



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**Nuevos Compuestos de Coordinación de Pd(II) tipo
[Pd(TMEDA)(Sφ)₂]. Evaluación de su Actividad
Catalítica en Reacciones de Acoplamiento C-C.**

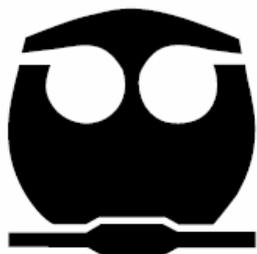
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

MANUEL BASAURI MOLINA



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	Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
Vocal	Prof. Graciela Edith Muller Carrera
Secretario	Prof. David Morales Morales
1er. Suplente	Prof. Norah Yolanda Barba Behrens
2do. Suplente	Prof. José Manuel Méndez Stivalet

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 3, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N. Ciudad Universitaria. 04510 Coyoacan, México, D.F.

Asesor del tema:

Dr. David Morales Morales

Sustentante:

Manuel Basauri Molina

**Nuevos Compuestos de Coordinación de Pd(II) tipo
[Pd(TMEDA)(SAr)₂]. Evaluación de su Actividad
Catalítica en Reacciones de Acoplamiento C-C.**

*A mis padres, Susana y Manolo;
a mi hermana Adriana*

Agradecimientos

A

mi madre y padre, porque son la guía de mi fuerza y espíritu. Este trabajo, en cada una de sus letras, es de ustedes. Gracias por ser mi fuente de motivación y por siempre impulsarme. Por apoyarme incondicionalmente en mis estudios y ayudarme a levantar en los momentos difíciles para continuar. Por ser a quienes más admiro y por ello brindo este trabajo, producto de mi joven carrera profesional. Afortunado seré siempre por tener su apoyo. Gracias por formarme en esta la primera y más importante etapa de mi vida. Estoy infinitamente agradecido.

A mi hermana Adriana, quien sin dudarlo me ha cuidado siempre y en quien conocí el amor entre iguales. Gracias por tu apoyo incondicional en todo momento, en especial en estos últimos años difíciles y en mi actividad académica que en ocasiones pareciera alejarme de la gente. Porque además has sido una gran maestra para mí desde pequeño. Gracias también por enseñarme a saberme parte de la Naturaleza, amarla y respetarla.

A mi familia, mi abuela, tíos, primos y sobrinos; que aunque en esta carrera ha sido difícil convivir con ustedes tanto como hubiera querido, siempre he sentido su apoyo y nunca han dudado de mí. A mi tía Miriam y mi tío Fernando muy en especial por sus consejos, cariño y acompañamiento.

A mi hermano Salvador, el rostro de la amistad. Este trabajo es también tuyo. Me siento muy afortunado por tener un amigo como tú. No dejes de enseñarme a poner los pies sobre la tierra.

A Svetia, por hacer grande mi corazón. Porque desde hace tres años, mi vida, mi quehacer científico, mi música, mi fe, se ha complementado y enriquecido con el amor. Gracias por acompañarme, sin tener que entenderme muchas veces; ¡por hacerme creer en mí mismo! Por compartir el deseo de ser siempre mejores. Estaré siempre agradecido con Dios por incluirte en mi vida.

A David, quien no solamente ha sido mi mejor y más importante maestro de toda la carrera, sino además un excelente amigo. Gracias por tus valiosos consejos, tu paciencia y por motivarnos a todos en este barco; por cada letra y signo en esta tesis. Gracias por introducirnos en este mundo exigente de la Ciencia y, dentro de este, ser ambiciosos.

A Ian, Adriana, Sergio y Anita, mis mejores amigos; porque me enseñaron la esperanza, me enseñaron a descubrirme a mí mismo, me enseñan todos los días que no hay imposibles. Porque puedo confiar en que la amistad vence al tiempo y la distancia. Quedo en deuda infinita.

A Licha, quien en mis momentos más difíciles de la carrera me ha dado una palabra de fe para saber que no estoy solo. Que no queda más que ponernos a trabajar todos con todos y para todos. Especialmente te agradezco por aquel muy difícil 2004 donde me invitaste a dejar mis sueños... y sustituirlos por ambiciones; donde hay que cansarse hasta el agotamiento, porque nadie puede dar lo que no tiene.

A mis grandes amigos a lo largo de mis estudios: Andrés Reyes, Gilberto Cruz, David Alcántara, Fernando Alvarado, Gerardo Tzompanzi, Carlos Liprandi, Carlos Maldonado, Ella Montaña, Mónica Dávila, Brenda Standford, Paloma Rosas, Paola Abarca, Elizabeth Gutiérrez, Karla Salas, Otto Hahn, Víctor Arista, Marco Tlatelpa, Enrique Jiménez, Itzel Alcérreca, Bianca Valderrama; con quienes he compartido este bello camino del entendimiento.

A Abraham Avellana y Roberto Velasco; excelentes amigos y colegas con quienes además he descubierto la sinergia de la Ciencia y la Música.

A mis amigos con quienes compartí el “cultivar un compromiso por el otro”, Laila, Pablo R.O., Sergio Esteves, Ricardo Lagunes, Rodrix, Juan Pablo Barrios (así como a su familia), Mago, Ricardo López, -mi gran amigo- Fernando “Trejo”, Daniel Guerrero, Carlos “Yomi”, Tote, Sofía, María Sabina, Emerson, Paulo, Iris, Dorys, Carlos Mendoza, Rodrigo Rivera, Guti, Alejandro, Esteban, Juan Fco., Johnny, Brigitte; y muchos más con quienes aprendí a no sentirme único dueño de mi trabajo.

A mis colegas y a la vez amigos del laboratorio de Química Inorgánica 3, Moi, Poncho, Valente, Fabiola, Oscar, Jimbo, Viviana, Juan Manuel, Héctor, Paty, Yunuem, Marco y Carlos; a mi amigo Gerardo Zaragoza por integrarme al ritmo de trabajo del laboratorio. Gracias a todos porque sin lugar a dudas el presente trabajo, que es una pequeña parte de lo mucho que he aprendido en el laboratorio, no sería posible sin el convivir diario con ustedes. Sus comentarios, aportaciones y su ayuda tanto en química como en la amistad, son invaluable para mí y me han hecho disfrutar más de la Ciencia.

A la I.Q. Martha Rodríguez y a la M. en C. Graciela Müller por sus correcciones y aportaciones para este trabajo escrito, así como su apoyo puntual en este importante proceso.

Agradezco también al Instituto de Química de la UNAM, entre otras cosas por demostrar ser una institución que valora el trabajo de sus estudiantes, tanto de posgrado como de licenciatura.

Al Dr. Simón Ortega y al Dr. Alfredo Toscano por su ayuda en la difracción de Rayos-X. A la M. en C. Nieves Zavala por su ayuda en los experimentos de resonancia magnética nuclear. Al I.Q. Luis Velasco y al M. en C. Javier Pérez por su ayuda en la espectrometría de masas.

Al financiamiento proporcionado por el proyecto CONACYT (J41206-Q) para este laboratorio.

A la Facultad de Química, por compartir con nosotros sus bastos recursos humanos, bibliográficos y tecnológicos para proveernos de una perspectiva química de la Naturaleza.

Finalmente, agradezco a la institución más importante de Iberoamérica, la cual demuestra año con año su empeño y compromiso para hacer de México un país que compite a nivel mundial; me siento orgulloso de presentar este trabajo, el inicio de mi carrera profesional, en la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra máxima casa de estudios.

M. B. M.

Índice

Abreviaturas	8
Resumen.....	9
Índice de Compuestos	10
Introducción	11
Objetivos	13
1. Antecedentes	
1.1 Los compuestos de coordinación y el comportamiento químico de paladio	14
1.2 Los requerimientos del catalizador y las reacciones de acoplamiento C-C.....	15
1.3 El parámetro de Hammett	18
1.4 El TMEDA y los bencetiolatos como ligantes.....	20
2. Síntesis y caracterización de precursores catalíticos con bencetiolatos fluorados	
2.1 Síntesis de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₅) ₂] (1) y [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (2)	23
2.2 Caracterización de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₅) ₂] (1)	25
2.2.1 Propiedades físicas.....	25
2.2.2 Espectrometría de masas.....	26
2.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹ H.....	27
2.2.4 Resonancia magnética nuclear de ¹⁹ F{ ¹ H}	28
2.2.5 Espectroscopía de IR.....	30
2.2.6 Espectroscopía UV-Vis.....	32
2.2.7 Difracción de rayos-X de monocristal	33
2.3 Caracterización de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (2).....	37
2.3.1 Propiedades físicas.....	37
2.3.2 Espectrometría de masas.....	38
2.3.3 Resonancia magnética nuclear de ¹ H.....	39
2.3.4 Resonancia magnética nuclear de ¹⁹ F{ ¹ H}	40
2.3.5 Espectroscopía de IR.....	41
2.3.6 Espectroscopía UV-Vis.....	42

2.3.7 Difracción de rayos-X de monocristal	43
3. Actividad catalítica de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₅) ₂] (1) y [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (2)	
3.1 Comparación de la actividad catalítica entre los compuestos fluorados (1) y (2)	47
3.2 Estudio de la actividad catalítica de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] frente a sustratos de diferente densidad electrónica.....	49
4. Síntesis y caracterización de [Pd(TMEDA){SC ₆ H ₄ -2-(SiPh ₃) ₂ }] (3)	
4.1 Síntesis de [Pd(TMEDA){SC ₆ H ₄ -2-(SiPh ₃) ₂ }] (3)	52
4.2 Caracterización de [Pd(TMEDA){SC ₆ H ₄ -2-(SiPh ₃) ₂ }] (3)	53
4.2.1 Propiedades físicas.....	53
4.2.2 Espectrometría de masas.....	53
4.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	54
4.2.4 Espectroscopía de IR.....	55
4.2.5 Espectroscopía UV-Vis.....	57
4.2.6 Difracción de rayos-X de monocristal	58
5. Evaluación catalítica de [Pd(TMEDA){SC ₆ H ₄ -2-(SiPh ₃) ₂ }] (3).....	61
6. Conclusiones	62
7. Metodología e instrumentación	
7.1 Reactivos y disolventes para la síntesis de catalizadores.....	63
7.2 Síntesis de los catalizadores.....	64
7.3 Reactivos y disolventes para las catálisis.....	64
7.4 Procedimiento para la evaluación y comparación de la actividad entre los catalizadores.....	65
7.5 Estudio de la reacción frente a distintos sustratos	65
7.6 Instrumentación.....	65
8. Referencias.....	67
Anexo A. Datos cristalográficos de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₅) ₂] (1).....	69
Anexo B. Datos cristalográficos de [Pd(TMEDA)(SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (2).....	75
Anexo C. Datos cristalográficos de [Pd(TMEDA){SC ₆ H ₄ -2-(SiPh ₃) ₂ }] (3)	79

Abreviaturas

M(II)	Metal M en estado de oxidación II
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina
S ϕ , SAr	Benciolato
SAr _F	Benciolato fluorado
R	Grupo vinilo o arilo
X	Halogeno
E	Grupo B(OH) ₂ o SnR ₃
cat.	Catalizador
Ar	Arilo
L	Ligante cualquiera
σ^*	Orbital σ de antienlace
σ_x	Parámetro de Hammett
(N \curvearrowright N)	Ligante N,N'-bidentado de alquil o arildiamina
T.A.	Temperatura ambiente
h	Horas
p.f.	Punto de fusión
EM	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa-carga
FAB ⁺	Bombardeo rápido de átomos
IR	Espectroscopía infrarroja
RMN-	Resonancia magnética nuclear de:
¹ H	Protón
¹⁹ F{ ¹ H}	Flúor desacoplado de protón
¹³ C{ ¹ H}	Carbono desacoplado de protón
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
UV-Vis	Espectroscopía UV-Visible
nm	Nanómetros
Å	Amstrongs
DMF	N,N-dimetilformamida
CG/EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
OAc	Acetato

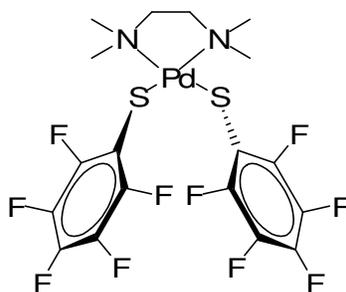
Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de compuestos de coordinación de Pd(II) tipo $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SAr})_2]$ (donde $\text{SAr} = \text{SC}_6\text{F}_5$, $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ y $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3\text{)}$; TMEDA = N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina) mediante reacciones de metátesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ con las sales de plomo(II) de los bencentiolatos SAr. Los compuestos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas y posteriormente evaluada su actividad catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura donde se utilizaron bromobencenos *p*-sustituídos y ácido fenilborónico como sustratos para formar los bifenilos correspondientes.

Experimentos de difracción de rayos-X de monocristal de los tres compuestos permitieron identificar interacciones intermoleculares F...F en los compuestos con ligantes fluorados.

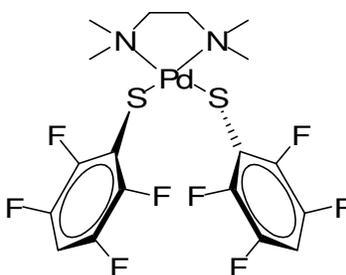
Se observó además un comportamiento lineal entre el rendimiento de la reacción catalítica y el carácter electroatractor de los sustituyentes en posición *-para* de los bromobencenos empleados en el presente estudio.

Índice de compuestos



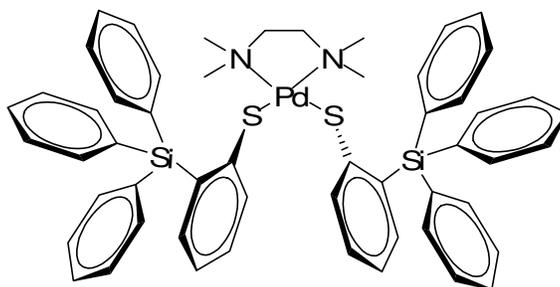
(1)

[Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂]
bis(pentafluorobencentiolato) de
N,N,N',N'-tetrametiletilendiaminpaladio(II)



(2)

[Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂]
Bis(2,3,5,6-tetrafluorobencentiolato) de
N,N,N',N'-tetrametiletilendiaminpaladio(II)



(3)

[Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂}₂]
Bis(2-(trifenilsili)-bencentiolato) de
N,N,N',N'-tetrametiletilendiaminpaladio(II)

Introducción

Las reacciones de formación de enlaces C-C son uno de los procesos más importantes en la química orgánica. Sin embargo, antes de la década de 1970, no se contaba con métodos directos para la obtención de este tipo de enlaces entre especies insaturadas, como los grupos vinílicos y arílicos. El descubrimiento de reacciones, catalizadas por metales de transición, que tuvieron éxito ante tales requerimientos, las convirtieron en poco tiempo en una de las herramientas más poderosas y útiles para la síntesis orgánica^[1]. Además se han descubierto diferentes sistemas de reacción que utilizan compuestos con metales de transición, en su mayoría paladio, como catalizadores en las reacciones de este tipo; una evolución en estos sistemas se dio cuando se emplearon sustratos con metales de electronegatividad media, por ejemplo Mg^[2], Zn^[3], B^[4], Al^[5], Sn^[6] y Zr^[7]; resultando los derivados de Zn los que presentaron una mayor reactividad. Sin embargo, ha sido muy notable la quimioselectividad alcanzada con el uso de derivados de B^[8] y Sn^[9]. Así, la reacción de Suzuki, descubierta en 1979^[10], integra el uso de un catalizador de paladio para el acoplamiento C_{sp2}-C_{sp2} empleando un organoborano vinílico o aromático como uno de los sustratos de la reacción y un halogenuro de vinilo o arilo como el otro. El informe específico del acoplamiento C_{arilo}-C_{arilo} se reportó por primera vez en 1981^[11] y desde entonces esta reacción es denominada como de Suzuki-Miyaura.

El estudio de compuestos de Pd(II) como catalizadores para la reacción Suzuki-Miyaura ha sido extenso, sin embargo, a pesar del también amplio estudio de compuestos de coordinación de Pd con ligantes amínicos, en la literatura no encontramos su empleo como catalizadores potenciales para esta reacción.

De tal manera que, debido a las conocidas propiedades quelatantes del compuesto tetrametiletilendiamina (TMEDA) así como de los buenos resultados obtenidos con el uso de bencenotolatos (SAr) en el grupo de trabajo para el control fino de las propiedades estéricas y electrónicas de sus derivados de metales de transición en el grupo de trabajo; sería deseable sintetizar compuestos del tipo $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SAr})_2]$ y evaluar su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura.

Objetivos

Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación del tipo $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SAr})_2]$.

Evaluar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en reacciones de acoplamiento C-C.

Evaluar el efecto de diferentes *para*-sustituyentes en los halobencenos en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, mediados por compuestos del tipo $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SAr}_F)_2]$.

