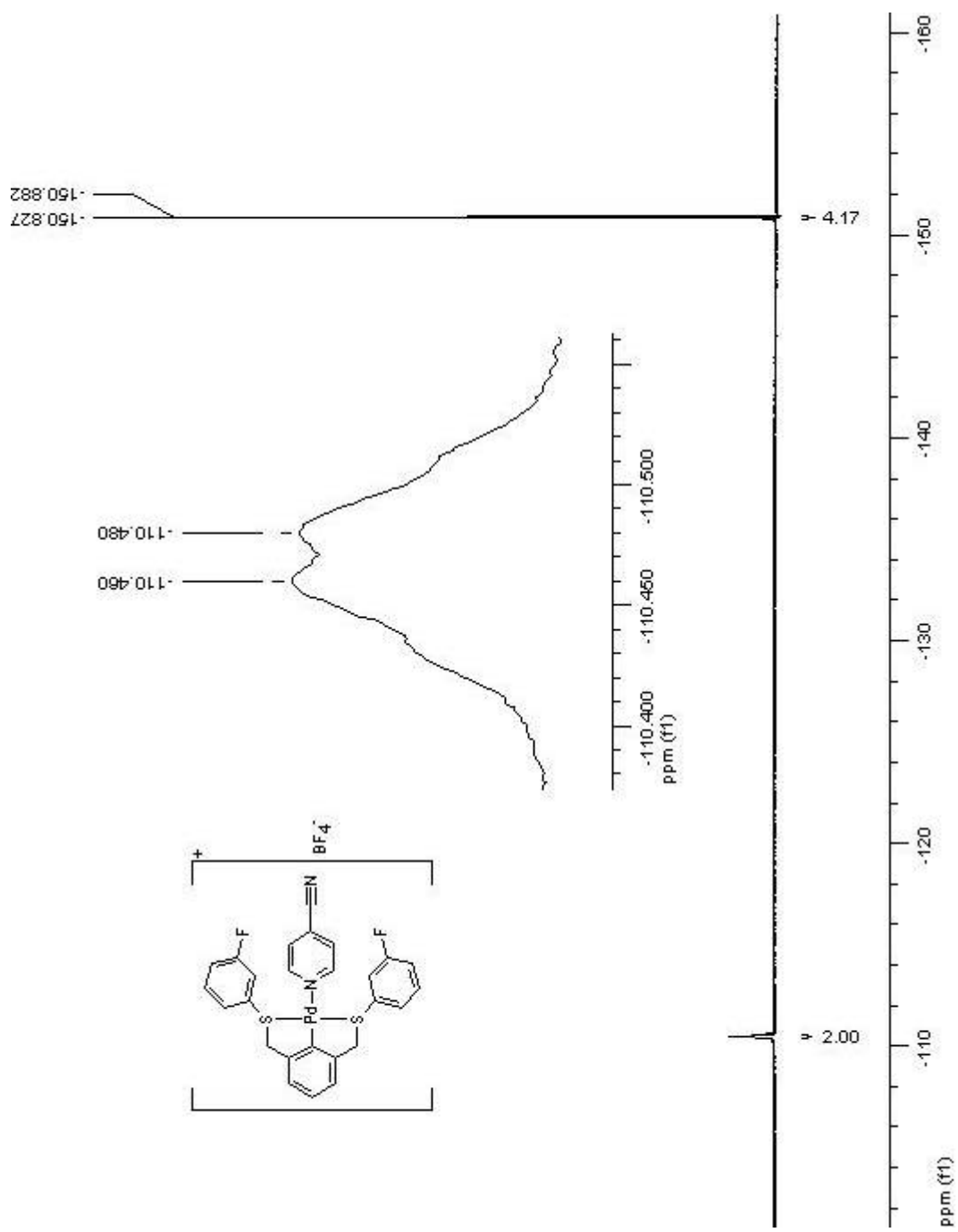


Figura A23. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 5.