1. Antecedentes

1.1 Los compuestos de coordinación y el comportamiento químico de paladio.

Es ampliamente sabido que las especies con configuración electrónica d^8 en su capa de valencia, como Ni(II), Pd(II) y Pt(II), son ideales para formar compuestos cuadrados, ya que el arreglo de electrones en los orbitales, producto de una distorsión a la geometría octaédrica, les confiere una energía de estabilización cristalina mayor que para otros metales. Esto se presenta más en los derivados de paladio y platino, debido a que se requiere una disminución de la multiplicidad de espín, y en el caso de los derivados de níquel, los orbitales d pueden ser lo suficientemente pequeños para que la pérdida de energía por apareamiento de electrones sea mayor que el desdoblamiento cristalino, adoptando la geometría octaédrica que requiere menos energía en compuestos de campo débil.

El estado de oxidación (II) en estos metales produce enlaces fuertes con sus ligantes ya que los electrones compartidos en el enlace que provienen del metal (y en donde la densidad electrónica se encuentra en mayor medida sobre los ligantes) son el par de electrones originalmente en el orbital s , con lo que no altera el carácter estructural de los metales d^8 pero disminuye el apantallamiento en la capa de valencia, aumentando la carga nuclear efectiva que sienten los ligantes.

Por otro lado, la reacción de adición oxidativa^[12(a)] es un proceso común en compuestos de coordinación de metales de transición y en general se favorece cuando el metal se encuentra en bajos estados de oxidación, los ligantes tienen un carácter electrodonador hacia éste así como poca movilidad y volumen para promover la interacción con los reactivos (p.ej. de tipo **R-X**) con

el metal central. Los reactivos además deberán ser preferentemente solubles en el medio de reacción.

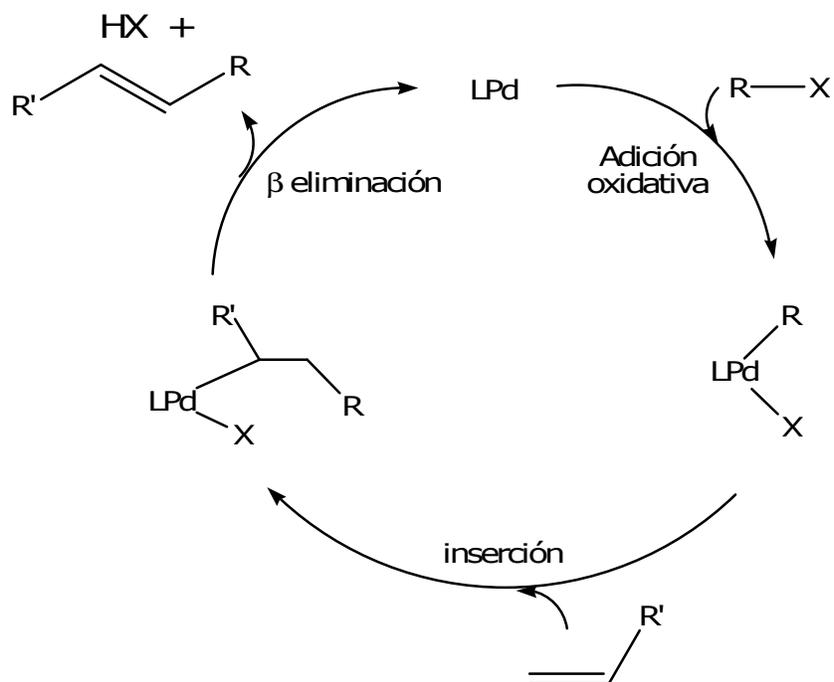
El tamaño de Pt, muy parecido al de Pd debido a la contracción lantánida, genera enlaces más fuertes con los ligantes por la mayor carga nuclear efectiva a la misma distancia al núcleo. En compuestos que han sufrido adición oxidativa, dando lugar a especies octaédricas con estado de oxidación (IV), la fuerza del enlace es tal que el proceso contrario, de eliminación reductiva, es menos probable que en el caso de paladio^[12(b)].

1.2 Los requerimientos del catalizador y las reacciones de acoplamiento C-C.

En las reacciones de acoplamiento C-C (ver Introducción) se ha visto que hay una relación entre la eficiencia del catalizador con la reacción en específico que va a catalizar: como para cualquier otra reacción, en este caso es importante el tamaño, la geometría, la fuerza de enlace entre metal y ligantes, entre el metal y los sustratos, y la estabilidad de los productos finales. Se han planteado mecanismos generales en base a la identificación de las especies intermediarias en estas reacciones^[13]. Esta información permite el análisis y planteamiento de propiedades deseables en nuevos sistemas catalíticos.

Haciendo uso de las propiedades químicas y estructurales mencionadas para los compuestos cuadrados de Pd(II), vemos^[13] que al reaccionar frente a sustratos de tipo **R-X** puede llevarse a cabo la reacción de adición oxidativa formando derivados octaédricos de Pd(IV). Los dos nuevos ligantes: el grupo **R** donador σ y **X**⁻ pueden situarse en posición *trans* o *cis*, cambiando la geometría del compuesto y lo más importante, cambiando la susceptibilidad de ataque sobre el carbono del grupo **R** enlazado al metal frente a otra especie presente en el medio. La presencia de una especie **R'-H** en el medio de reacción ahora puede dar lugar a acoplamientos C-C con el carbono del grupo **R**

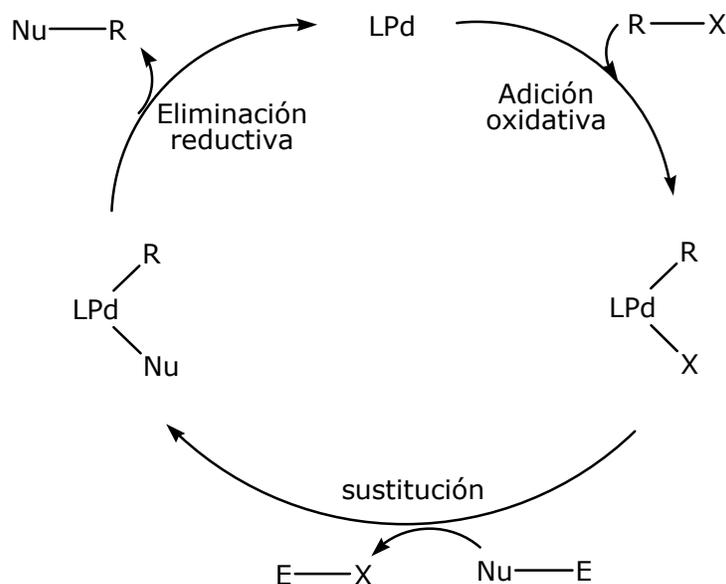
en el complejo formando un ligante nuevo que es eliminado hacia el medio vía eliminación reductiva de R-R' promovida por la formación paralela de **H-X**, una de las reacciones catalíticas comunmente usadas para síntesis orgánica que sigue este mecanismo general propuesto es la llamada reacción de Heck (Esquema 1.2.1).



Esquema 1.2.1 Mecanismo propuesto para la reacción de Heck.

En otro tipo de reacciones de acoplamiento, tras la adición oxidativa de **R-X**, se lleva a cabo una metátesis, donde una especie **Nu-E** presente en el medio promueve la sustitución de **X** por **Nu** en el complejo eliminando **E-X**; dado que **Nu** tiene carácter nucleofílico, la nueva proximidad entre **R** y **Nu** puede ser la suficiente para formar el enlace C-C y producir **R-Nu** vía eliminación reductiva regenerándose el catalizador; los acoplamientos C-C de tipo Suzuki, así como los de tipo Stille, son reacciones que siguen el mecanismo propuesto mencionado. Para el caso concreto de la reacción de Suzuki-Miyaura,

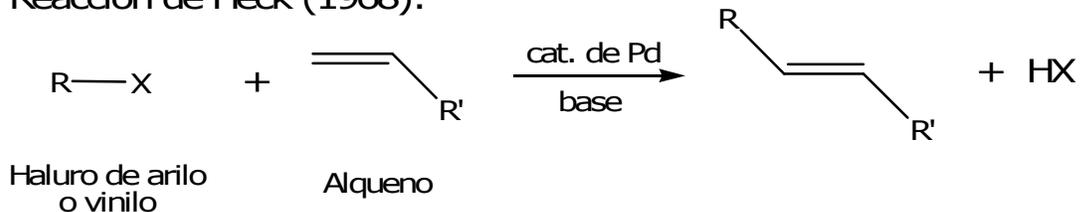
R=aril, **Nu**=aril, **E**=B(OH)₂; para la reacción de Stille, **R**=aril o vinil, **Nu**=aril, **E**=SnR'₃ (Esquema 1.2.2).



Esquema 1.2.2 Mecanismo propuesto para las reacciones de Suzuki y Stille.

A la fecha, los pasos de adición oxidativa, seguida de un rearrreglo en la molécula (sustitución, reinsertión, etc.) y finalmente la eliminación reductiva; han mostrado constituir el mecanismo más probable que opera en reacciones de acoplamiento C-C. El esquema 1.2.3 resume las reacciones mencionadas.

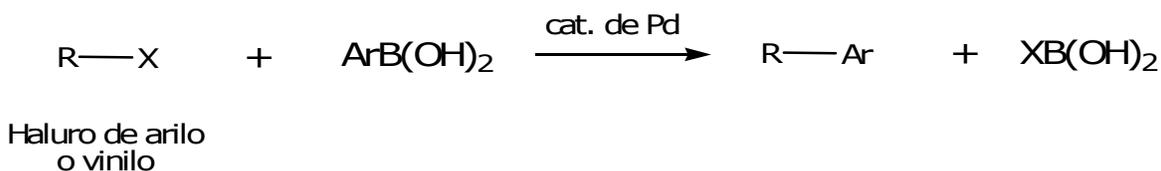
Reacción de Heck (1968):



Reacción de Stille (1978):



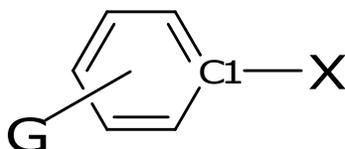
Reacción de Suzuki (1979):



Esquema 1.2.3 Algunas reacciones de acoplamiento C-C

1.3 El parámetro de Hammett.

Dado el mecanismo propuesto, la velocidad de la reacción en el acoplamiento Suzuki-Miyaura depende de, entre otros factores, la naturaleza de las especies **R-X** y **Ar-B(OH)₂**; además se ha observado^[14] que a menor densidad electrónica sobre el carbono enlazado al halógeno del grupo R-X (**C1**, Esquema 1.3.1), la reacción ocurre más rápido, probablemente debido a que dicho carbono es más susceptible a la transferencia de un par de electrones del metal hacia el orbital σ^* de **C1**.



Esquema 1.3.1 La densidad electrónica de C1 en el sustrato R-X se puede controlar mediante sustituyentes G en el anillo aromático.

Por otro lado, el parámetro de Hammett^[15] (σ_x) es un valor que nos permite relacionar el efecto electroattractor de sustituyentes (G) en la posición *meta* o *para* del anillo aromático sobre **C1** en halogenuros de arilo. Estos valores se han determinado tomando como base al ácido benzoico a partir de la ecuación:

$$\sigma_x = \log K_x - \log K_H$$

Donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25°C y K_x es la constante correspondiente para el ácido benzoico *meta* o *para* sustituido.

Los valores determinados de σ_x para algunos sustituyentes en posición *para* se muestran en la tabla 1.3.2.

Tabla 1.3.2 Valores del parámetro de Hammett (σ_x) para algunos sustituyentes en posición *-para* del ácido benzóico.

Sustituyente en Posición <i>-para</i>	Parámetro de Hammett ^[5] , (σ_x)
-NH ₂	-0.66
-OH	-0.37
-Ome	-0.27
-Me	-0.17
-Et	-0.15
-H	0
-Cl	0.23
-Br	0.23
-CHO	0.42
-COOH	0.45
-COMe	0.5
-CN	0.66
-NO ₂	0.78

1.4 El TMEDA y los bencentiolatos como ligantes.

Volumen pequeño, poca distorsión a la geometría plana y carácter electrodonador hacia el metal central son factores deseables en los ligantes presentes en un precursor catalítico dado para las reacciones de acoplamiento C-C, de modo que el reactivo pueda tener interacción óptima con el metal central sin impedimento estérico de los ligantes y que el catalizador sea susceptible de sufrir la reacción de adición oxidativa. Una forma de disminuir la rotación y movilidad es que los ligantes empleados sean o se puedan comportar como quelatos.

Se espera que al utilizar la combinación de ligantes quelato N,N'-bidentados y compuestos de Pd(II) se obtengan especies con potencial actividad catalítica. En esta parte es importante mencionar que se han sintetizado diversos cloruros de alquil y arildiaminpaladio(II)^[16] del tipo $[\text{Pd}(\text{N}(\text{N})(\text{Cl})_2)]$, observándose que la síntesis de estos compuestos con diaminas primarias y secundarias requieren del control cuidadoso del pH en el medio de reacción, hecho que no es necesario cuando se emplean diaminas terciarias. El uso de la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) ofrece esta ventaja y los tres enlaces de distancia entre ambos nitrógenos permiten el acomodo estereoquímico adecuado para que los pares de electrones libres de los nitrógenos se coordinen fácilmente con PdCl₂ formando el compuesto cuadrado de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ ^[17].

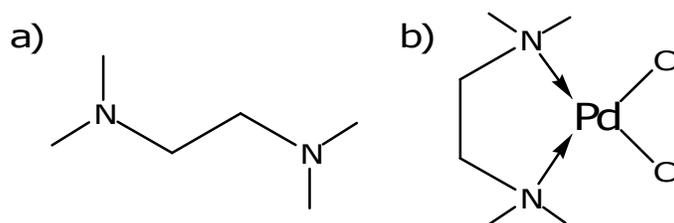
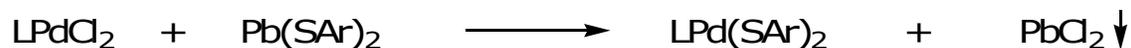


Figura 3.4.1 Representación de la TMEDA a) libre y b) como ligante bidentado formando el compuesto cuadrado distorsionado de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ ^[17].

La densidad electrónica sobre el metal central es un aspecto importante en su potencial reactividad catalítica. Como se ha dicho, el catalizador debe ser susceptible, para el caso particular de las reacciones de acoplamiento C-C, a la adición oxidativa y posteriormente a la eliminación reductiva para regenerarse. Si los ligantes retiran demasiada densidad electrónica, el enlace de éstos con el metal es débil y la reacción puede conducir a la sustitución en lugar de la adición oxidativa. Por ello es preferible controlar la inducción electrónica sobre el metal central, por medio de la selección cuidadosa del resto de los ligantes que pueden constituyen un catalizador o un precursor catalítico dado.

En este sentido existe evidencia^[18] sobre reacciones de sustitución de los ligantes cloruro en especies $[M(L)_2(Cl)_2]$ por bencentiolatos ^-SAr .



Esquema 1.4.2 Reacción de sustitución de cloruros por bencentiolatos utilizando sales de plomo del tipo $[Pb(SAr)_2]$.

Esta reacción (Esquema 1.4.2) se ve promovida ya que el cloruro de plomo precipita, siendo esta la fuerza motriz que desplaza el equilibrio hacia productos.

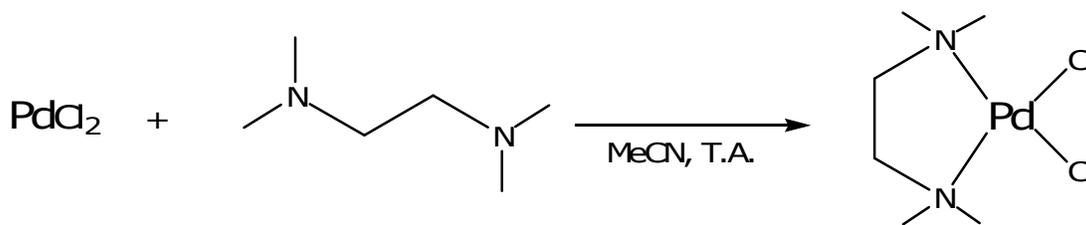
El fenilo es un grupo electroatractor pero además pueden emplearse bencentiolatos con sustituyentes específicos en el anillo aromático para controlar su efecto electrónico sobre el metal en el catalizador. Así, se han utilizado ampliamente bencentiolatos fluorados en distinta cantidad y posición en el anillo aromático con el fin de modular de manera fina los efectos electrónicos de estos ligantes sobre el centro metálico, siendo así posible promover de manera racionalizada, por ejemplo, la reacción inicial de adición oxidativa en procesos de acoplamiento C-C.

Además, los bencentiolatos fluorados ofrecen la ventaja adicional de poder dar lugar a especies monoméricas, evitando la bien conocida polimerización del compuesto con tiolatos durante su síntesis, aumentando también el momento dipolar confiriéndole mayor solubilidad en disolventes polares.

2. Síntesis y caracterización de precursores catalíticos con bencentiolatos fluorados.

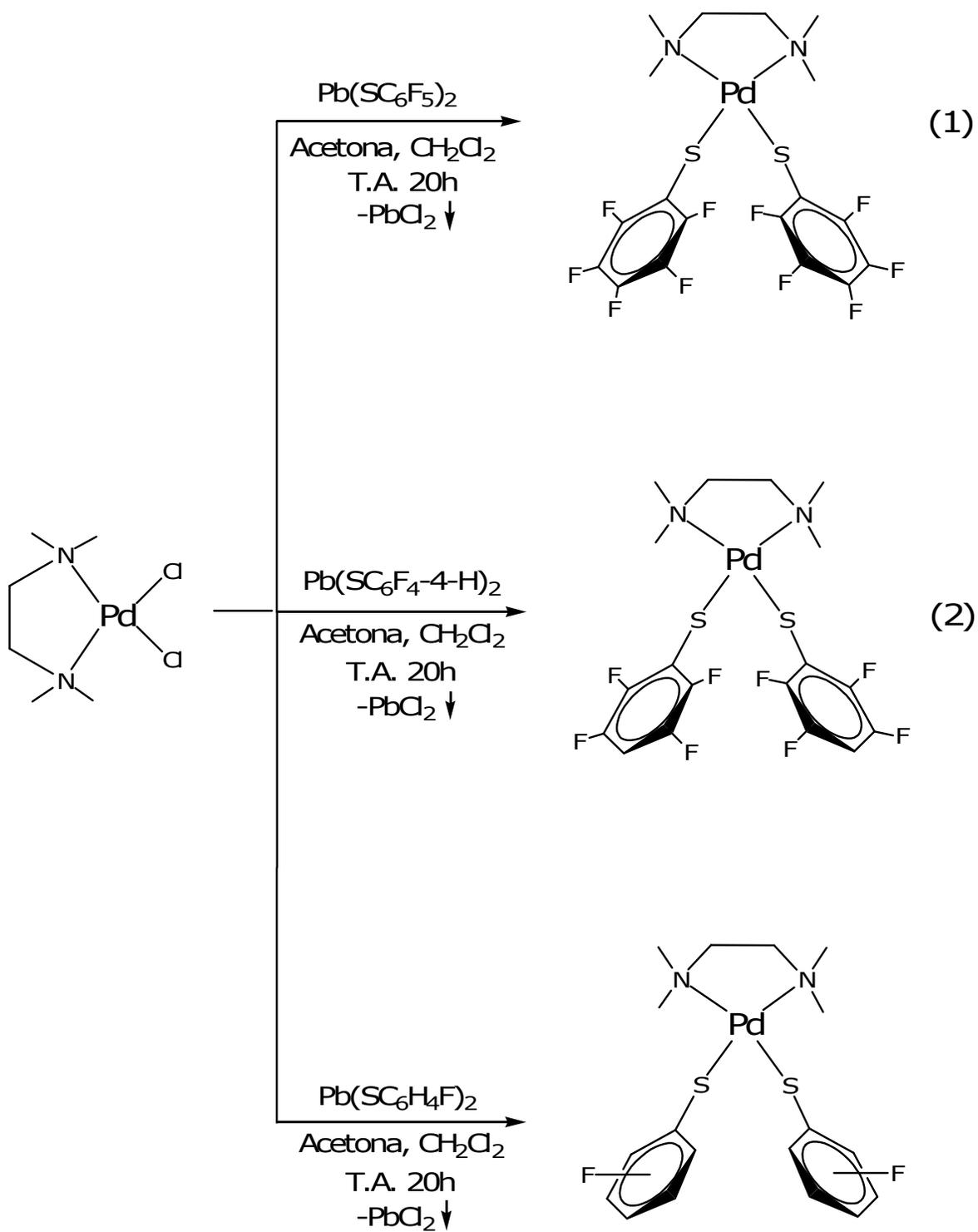
2.1 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1) y $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (2).

A partir de una modificación al procedimiento reportado en la literatura^[17], se sintetizó el complejo $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ de acuerdo a la siguiente reacción.



Esquema 2.1.1 Reacción de síntesis de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$.

Con este compuesto, se llevaron a cabo reacciones de metátesis como la ilustrada en el Esquema 1.3.1. La fuente de bencentiolatos fluorados fueron las sales de plomo(II) de pentafluorobencentiolato $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$, 2,3,5,6-tetrafluorobencentiolato, $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$, y *orto*, *meta* y *para* monofluorobencentiolatos $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$, $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$ y $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})_2]$. De estas reacciones también se obtiene como subproducto PbCl_2 que es insoluble en el medio de reacción desplazando el equilibrio hacia productos (Esquema 2.1.2).



Esquema 2.1.2 Reacciones de metátesis para la obtención de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ (1) y $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$ (2).

Tras la eliminación del precipitado PbCl_2 por filtración, el análisis por comatografía en placa fina de la mezcla de reacción reveló la presencia de un sólo producto para las dos primeras reacciones (compuestos **1** y **2**). Estos productos se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas que se discuten más adelante (ver secciones 4.2 y 4.3). Los compuestos (**1**) y (**2**) se obtuvieron con rendimientos de 76 y 77%mol, respectivamente, en base a $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$. Se aprecia que la síntesis no implica calentamiento y se obtiene en un tiempo relativamente corto (20h). La reacción con las sales monofluoradas de plomo no mostró el mismo patrón de reactividad, dando lugar a la formación de una mezcla de compuestos insolubles, probablemente de especies poliméricas. Este resultado era esperado ya que la disminución de la cantidad de átomos de flúor en el anillo repercute de manera importante en la capacidad donadora del tiolato, llevando en estos casos a comportarse como el tiofenol, promoviendo la formación de especies oligoméricas.

2.2 Caracterización de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1**).**

2.2.1 Propiedades físicas.

El compuesto $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**1**) es un sólido de color rojo parcialmente soluble en diclorometano y cloroformo e insoluble en hexano que descompone a 190-195°C, es estable al aire y la humedad. Su peso molecular es de 620.87g/mol.

2.2.2 Espectrometría de masas.

Para la EM se tomó una muestra sólida del compuesto (**1**) y se analizó por la técnica de FAB⁺, presentando el siguiente espectro:

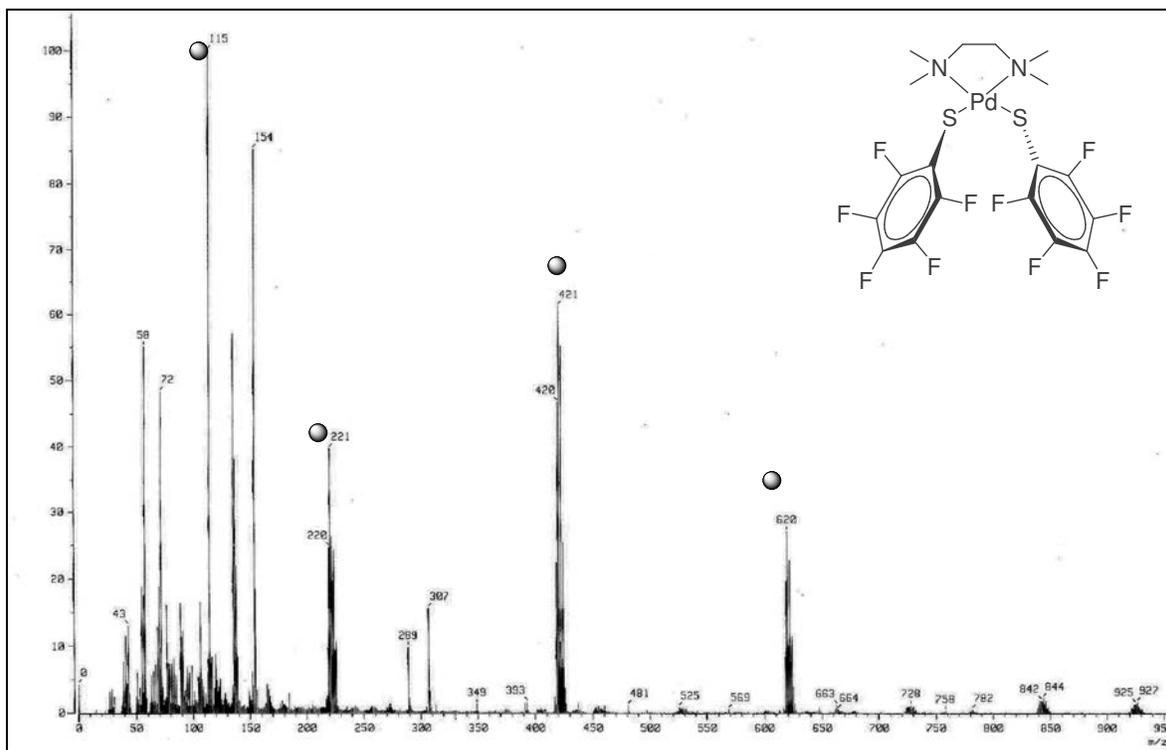


Figura 2.2.2.1 Espectro de masas FAB⁺ de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1**).**

En el espectro se observa una pico intenso en 620m/z correspondiente al ión molecular. La señal en 421m/z es generada por la pérdida de un ligante bencentiolato (SC₆F₅). Las señales en 115 y 221m/z corresponden al TMEDA y a la pérdida de los dos ligantes bencentiolato, respectivamente.

Cabe decir que en los experimentos de espectrometría de masas llevados a cabo, los compuestos son colocados inicialmente en una matriz que genera la señal intensa observada en 154m/z.

2.2.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H .

El espectro del compuesto TMEDA libre obtenido en un experimento a 400MHz utilizando CDCl_3 como disolvente, obtenido anteriormente, muestra dos tipos de protones con ambientes químicos distintos: un singulete en δ 2.38ppm correspondiente a los protones de los metilenos (A) y un singulete en δ 2.24ppm correspondiente a los protones de los metilos (B) (Figura 4.2.3.1), con una relación en la integración de 1:3, respectivamente.

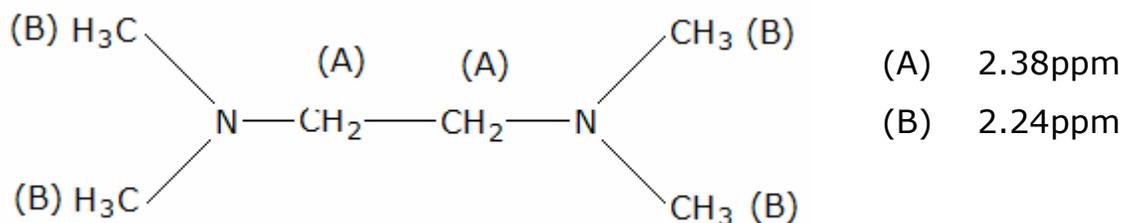


Figura 2.2.3.1 Protones químicamente equivalentes en TMEDA y sus desplazamientos químicos.

A pesar de que los únicos protones que presenta el compuesto (**1**) son los metilénicos y metílicos del ligante TMEDA, éstos generan señales a campo más bajo en comparación con la TMEDA libre debido a que en el complejo, hay una desprotección electrónica ya que el par de electrones libres de las aminas ahora participa en el enlace de coordinación con el centro metálico.

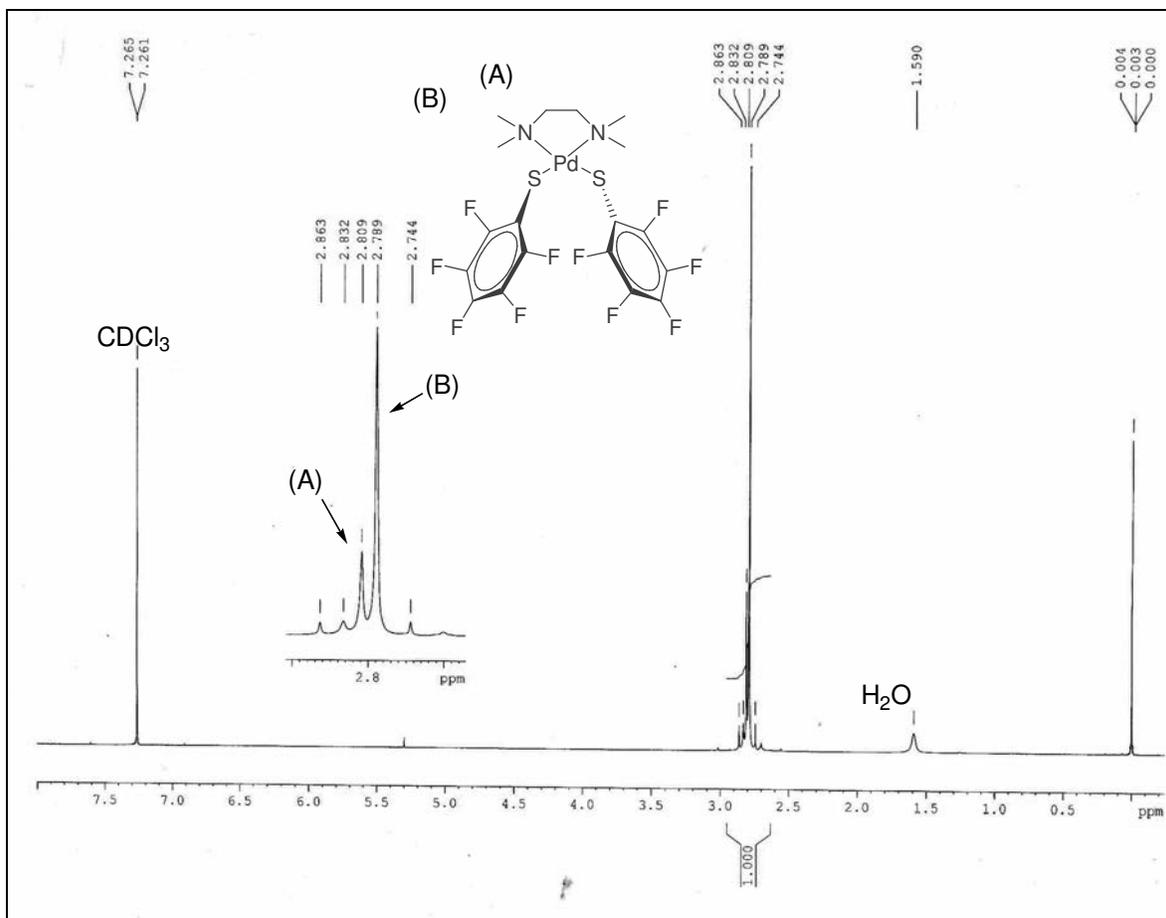


Figura 2.2.3.2 Espectro de RMN- ^1H a 300MHz de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1) a 25°C, utilizando CDCl_3 como disolvente .

En el espectro (Figura 2.2.3.2) se observa un singulete en δ 1.59ppm correspondiente a humedad probablemente del disolvente o del compuesto bajo análisis. La ampliación de la región de δ 2.5-3ppm permite observar a los protones de los metilos en δ 2.79ppm mientras los protones de los metilenos se observan en δ 2.81ppm, mostrando el efecto inductor de la TMEDA hacia el centro metálico. Adicionalmente se observan señales de baja intensidad en δ 2.74, 2.83 y 2.86ppm las cuales muy probablemente corresponden a isómeros conformacionales de la molécula. La señal en δ 7.26ppm corresponde al disolvente cloroformo.

2.2.4 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

El compuesto (**1**) presenta tres tipos de flúors químicamente diferentes, correspondientes a su posición *-orto*, *-meta* y *-para* en el ligante bencentiolato. Dado que se encuentran en un anillo aromático, se presentan acoplamientos entre ellos.

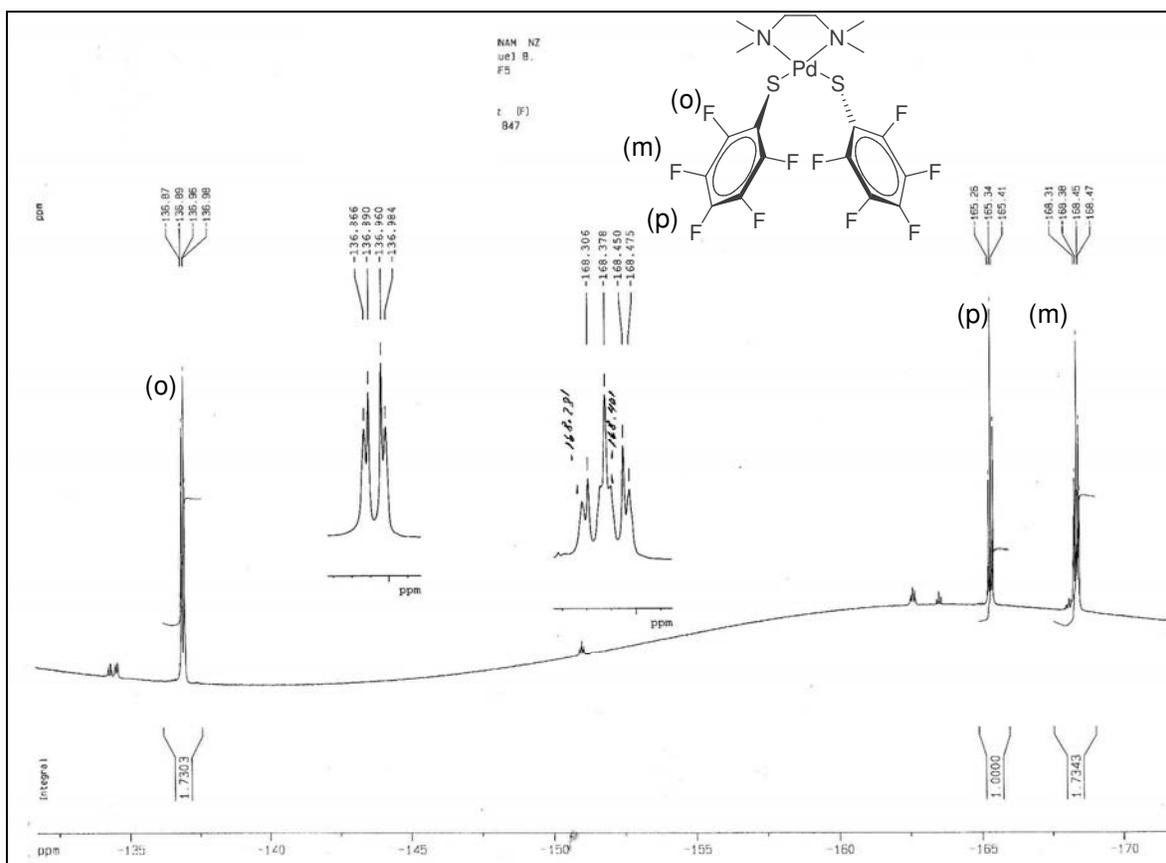
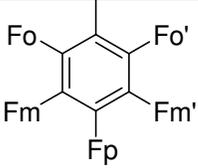


Figura 2.2.4.1 Espectro de RMN- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de 282MHz de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**1**) a 25°C , utilizando CDCl_3 como disolvente.