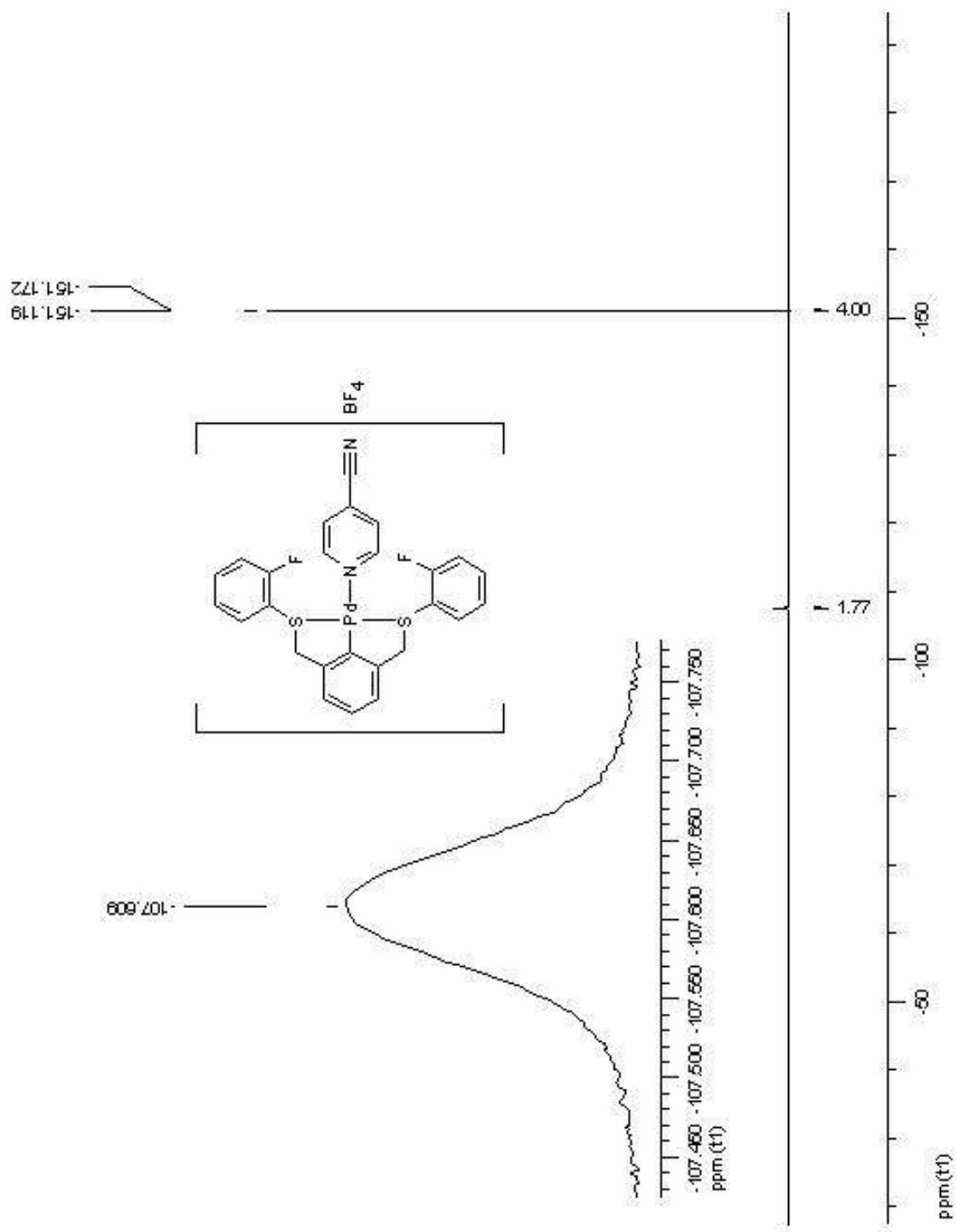


Figura A24. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto 6.

Apéndice B

Datos de la estructura de difracción de rayos X del compuesto 8

Distancias (Å)

Pd1	C1	1.971(14)
Pd1	N1	2.128(15)
Pd1	S1	2.306(5)
Pd1	S2	2.319(4)
Pd1	Pd1	3.211(2)
S1	C15	1.77(2)
S1	C14	1.83(2)
S2	C8	1.794(16)
S2	C7	1.816(16)
F1	C17	1.41(4)
F2	C10	1.30(3)
F3	B1	1.32(4)
F3	F5B	1.76(11)
F4A	B1	1.28(4)
F4A	F6B	1.33(9)
F4A	F4B	1.47(7)
F4B	F5A	1.11(8)
F4B	B1	1.22(5)
F5A	B1	1.44(7)
F5A	F5B	1.50(15)
F5B	B1	1.39(6)
F5B	F6A	1.42(11)
F6A	F6B	1.17(11)
F6A	B1	1.27(5)
F6B	B1	1.16(5)
N1	C21	1.10(2)
C1	C2	1.39(2)
C1	C6	1.45(2)
C2	C3	1.40(2)
C2	C7	1.49(2)
C3	C4	1.36(3)
C4	C5	1.42(3)
C5	C6	1.39(3)
C6	C14	1.45(3)
C8	C9	1.35(3)
C8	C13	1.42(2)
C9	C10	1.39(3)
C10	C11	1.39(4)
C11	C12	1.38(4)