El espectro muestra multipletes centrados en 136.92, 165.34 y 168.45ppm, correspondientes a los flúors en las posiciones *-orto*, *-para* y *-meta* del anillo aromático, respectivamente. Se observan además cuatro señales de muy baja intensidad debido a la presencia de posibles isómeros en disolución.

A partir del doble de dobles correspondiente a los flúors en posición *-orto* y al triplete que presentan los flúors en posición *-para* se han podido obtener las siguientes constantes de acoplamiento (J) (Tabla 2.2.4.2):

Tabla 2.2.4.2 Algunas constantes de acoplamiento (J) para el compuesto (1).

Anillo fluorado	Tipo de acoplamiento	J calculada (Hz)
	Fo-Fm	26.5
	Fo-Fm'	6.8
	Fp-Fm	19.7

2.2.5 Espectroscopía de IR.

Los grupos funcionales que pueden presentar vibraciones características para el compuesto (**1**) son los metilos, metilenos, enlaces C-N, C-S, C-F y C=C, éste último en anillos aromáticos. Para el análisis espectroscópico en infrarrojo se tomó una muestra sólida y se utilizó la técnica de pastilla de KBr en el espectrofotómetro. El resultado se muestra a continuación:

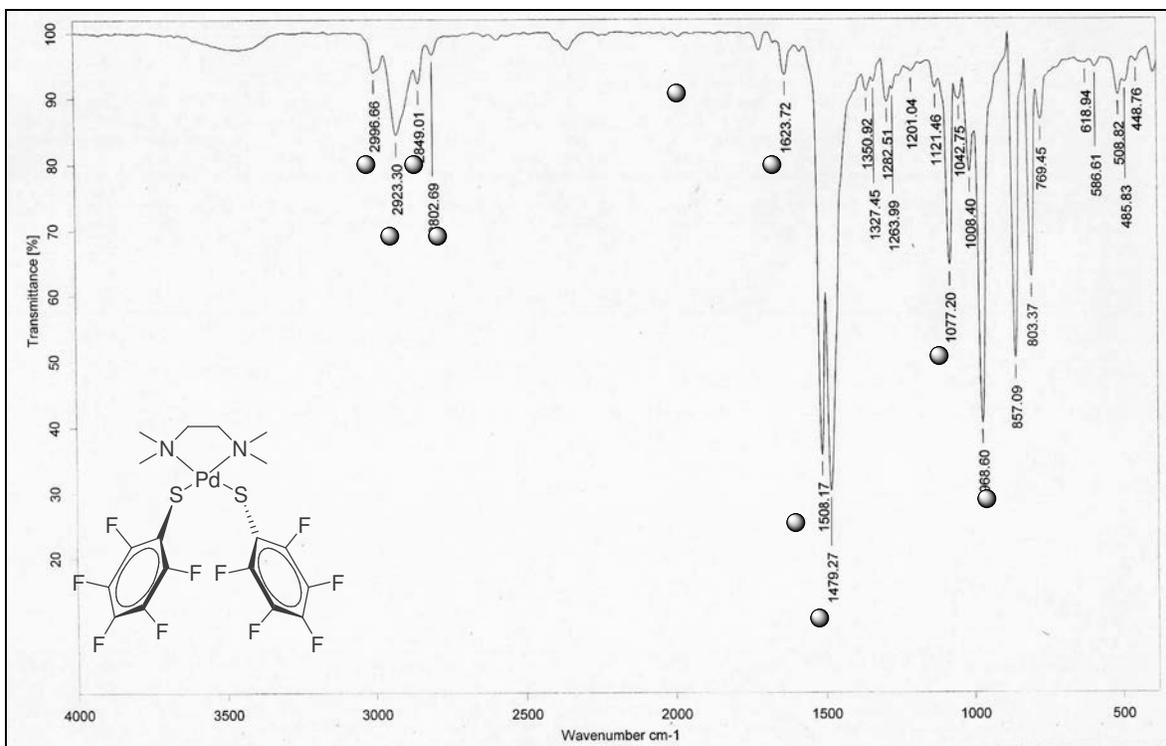


Figura 2.2.5.1 Espectro de IR de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

Las bandas características para las vibraciones de los grupos funcionales mencionados se muestran en la Tabla 2.2.6.2.

Tabla 4.2.5.2 Bandas características de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

Banda(s) característica(s) cm ⁻¹	Grupos Funcionales
2802 2849 2923 2996	-CH ₂ - y -CH ₃
1479	-C-S-
1623 1508	C _{arilo} -C _{arilo}
968	-C-N-
Sobretonos 2400-2000	Arilo hexasustituído
1077	-C-F

2.2.6 Espectroscopía UV-Vis.

El experimento se realizó con una muestra del compuesto en disolución de CH₂Cl₂.

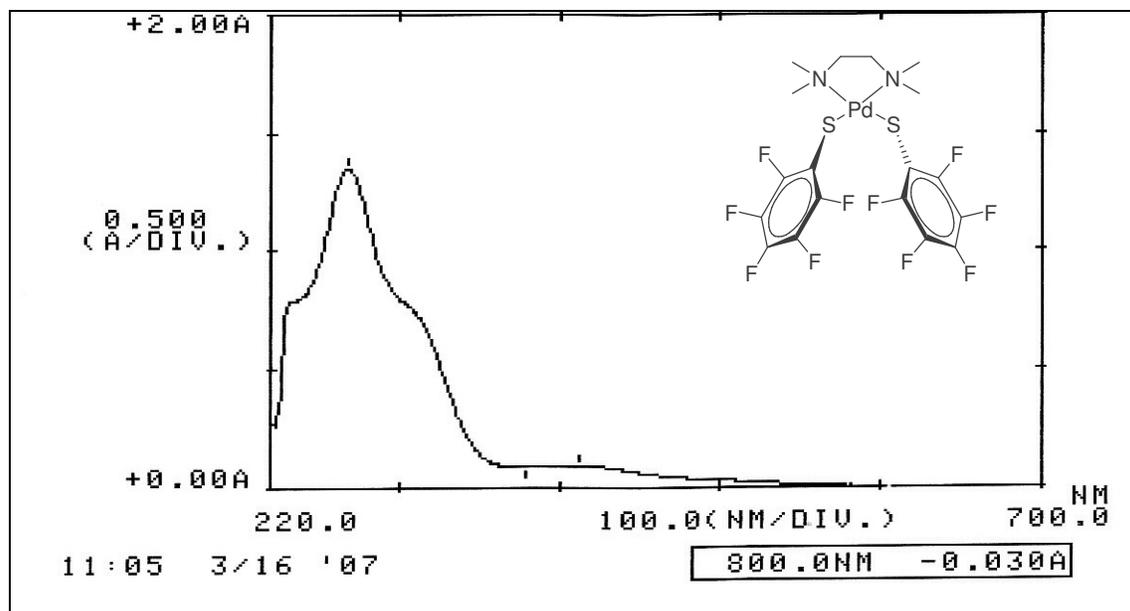


Figura 2.2.6.1 Espectro cualitativo UV-Vis de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

El espectro muestra tres absorbancias con el máximo situado en 269nm (37175cm^{-1}), lo cual sugiere que el compuesto tiene una geometría cuadrada, ya que además esta energía de promoción (445kJ/mol) sería muy alta si fuera un compuesto tetraédrico.

2.2.7 Difracción de rayos-X de monocristal.

Se logró obtener monocristales del compuesto (**1**) por evaporación lenta de par de disolventes diclorometano-hexano en sistema bifásico. Los cristales reunieron las características adecuadas para su estudio por difracción de rayos-X de cristal único. La representación por elipsoides térmicos de la molécula una vez hecha la DRX es la siguiente:

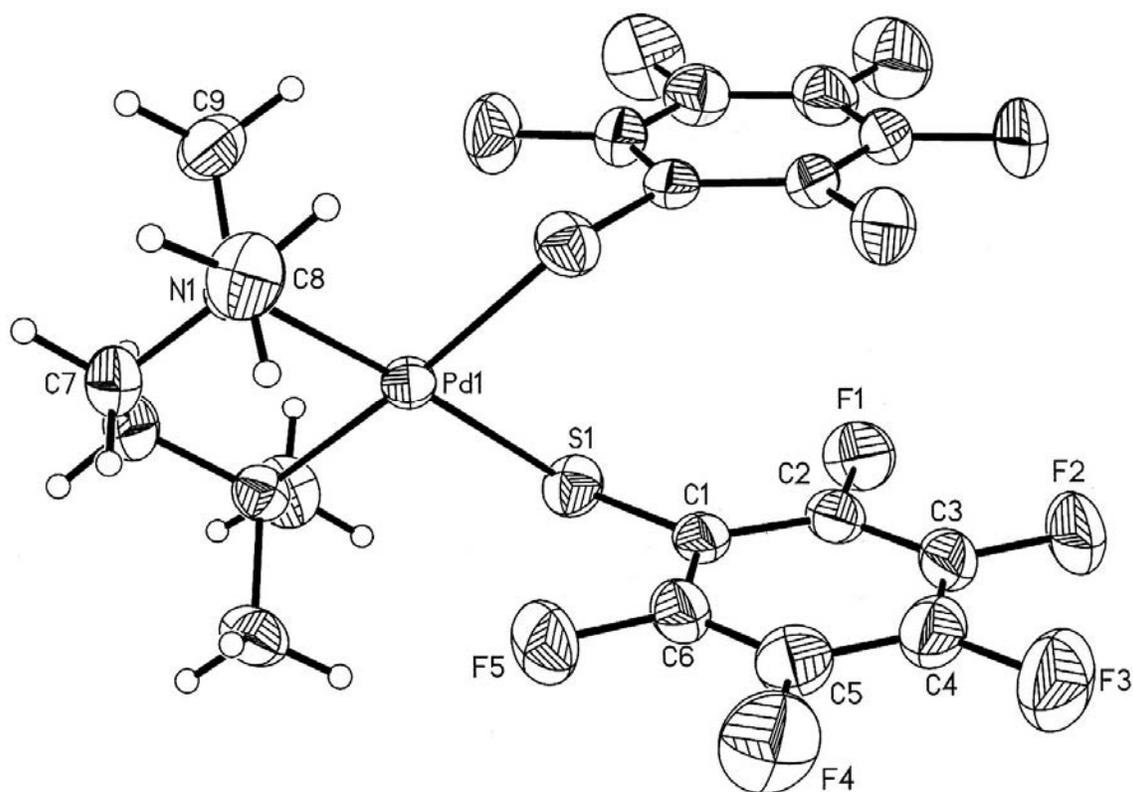


Figura 2.2.7.1 Representación ORTEP al 50% de probabilidad de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

El sistema cristalino es monoclinico, con un volumen de 2166.4\AA^3 y densidad de 1.904 Mg/m^3 . Con longitud de celda de $a = 9.0015\text{\AA}$, $b = 19.9065\text{\AA}$ y $c = 12.2688\text{\AA}$. La longitud de enlace Pd-S es de 2.2871, mientras que para Pd-N es de 2.128. Algunas longitudes y ángulos de enlace son (la información completa del experimento se encuentra en el Anexo A):

Tabla 4.2.7.2 Algunas distancias y ángulos de enlace de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

Distancia de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-N(1)	2.128(2)	N(1)-Pd(1)-N(1)#1	84.44(13)
Pd(1)-N(1)#1	2.128(2)	N(1)-Pd(1)-S(1)	176.04(7)
Pd(1)-S(1)	2.2871(8)	N(1)#1-Pd(1)-S(1)	91.78(7)
Pd(1)-S(1)#1	2.2871(8)	N(1)-Pd(1)-S(1)#1	91.78(7)
S(1)-C(1)	1.749(3)	N(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	176.04(7)
N(1)-C(7)	1.476(4)	S(1)-Pd(1)-S(1)#1	92.02(4)
N(1)-C(8)	1.481(4)	C(1)-S(1)-Pd(1)	106.44(10)
N(1)-C(9)	1.484(4)	C(7)-N(1)-C(8)	109.0(2)
F(1)-C(2)	1.342(3)	C(7)-N(1)-C(9)	110.4(3)
		C(8)-N(1)-C(9)	108.1(3)
		C(7)-N(1)-Pd(1)	105.42(18)
		C(8)-N(1)-Pd(1)	113.19(19)
		C(9)-N(1)-Pd(1)	110.62(19)

El compuesto tiene una geometría cuadrada levemente distorciónada. Los ángulos de enlace L-Pd-L no se desvían más de 5° de los ángulos ideales de 90° y 180° . Cabe decir que el enlace entre los metilenos de la TMEDA se encuentra prácticamente perpendicular al plano que forma el Pd con sus cuatro ligantes, mientras que los planos de los anillos aromáticos son casi paralelos.

Se encuentran además interacciones intermoleculares interesantes (Figura 2.2.7.3).

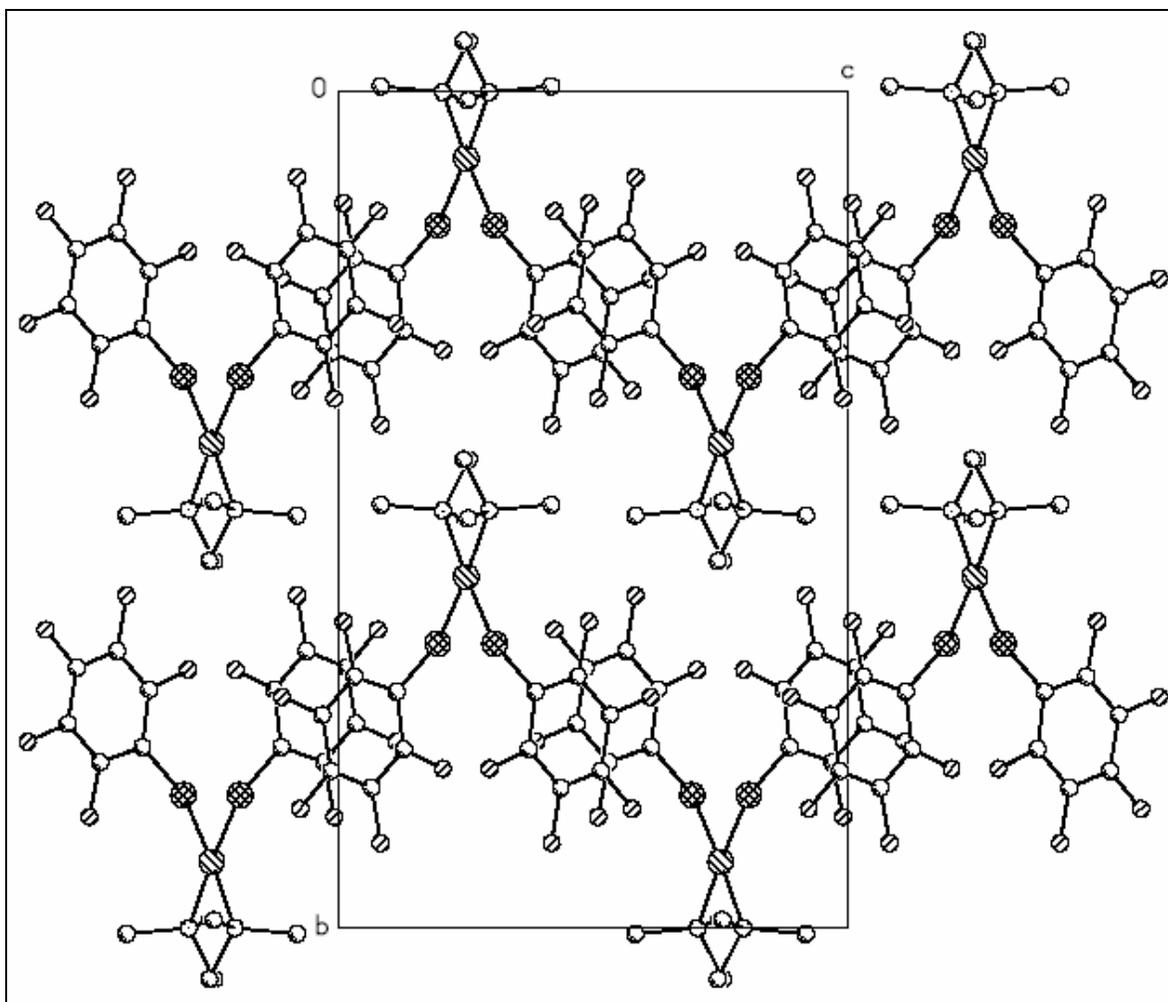


Figura 2.2.7.3 Disposición espacial de las moléculas que forman la celda unitaria de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1).