C12	C13	1.34(3)
C15	C16	1.38(3)
C15	C20	1.42(3)
C16	C17	1.36(3)
C17	C18	1.39(4)
C18	C19	1.27(5)
C19	C20	1.39(4)
C21	C22	1.45(3)

Ángulos

C1	Pd1	N1	176.9(6)
C1	Pd1	S1	86.2(5)
N1	Pd1	S1	92.8(4)
C1	Pd1	S2	84.9(5)
N1	Pd1	S2	95.6(4)
S1	Pd1	S2	168.42(17)
C1	Pd1	Pd1	95.0(4)
N1	Pd1	Pd1	88.1(4)
S1	Pd1	Pd1	101.33(14)
S2	Pd1	Pd1	86.86(12)
C15	S1	C14	103.0(10)
C15	S1	Pd1	102.1(7)
C14	S1	Pd1	99.3(6)
C8	S2	C7	103.9(9)
C8	S2	Pd1	98.9(5)
C7	S2	Pd1	100.1(7)
B1	F3	F5B	52(4)
B1	F4A	F6B	53(2)
B1	F4A	F4B	52(3)
F6B	F4A	F4B	103(4)
F5A	F4B	B1	76(7)
F5A	F4B	F4A	115(7)
B1	F4B	F4A	56(3)
F4B	F5A	B1	55(3)
F4B	F5A	F5B	103(6)
B1	F5A	F5B	57(5)
B1	F5B	F6A	53(4)
B1	F5B	F5A	59(5)
F6A	F5B	F5A	76(7)
B1	F5B	F3	48(3)
F6A	F5B	F3	89(6)
F5A	F5B	F3	96(4)
F6B	F6A	B1	57(4)

F6B	F6A	F5B	112(6)
B1	F6A	F5B	62(4)
B1	F6B	F6A	66(4)
B1	F6B	F4A	62(4)
F6A	F6B	F4A	113(7)
C21	N1	Pd1	176.2(15)
C2	C1	C6	119.4(14)
C2	C1	Pd1	121.7(11)
C6	C1	Pd1	118.4(12)
C1	C2	C3	121.0(15)
C1	C2	C7	118.7(14)
C3	C2	C7	120.3(15)
C4	C3	C2	119.5(17)
C3	C4	C5	122.0(16)
C6	C5	C4	119.5(17)
C5	C6	C14	121.6(18)
C5	C6	C1	118.5(18)
C14	C6	C1	119.7(16)
C2	C7	S2	111.6(11)
C9	C8	C13	120.6(17)
C9	C8	S2	124.4(13)
C13	C8	S2	115.0(14)
C8	C9	C10	117.8(19)
F2	C10	C9	118(2)
F2	C10	C11	120(2)
C9	C10	C11	122(2)
C12	C11	C10	119(2)
C13	C12	C11	120(2)
C12	C13	C8	120(2)
C6	C14	S1	111.0(13)
C16	C15	C20	118(2)
C16	C15	S1	123.9(14)
C20	C15	S1	118.3(19)
C17	C16	C15	121(2)
C16	C17	C18	120(3)
C16	C17	F1	119(2)
C18	C17	F1	121(3)
C19	C18	C17	119(3)
C18	C19	C20	124(3)
C19	C20	C15	117(3)
N1	C21	C22	176(2)
F6B	B1	F4B	134(6)
F6B	B1	F6A	57(6)
F4B	B1	F6A	127(6)
F6B	B1	F4A	66(5)

F4B	B1	F4A	72(4)
F6A	B1	F4A	110(5)
F6B	B1	F3	103(5)
F4B	B1	F3	108(4)
F6A	B1	F3	120(4)
F4A	B1	F3	110(4)
F6B	B1	F5B	115(6)
F4B	B1	F5B	104(6)
F6A	B1	F5B	64(6)
F4A	B1	F5B	169(7)
F3	B1	F5B	81(7)
F6B	B1	F5A	130(5)
F4B	B1	F5A	49(5)
F6A	B1	F5A	84(6)
F4A	B1	F5A	107(5)
F3	B1	F5A	124(4)
F5B	B1	F5A	64(7)