En la Figura 2.2.7.3 se observa cómo los anillos aromáticos se encuentran alineados, en especial con aquellos correspondientes moléculas vecinas. Asimismo, se observa una interacción, debida a la corta distancia entre los flúors en posición *-orto* con los metilos de una molécula vecina, donde la distancia entre flúors e hidrógenos resultó de 2.596\AA (Figura 4.2.7.4), lo que sitúa a esta interacción justo en el límite de lo considerado como enlace, de tal forma que se trata de una interacción fuerte de tipo $\text{H}\cdots\text{F}$.

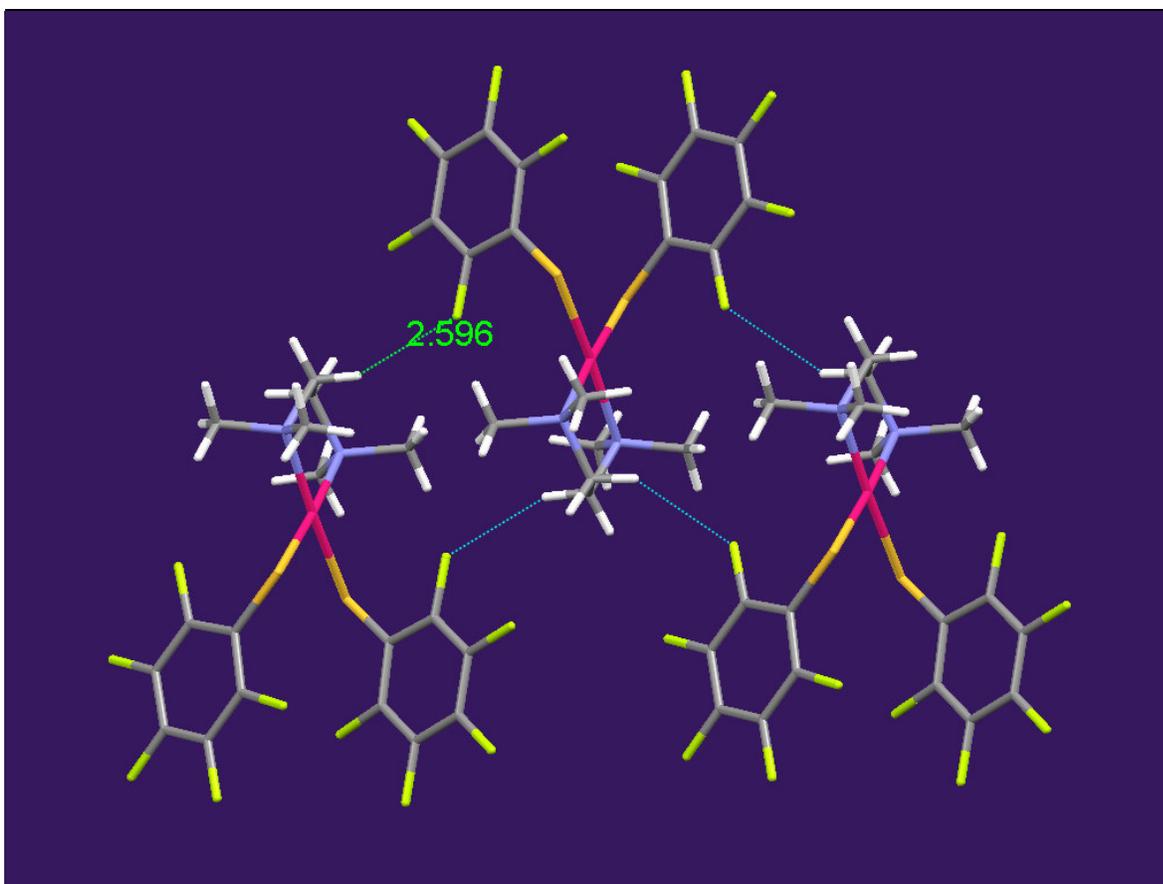


Figura 4.2.7.4 Interacción H...F entre unidades de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

En cuanto a los anillos aromáticos, además de ser coplanares, la distancia entre los centroides de los anillos de moléculas diferentes es menor que la de aquellos de la misma molécula, siendo esta distancia de 3.851 y 4.895Å, respectivamente. Los primeros, con una distancia que puede ser suficiente para ser catalogada como una interacción π - π intermolecular fuerte (Figura 2.2.7.5).

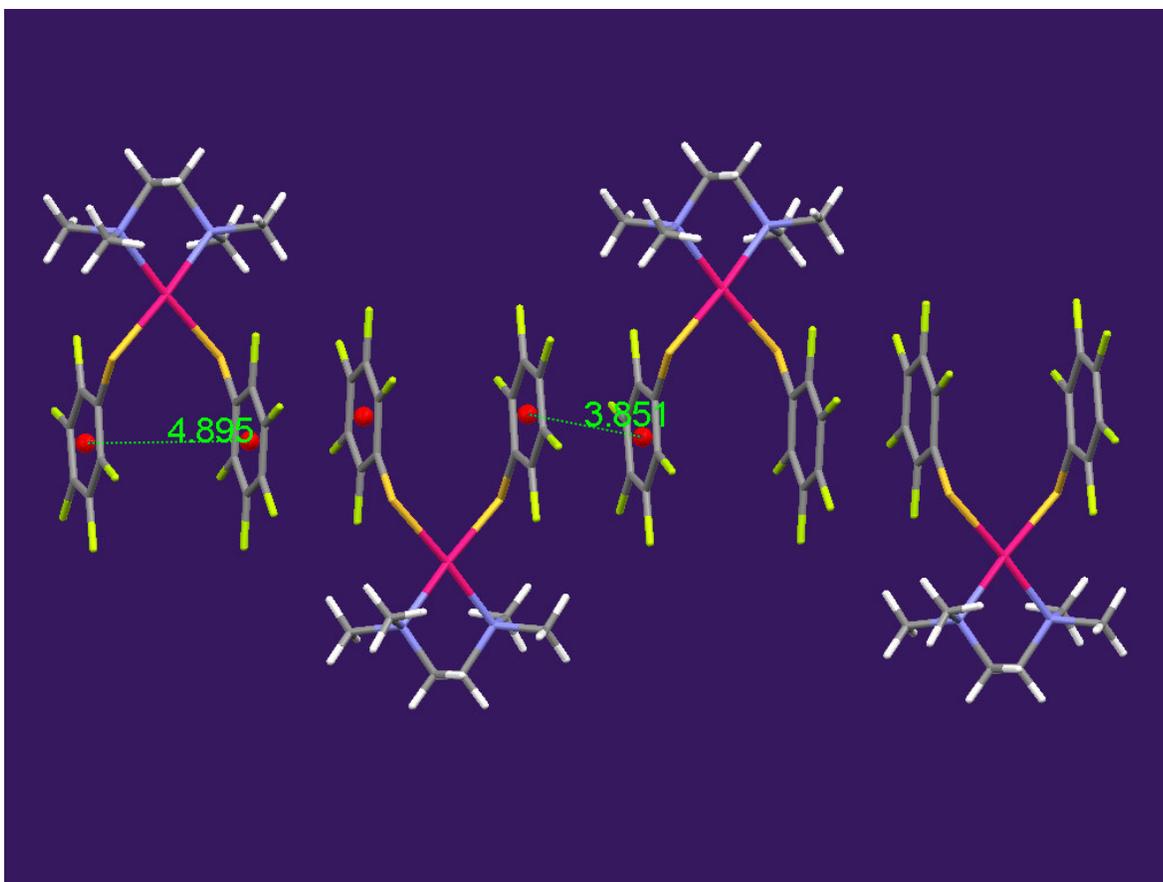


Figura 2.2.7.5 Interacciones π - π entre unidades de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1**).**

Estas interacciones se presentan en estado sólido y se asume que no existen en disolución.

2.3 Caracterización de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (2**).**

Tanto para los experimentos de EM, como de RMN, espectroscopía IR, espectroscopía UV-Vis y DRX; las técnicas y los disolventes empleados para los análisis de este compuesto fueron iguales a las mencionadas para el compuesto (**1**).

2.3.1 Propiedades físicas.

El compuesto es un sólido de color rojo, soluble en diclorometano, parcialmente soluble en cloroformo e insoluble en hexano; descompone en 263-267°C, es estable al contacto con aire y humedad, y tiene un peso molecular de 584.89g/mol.

2.3.2 Espectrometría de masas.

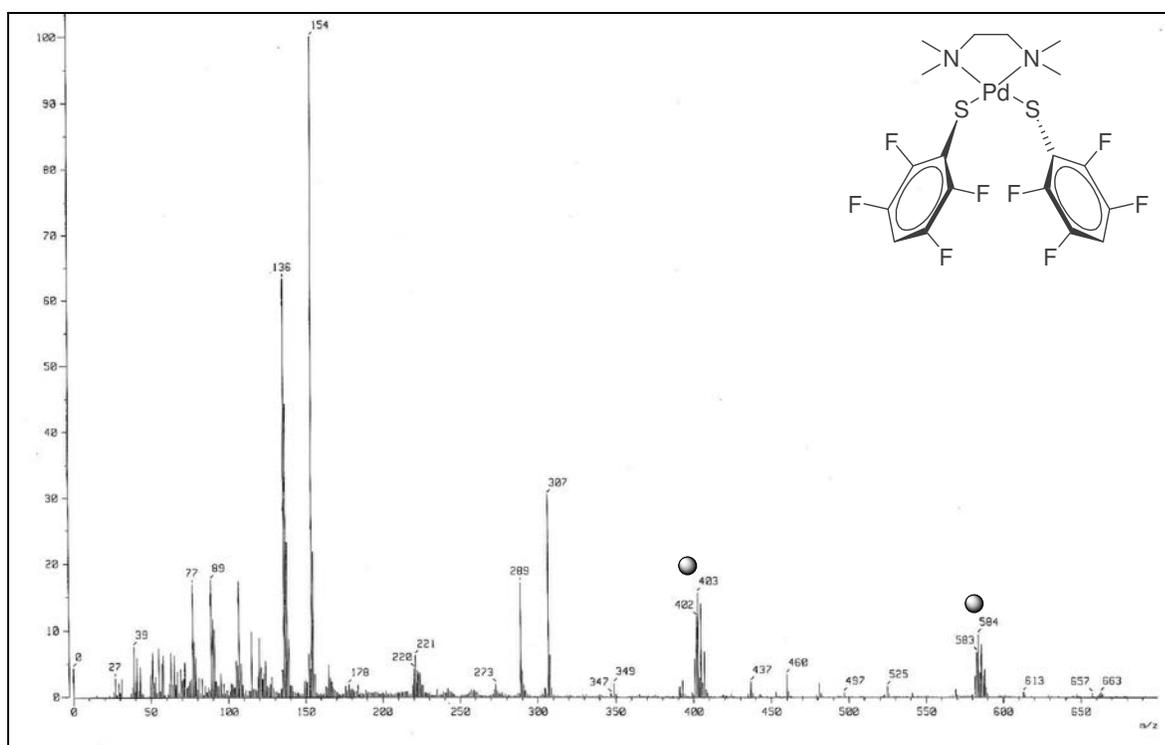


Figura 2.3.2.1 Espectro de masas FAB⁺ [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

En el espectro se observa el ión molecular en 584m/z y la primer pérdida de un bencentiolato (SC₆F₄-4-H) en 403m/z. El pico en 154m/z se debe a la matriz empleada (ver Sección 2.2.2).

2.3.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H .

Al igual que para el compuesto (**1**), el desplazamiento químico de los protones metilénicos y metílicos se puede comparar con las señales de la TMEDA libre (ver Sección 4.2.3) observando un desplazamiento hacia campo bajo debido a la desprotección de la TMEDA por la formación del enlace de coordinación con el centro metálico. Para el compuesto (**2**) además existe un protón en la posición *-para* de los ligandos bencenotiolatos.

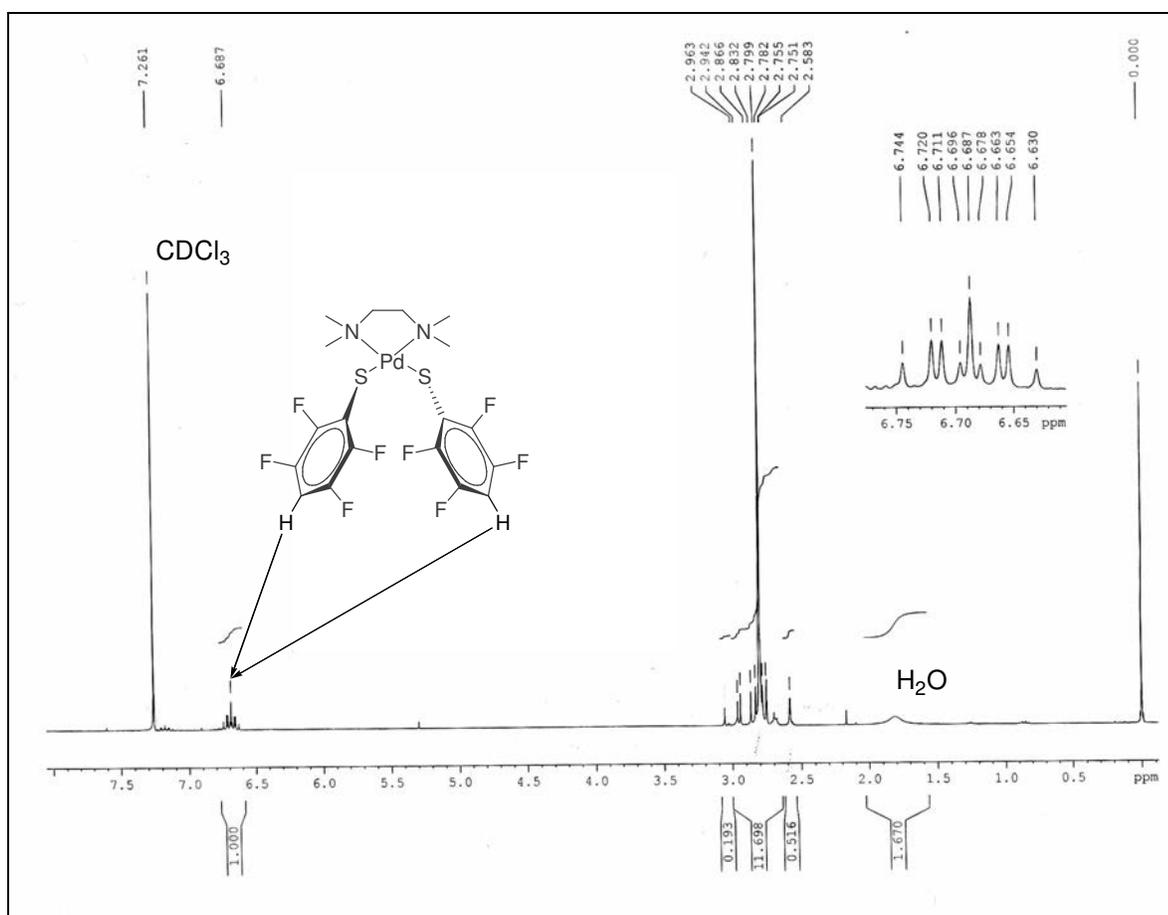


Figura 2.3.3.1 Espectro de RMN- ^1H de 300MHz de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**2**) a 25°C , utilizando CDCl_3 como disolvente.

Se observa una señal en δ 1.67ppm correspondiente a humedad presente en el disolvente o en la muestra analizada. Las señales de los protones de los

metilos se encuentra en δ 2.79ppm sin embargo no es posible identificar con precisión la señal correspondiente a los protones de los metilenos debido a que encontramos otras señales muy cercanas en su desplazamiento químico e intensidad, las cuales probablemente corresponden a isómeros del complejo en disolución; aun con esto, es claro el desplazamiento de estas señales hacia campo más bajo comparadas con su desplazamiento en la TMEDA libre (ver Sección 2.2.3). La señal en δ 6.68ppm corresponde al protón en posición *-para* del anillo aromático y a partir de su ampliación se ha podido calcular la constante de acoplamiento con resultando ser de 8.55Hz. La señal en δ 7.26ppm corresponde a cloroformo.

2.3.4 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

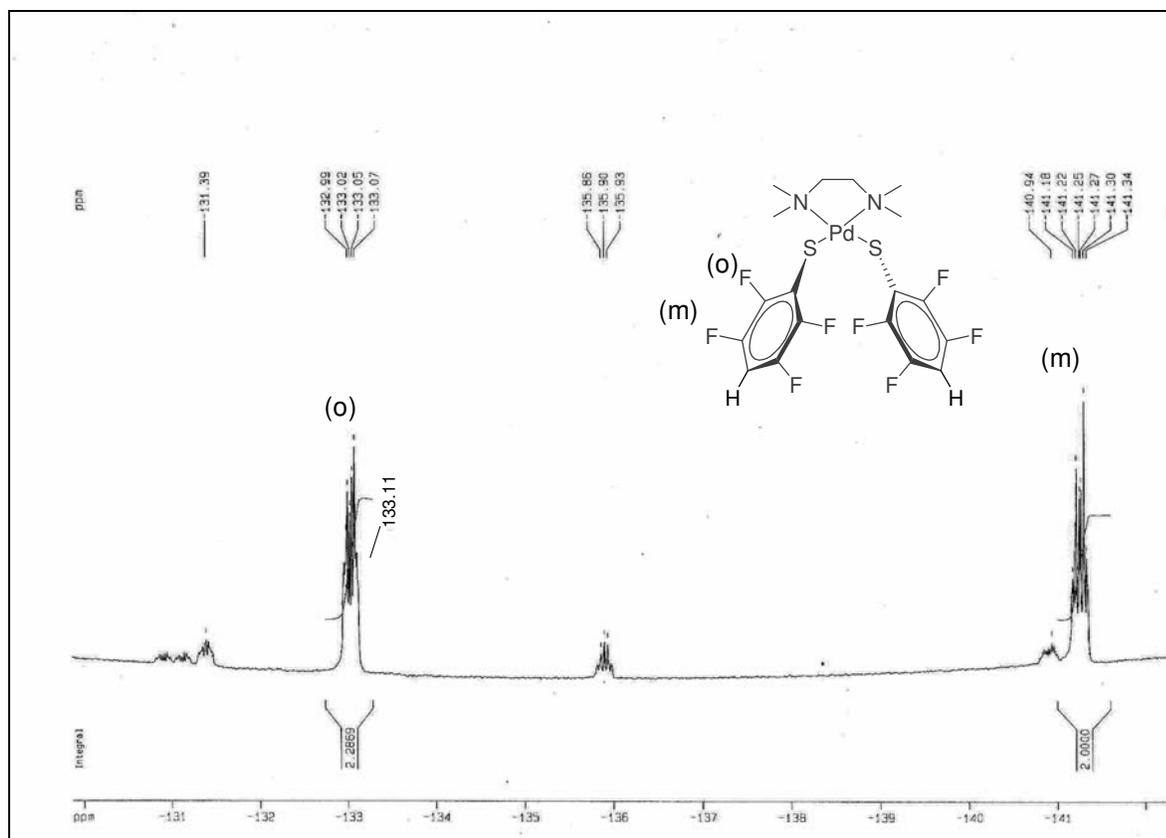
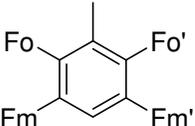


Figura 2.3 .4.1 Espectro de RMN- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de 282MHz de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (2) a 25°C, utilizando CDCl_3 como disolvente.

El espectro muestra dos multipletes en δ -141.25 y -133.04ppm, correspondientes a los fluors en posición *-meta* y *-orto*, respectivamente. Se observan también señales de baja intensidad debidas a los probables isómeros del complejo en disolución.

A partir del doble de dobles correspondiente a los fluors en posición *-orto* y al triplete que presentan los fluors en posición *-para* se han podido obtener las siguientes constantes de acoplamiento (J) (Tabla 2.3.4.2):

Tabla 2.3.4.2 Algunas constantes de acoplamiento (J) para el compuesto (2).

Anillo fluorado	Tipo de acoplamiento	J calculada (Hz)
	Fo-Fm	22.6
	Fo-Fm'	9.9
	Fo-Fo'	11.3
	Fm-Fm'	11.3

2.3.5 Espectroscopía de IR.

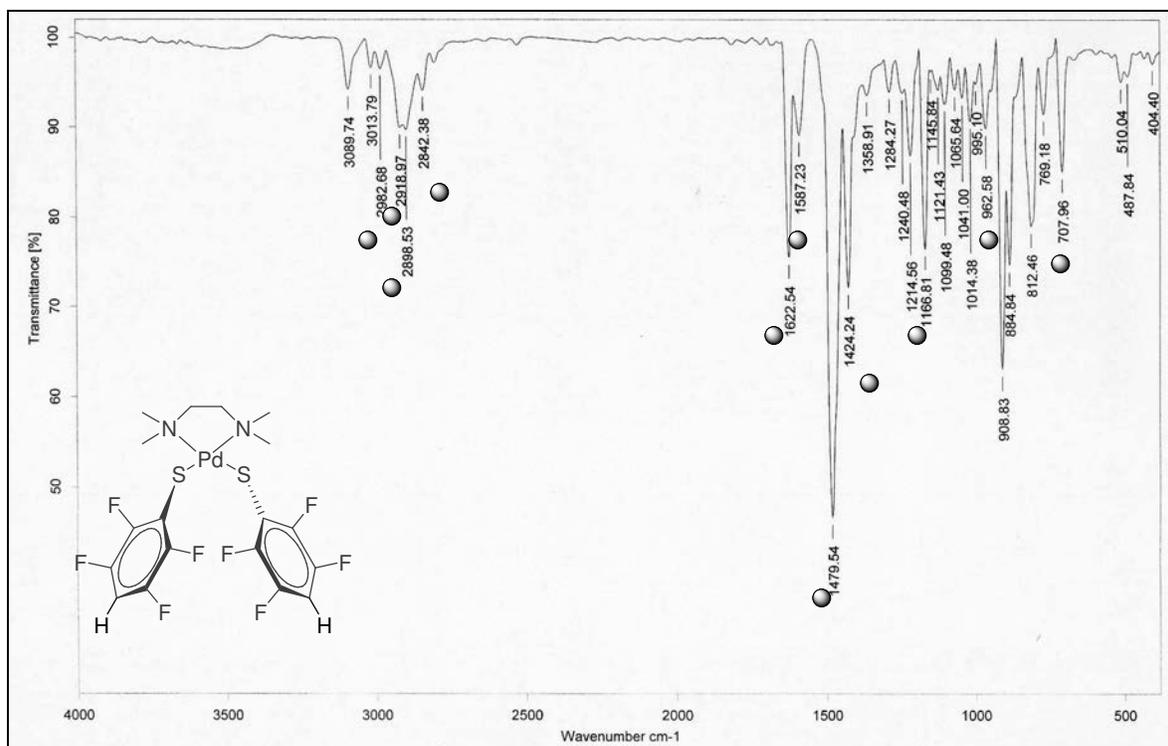


Figura 2.3.5.1 Espectro IR de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

Las bandas características se muestran en la Tabla 2.3.5.2.

Tabla 2.3.5.2 Algunas bandas en IR características de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

Banda(s) característica(s) cm ⁻¹	Grupos Funcionales
2842	
2898	
2918	-CH ₂ - y -CH ₃
2982	
1424	
1479	-C-S-
1622	C _{arilo} -C _{arilo}
1587	
962	-C-N
1166	-C-F
707	Pentasustitución del anilo

2.3.6 Espectroscopía UV-Vis.

El análisis de la muestra por UV-Visible se llevó a cabo en disolución de CH₂Cl₂. El espectro obtenido se muestra a continuación:

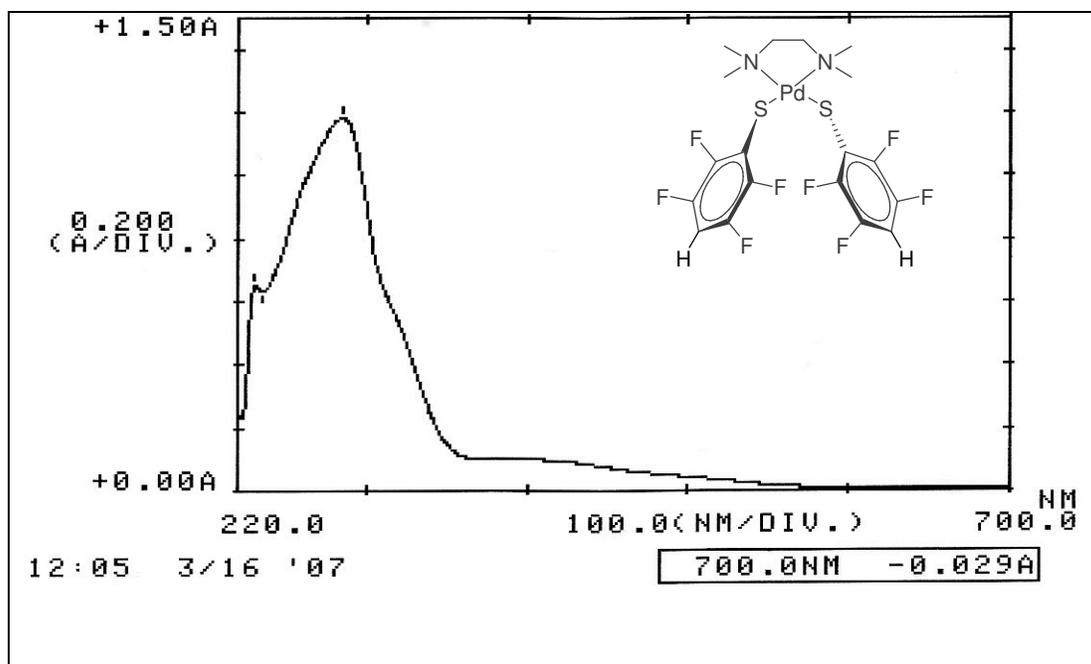


Figura 2.3.6.1 Espectro cualitativo UV-Vis de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

Se observan tres longitudes de absorción, sólo dos de ellas son máximos, sin embargo, la que presenta absorbancia en 230nm se encuentra a un nivel de energía (175KJ/mol) demasiado alto para una promoción dentro de la geometría tetraédrica, por ello sólo se considerará el espectro del lado derecho de tal banda que indica que el compuesto es cuadrado.

2.3.7 Difracción de rayos-X de monocristal.

Se logró obtener monocristales del compuesto (2) por evaporación lenta de par de disolventes diclorometano-hexano en sistema bifásico. Los cristales reunieron las características adecuadas para su estudio por difracción de rayos-X de cristal único. La representación por elipsoides térmicos de la molécula una vez hecha la DRX es la siguiente:

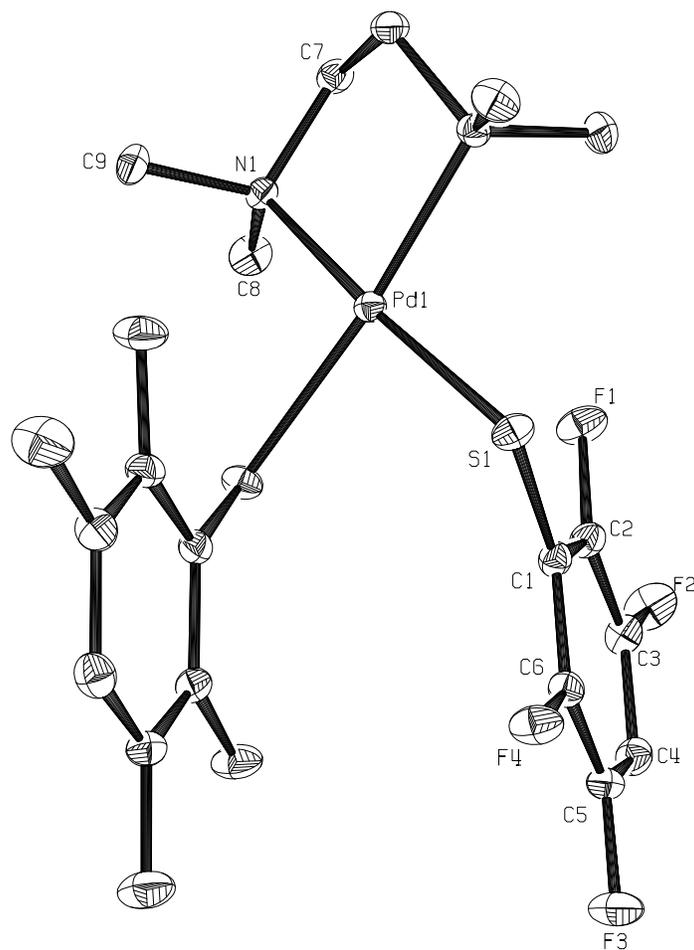


Figura 2.3.7.1 Representación ORTEP al 50% de probabilidad de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

El cristal presenta un sistema cristalino monoclinico, con 2144.9\AA^3 de volumen, 1.811 Mg/m^3 de densidad y sus dimensiones son $a = 13.123$, $b = 10.804$ y $c = 15.352\text{\AA}$. La distancia Pd-S (2.2901\AA) sigue siendo mayor que la de Pd-N (2.1223\AA) debido al mayor volumen del azufre. Ambas distancias tienen menos de 0.015\AA de diferencia con respecto al compuesto (1). La información completa del experimento se encuentra en el Anexo B.

Tabla 2.3.7.2 Algunas distancias y ángulos de enlace de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

Distancia de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-N(1)#1	2.1223(17)	N(1)#1-Pd(1)-N(1)	84.57(9)*
Pd(1)-N(1)	2.1223(17)	N(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	174.08(5)*
Pd(1)-S(1)#1	2.2901(6)	N(1)-Pd(1)-S(1)#1	92.65(5)*
Pd(1)-S(1)	2.2901(6)	N(1)#1-Pd(1)-S(1)	92.65(5)*
S(1)-C(1)	1.751(2)	N(1)-Pd(1)-S(1)	174.08(5)*
N(1)-C(9)	1.479(3)	S(1)#1-Pd(1)-S(1)	90.59(3)*
N(1)-C(8)	1.479(3)	C(1)-S(1)-Pd(1)	105.35(7)
N(1)-C(7)	1.486(3)	C(9)-N(1)-C(8)	108.57(19)
		C(9)-N(1)-C(7)	110.82(17)
		C(8)-N(1)-C(7)	108.79(17)
		C(9)-N(1)-Pd(1)	111.85(14)
		C(8)-N(1)-Pd(1)	111.66(14)
		C(7)-N(1)-Pd(1)	105.10(12)

El compuesto exhibe una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, aunque en este caso la distorsión es mayor que aquella del compuesto (1), siendo los ángulos que forma el Pd con sus ligantes diferentes hasta por 9.4° con respecto a los ángulos ideales esperados para un cuadrado de 90 ó 180°.

Como para el compuesto (1), en este caso también se encontraron interacciones entre unidades vecinas, éstas se ilustran en la Figura 2.3.7.3.

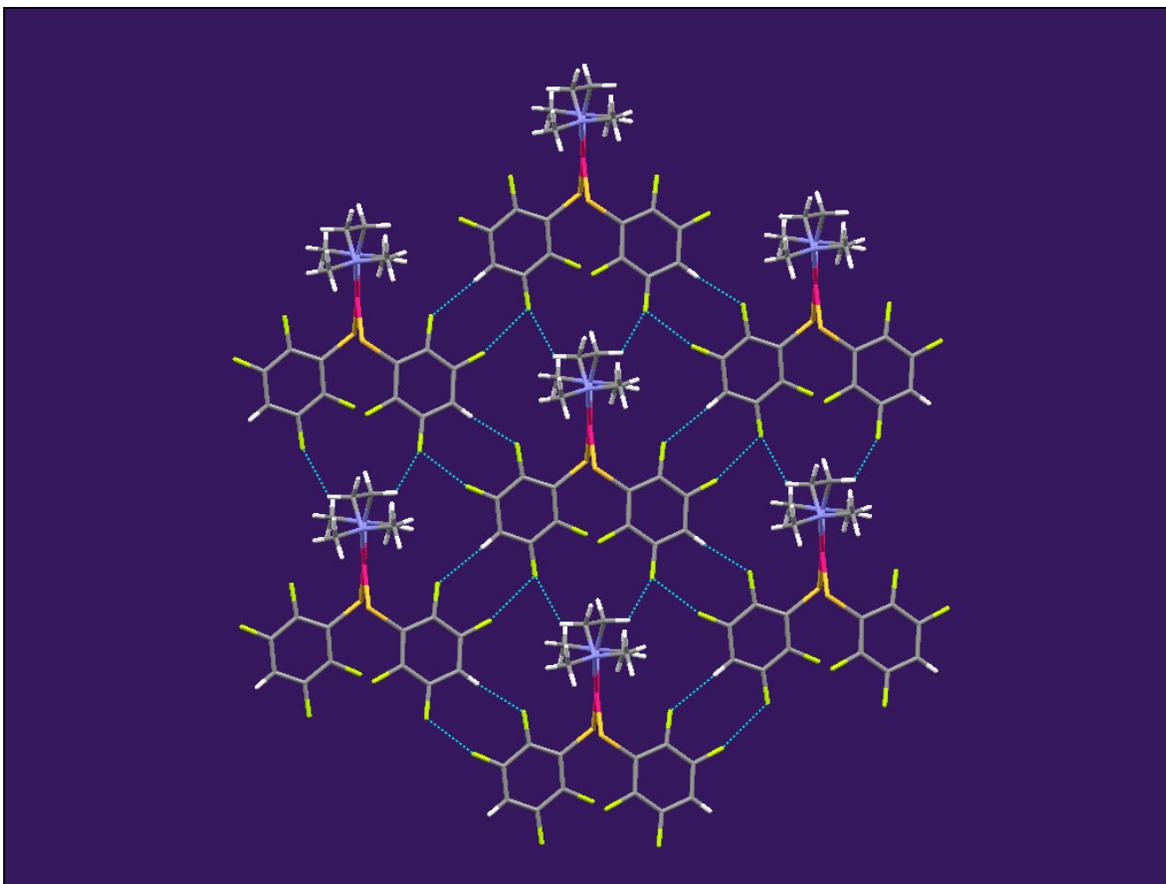


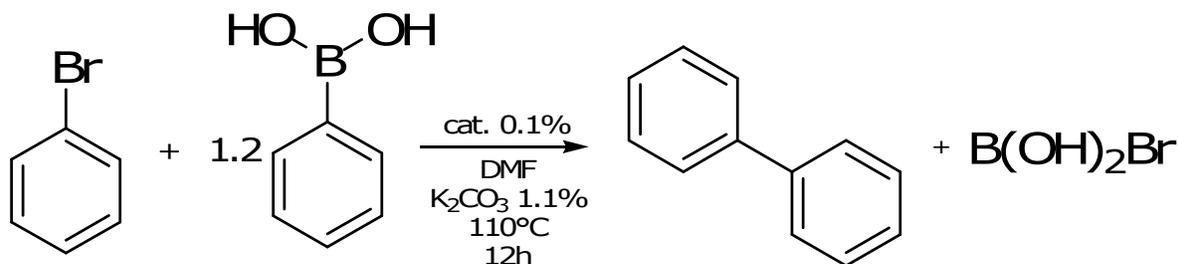
Figura 2.3.7.3 Interacciones F...F y H...F en unidades vecinas de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

En la figura se aprecia que el enlace entre metilenos de la TMEDA es casi ortogonal al plano de los anillos aromáticos y que éstos a su vez son prácticamente perpendiculares al plano de Pd con sus ligantes. La interacción tipo H...F se da tanto entre los hidrógenos de los metilos con los flúors de los bencenotolatos, como con el hidrógeno en posición *-para* del anillo fluorado con los flúors de otros anillos. El puente tipo F...F también ocurre entre anillos vecinos.

3. Actividad catalítica de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1) y $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (2).

3.1 Determinación y comparación de la actividad catalítica entre $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$.

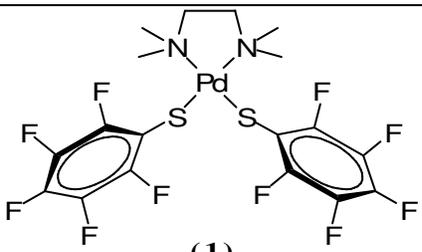
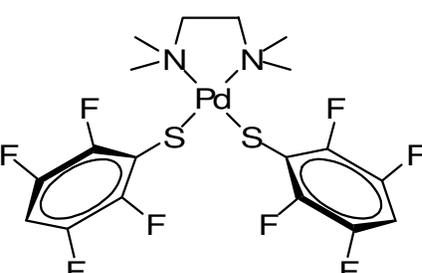
Se llevó a cabo la reacción de Suzuki-Miyaura (Esquema 3.1.1) para el acoplamiento $\text{C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{arilo}}$ utilizando como sustratos bromobenceno (PhBr) y ácido fenilborónico $[\text{Ar-B}(\text{OH})_2]$ en las condiciones expuestas a continuación.



Esquema 5.1.1 Reacción catalítica tipo Suzuki-Miyaura. Los porcentajes corresponden al %mol con respecto a bromobenceno.

Para evaluar la actividad catalítica de los compuestos (1) y (2) se hicieron dos reacciones, cada una con diferente catalizador. Una vez que la reacción procedió por el tiempo estipulado de 12 horas, se determinó el porcentaje de conversión de bromobenceno a bifenilo; para ello se dejaron enfriar las mezclas de reacción a temperatura ambiente y se tomó una alícuota que se filtró a través de celita para posteriormente ser inyectada y analizada por CG/EM.

Tabla 3.1.2 Evaluación del rendimiento de la catálisis.

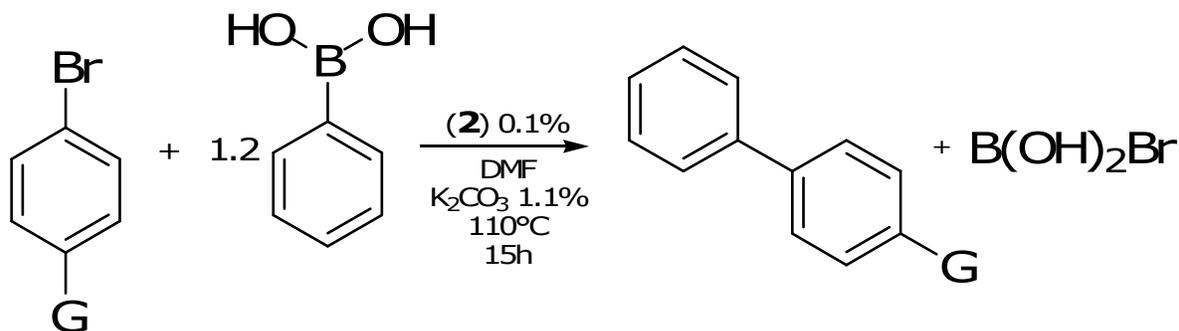
Catalizador	% de conversión* De PhBr en Ph-Ph
 (1)	37.7
 (2)	38.1

* Los rendimientos fueron determinados por CG/EM y están en base al bromobenceno residual.

Estos resultados demuestran que los compuestos **(1)** y **(2)** sí presentan actividad catalítica. Por otra parte, la menor capacidad catalítica del compuesto **(1)** en comparación con la del compuesto **(2)** se debe probablemente a que, una vez que los sustituyentes flúor en los bencenotiolatos inducen una menor densidad electrónica sobre el centro metálico, el proceso inicial en el ciclo catalítico, la adición oxidativa, se ve desfavorecida, toda vez que este proceso involucra la remoción de electrones del metal hacia los sustratos que se adicionan, de manera que a menor número de sustituyentes flúor en los anillos, como es el caso del compuesto **(2)**, mayor es la capacidad del compuesto para dar inicio al ciclo catalítico.

3.2 Estudio de la actividad catalítica de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ frente a sustratos de diferente densidad electrónica.

Una vez con los resultados de la catálisis, se eligió al compuesto (**2**) por haber presentado la mayor actividad catalítica, para llevar a cabo reacciones de Suzuki-Miyaura empleando derivados de bromobenceno con sustituyentes electroattractores y electrodonadores en la posición *-para* del anillo aromático (4-G-PhBr).



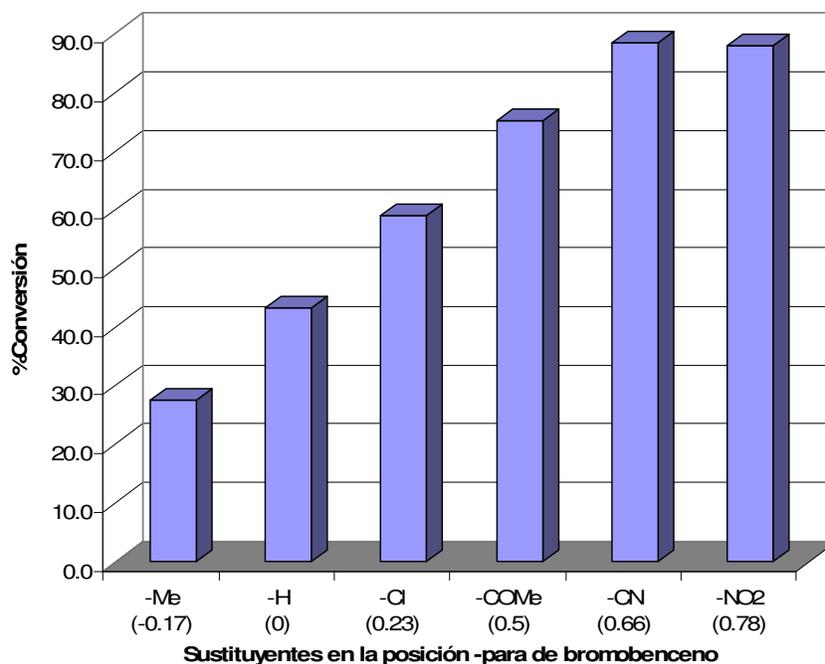
Esquema 3.2.1 Reacción para el estudio de la actividad catalítica de $[\text{PD}(\text{TMEDA})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**2**) frente a derivados de *-para* sustituidos de bromobenceno. G = Me, H, Cl, COMe, CN, NO₂.

Los resultados de la reacción catalítica se presentan en la Tabla 3.2.1, la tendencia se puede apreciar mejor en la Gráfica 3.2.3.

Tabla 3.2.1 Evaluación de la actividad catalítica de [PD(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] frente a derivados de bromobenceno con sustituyentes G en la posición - para.

Grupo G	Parámetro de Hammett ^[15] (σ_x)	Conversión* (%)
-Me	-0.17	27.6
-H	0.00	43.2
-Cl	0.23	59.0
-COMe	0.50	75.3
-CN	0.66	88.5
-NO ₂	0.78	88.0

* El porcentaje de conversión fue determinado por CG/EM y se encuentra en base al bromobenceno residual.



Gráfica 3.2.1 % Conversión total de la reacción catalizada por (2) vs. parámetro de Hammett (σ_x) del sustituyente del bromobenceno.

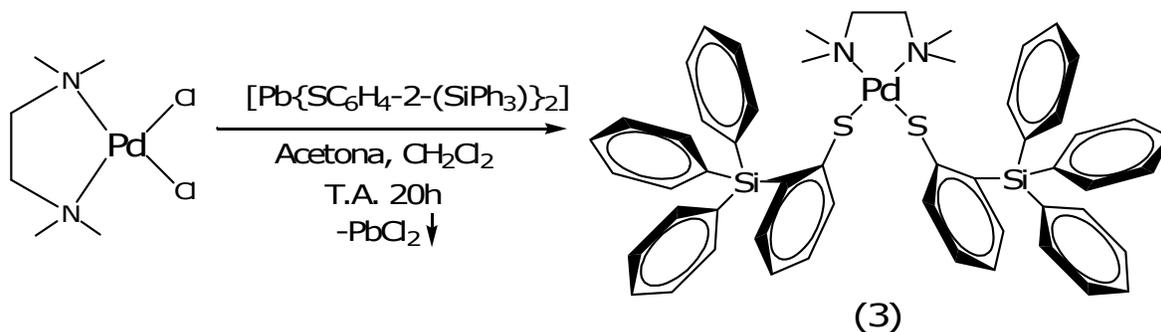
En la Gráfica 3.2.1 se observa que el rendimiento de la reacción catalizada por (**2**) tiene una tendencia lineal proporcional al parámetro de Hammett (σ_x) del sustrato empleado, el cual a su vez es inversamente proporcional a la densidad electrónica del carbono **C1** del bromobenceno sustituido en posición *-para* (ver Esquema 3.3.1). Este comportamiento es el esperado en mecanismos catalíticos como el propuesto en la Sección 3.2 para la reacción de Suzuki-Miyaura, debido a que el proceso inicial de adición oxidativa es favorecido cuando los átomos del sustrato tipo **R-X** tienen una baja densidad electrónica para, en la adición, actuar como aceptores de carga electrónica proveniente del metal central que se oxida.

En cuanto al potencial catalítico de **2**, en este experimento utilizando como sustrato al bromobenceno, el porcentaje de conversión aumentó de 38.1 a 43.2 por un aumento en el tiempo de reacción de sólo 3 horas. Las reacciones con sustratos electroattractores (4-bromoacetofenona, 4-bromobenzonitrilo y 4-bromonitrobenceno) tuvieron altos rendimientos 75.3, **88.5** y 88%, respectivamente, lo que muestra una excelente actividad catalítica de [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (**2**).

4. Síntesis y caracterización de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3)\}_2]$.

4.1 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3)\}_2]$.

En las Secciones 2.2.8 y 2.3.7 se mostró que los compuestos **(1)** y **(2)** presentaron interacciones intermoleculares importantes, por lo que, con el fin de determinar la importancia de los sustituyentes fluorados en las interacciones observadas y la reactividad del fragmento $[\text{Pd}(\text{TMEDA})]$ en catálisis, se sintetizó el compuesto $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3)\}_2]$ a través de un procedimiento análogo al empleado para **(1)** y **(2)** utilizando $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ y la sal de plomo $[\text{Pb}\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3)\}_2]$ (Esquema 4.1.1).



Esquema 4.1.1 Reacción de síntesis de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3)\}_2]$ (3).

Tras eliminar el PbCl_2 por filtración, la cromatografía por placa fina del filtrado reveló la presencia de un sólo producto. El disolvente fue evaporado al vacío y el producto recristalizado de una mezcla de disolventes diclorometano/hexano para dar lugar a un polvo microcristalino de color café.

El tiolato $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3)$ es un ligante no fluorado voluminoso en el cual los planos de los anillos aromáticos tienen diferentes orientaciones (por lo cual

no se esperan interacciones intermoleculares) y sus derivados han mostrado ser muy solubles en disolventes como el diclorometano^[20].

4.2 Caracterización de [Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂]₂ (3).

4.2.1 Propiedades físicas.

El compuesto (**3**) es un sólido café, soluble en diclorometano, así como en cloroformo e insoluble en hexano; su punto de fusión está en 225-230°C, es estable al contacto con aire y humedad, y su peso molecular es de 957.74g/mol.

4.2.2 Espectrometría de masas.

Se tomó una muestra sólida del compuesto para analizar por EM mediante la técnica de FAB⁺. Los resultados se presentan a continuación:

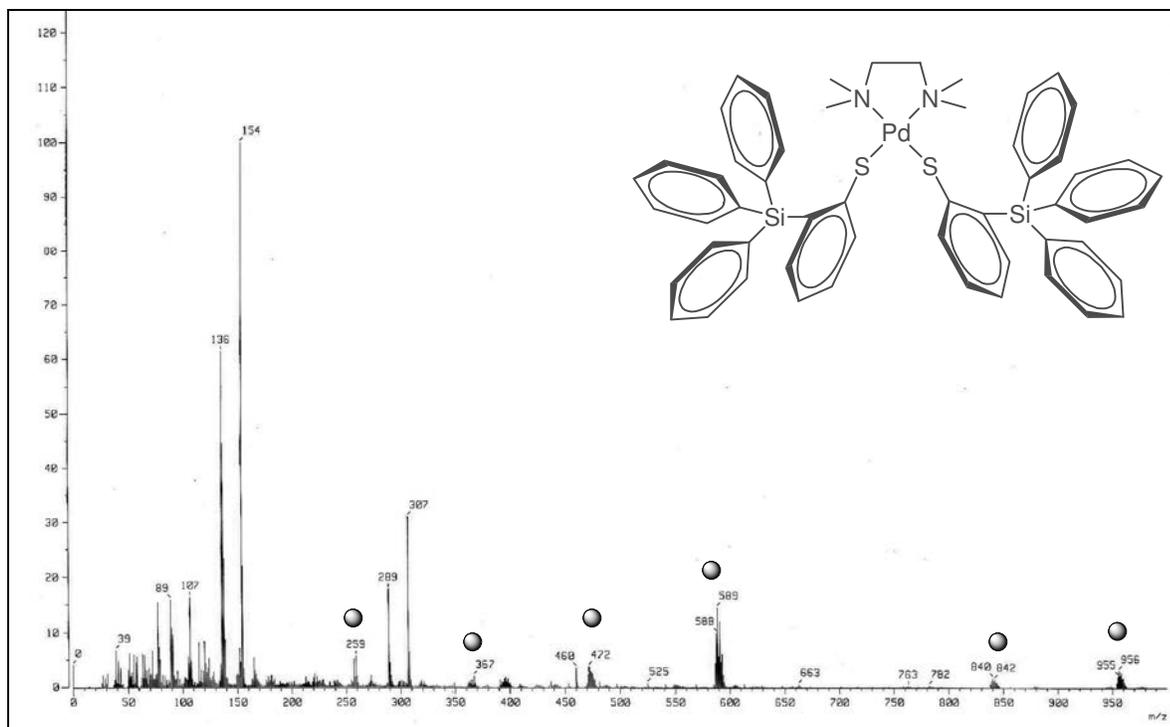


Figura 4.2.2.1 Espectro de masas de FAB⁺ de [Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂]₂ (3).

El espectro muestra la señal del ión molecular en 956m/z, la pérdida del ligante TMEDA en 840m/z, así como la pérdida de un bencentiolato en 589m/z, el pico en 472m/z corresponde a la pérdida sucesiva de TMEDA y un bencentiolato; también se observan las señales correspondientes a un bencentiolato en 367m/z y trifenilsilano -SiPh₃ en 259m/z.

Así como para los compuestos (1) y (2), se observa un pico en 154m/z de bido a la matriz empleada en el experimento.

4.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹H.

Se consiguió que el compuesto fuera soluble en cloroformo, de tal forma que la RMN se hizo en dicho disolvente. El experimento de RMN-¹H obtenido se muestra a continuación:

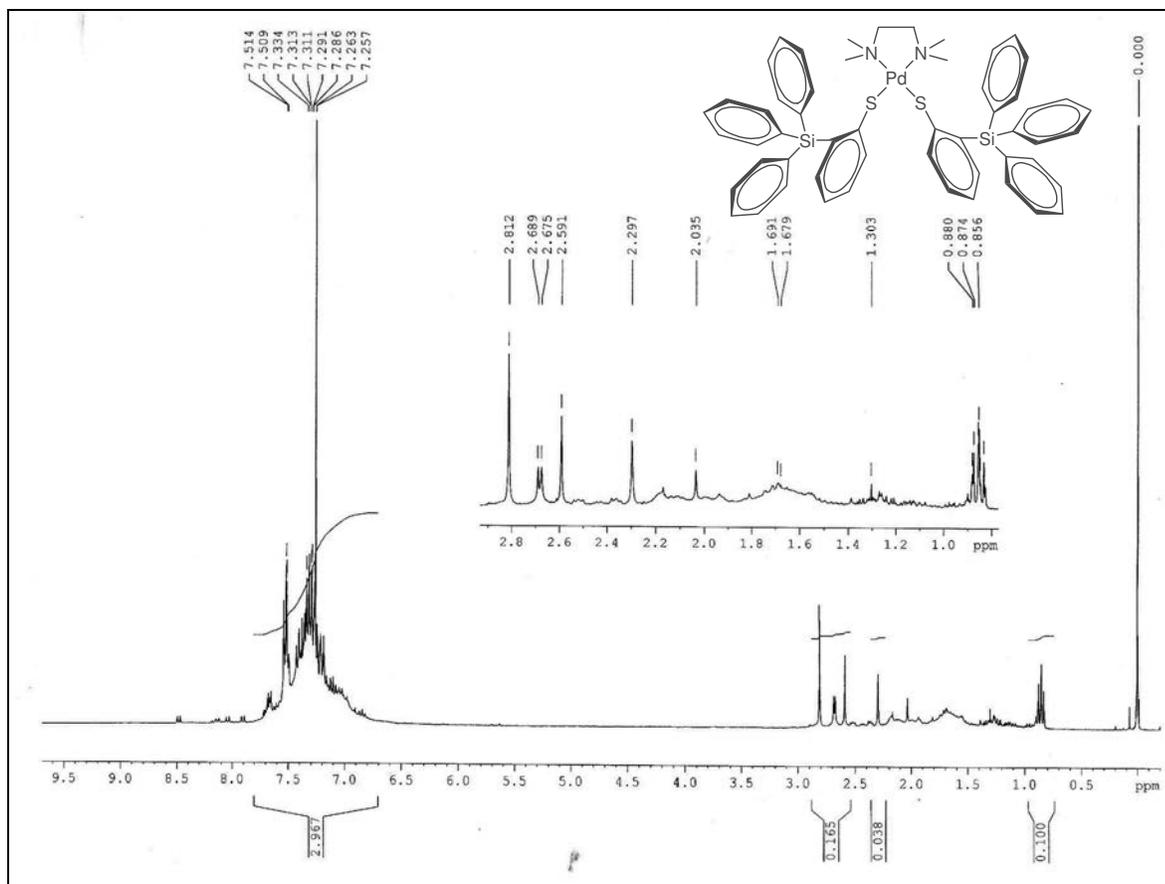


Figura 4.2.3.1 Espectro de RMN- ^1H de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-(SiPh}_3\text{)}_2\}_2]$ (3) a 25°C , utilizando CDCl_3 como disolvente.

En el espectro podemos ver que desafortunadamente la muestra se encontraba contaminada, ya que en la región de δ 0.8 a 2.9ppm se muestran al menos ocho señales distintas, donde es muy probable que las señales en δ 2.812 y 2.591ppm correspondan a los protones de los metilos y metilenos, respectivamente. La señal centrada en δ 7.291ppm corresponde al disolvente cloroformo y el multiplete centrado en δ 7.512ppm corresponde a los protones aromáticos que se acoplan entre ellos, esta última señal se encima con la del disolvente.

4.2.4 Espectroscopía de IR.

Los grupos funcionales presentes en el compuesto (**3**) que pueden ser utilizados para su caracterización por espectroscopía infrarroja son los metilenos, metilos, mono y disustitución de anillos aromáticos, y los enlaces C-N, C-S, C-Si y C=C, este último en anillos aromáticos. Una muestra sólida fue analizada por la técnica de pastilla de KBr. El espectro obtenido se muestra a continuación:

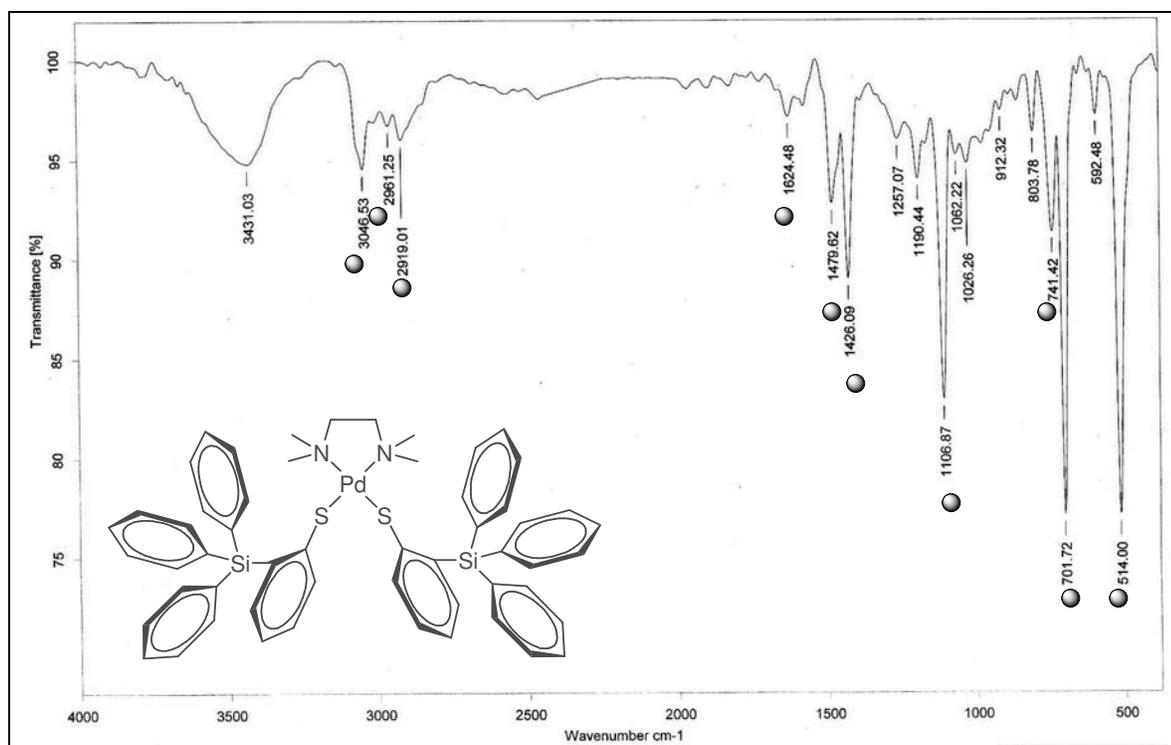


Figura 4.2.4.1 Espectro de IR de [Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂]₂ (3).

En este caso el espectro de IR no resulta muy informativo. Algunas bandas características se presentan a continuación:

Tabla 4.2.4.2 Bandas en IR características de [Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂}] (3).

Banda(s) característica(s) cm ⁻¹	Grupos Funcionales
2961 2919 1426	-CH ₂ - y -CH ₃
3046 1624	C _{arilo} -C _{arilo}
1479	-C-S-
1106	-C-N
514	-Si-C-
741 701	mono y disustitución de Ar

4.2.5 Espectroscopía UV-Vis.

La muestra sólida fue analizada por la técnica de pastilla de KBr. El espectro se muestra a continuación:

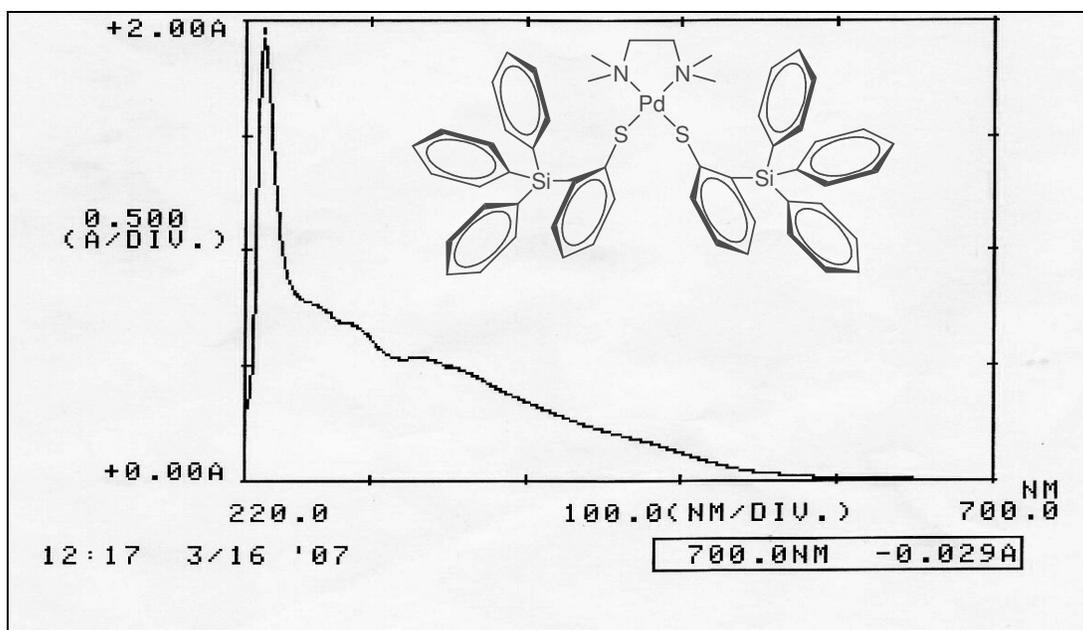


Figura 4.2.5.1 Espectro cualitativo UV-Vis de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SiPh}_3\text{)}\}_2]$ (3).

La clara diferencia en magnitud de absorbancia del máximo en 232nm (43103cm^{-1}) muestra que es poco probable que exista una geometría tetrahédrica, ya que para ésta se tendrían dos máximos de absorbancia muy similares por lo que la molécula es cuadrada.

Nótese que el número de electrones que puede intervenir en una promoción dentro de la geometría cuadrada plana también es de dos, sin embargo la segunda de estas promociones requiere una energía de tal magnitud que ya no se observa en este tipo de espectros (corresponde a una λ menor a 200nm).

4.2.6 Difracción de rayos-X de monocristal.

Los cristales de color café, con las características adecuadas para su análisis por difracción de rayos-x de cristal único, se obtuvieron con el método descrito para (1) y (2). La representación por elipsoides térmicos de la molécula se muestra a continuación:

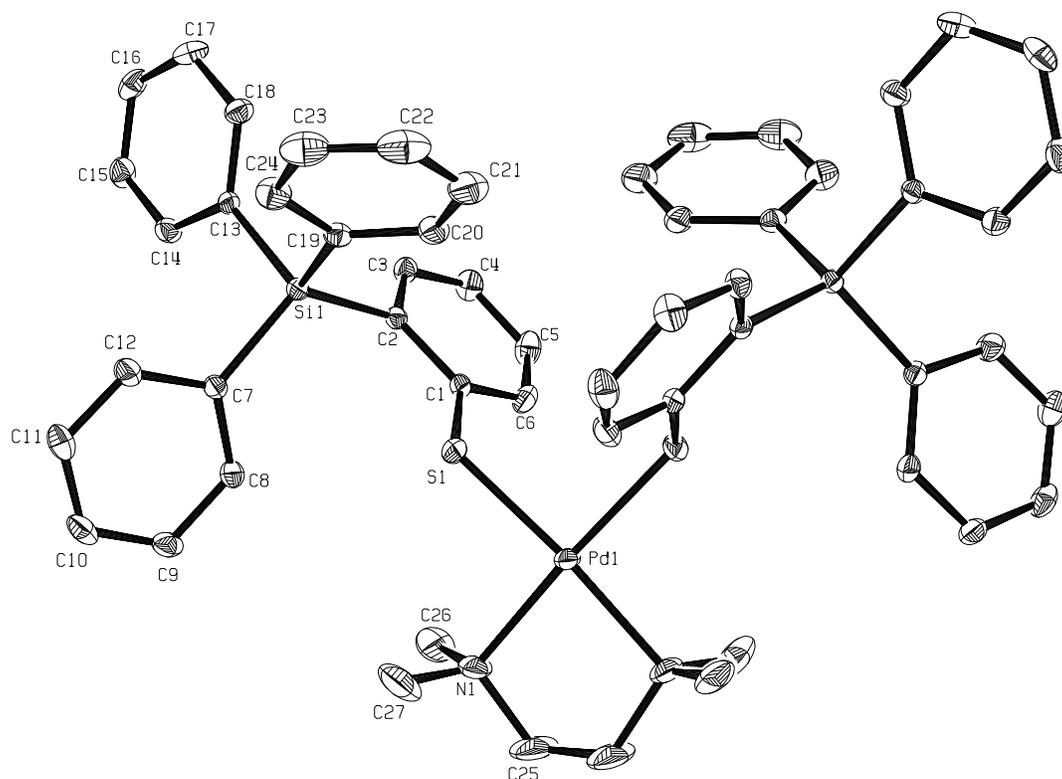


Figura 4.2.6.1 Representación ORTEP al 50% de probabilidad de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-(SiPh}_3\text{)}_2\}_2]$ (3).

El compuesto forma un sistema cristalino de tipo monoclinico, con un volumen de celda de 5182.5\AA^3 y densidad de 1.336 Mg/m^3 . Las dimensiones de la celda son $a = 20.7892$, $b = 11.1242$ y $c = 22.4803\text{\AA}$.

La distancia de enlace Pd-S continúa siendo mayor frente a Pd-N por las razones expuestas anteriormente. A continuación se presentan algunas longitudes y ángulos de enlace importantes en la estructura (Los resultados completos se encuentran en el Anexo C).

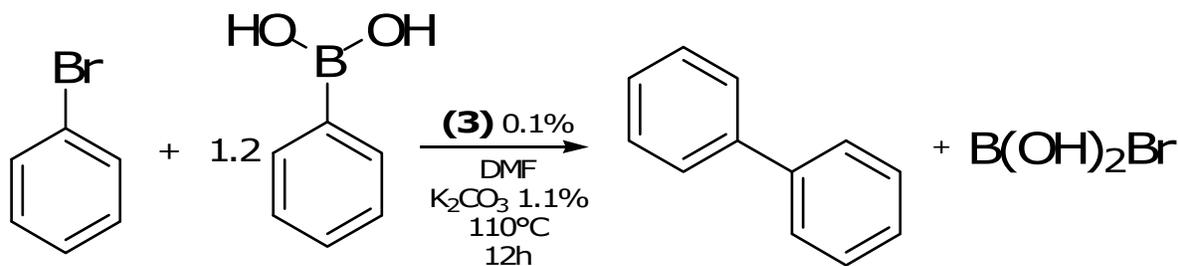
Tabla 4.2.6.2 Algunas distancias y ángulos de enlace de [Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂}] (3).

Distancia de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-N(1)#1	2.151(3)	N(1)#1-Pd(1)-N(1)	83.22(18)*
Pd(1)-N(1)	2.151(3)	N(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	93.66(9)*
Pd(1)-S(1)#1	2.2697(9)	N(1)-Pd(1)-S(1)#1	173.29(13)*
Pd(1)-S(1)	2.2697(9)	N(1)#1-Pd(1)-S(1)	173.29(13)*
S(1)-C(1)	1.754(3)	N(1)-Pd(1)-S(1)	93.66(9)*
Si(1)-C(19)	1.873(3)	S(1)#1-Pd(1)-S(1)	90.06(5)*
Si(1)-C(7)	1.878(3)	C(1)-S(1)-Pd(1)	110.99(11)
Si(1)-C(2)	1.880(3)	C(19)-Si(1)-C(7)	112.75(14)
Si(1)-C(13)	1.884(3)	C(19)-Si(1)-C(2)	110.66(14)
N(1)-C(27)	1.468(6)	C(7)-Si(1)-C(2)	113.66(14)
N(1)-C(25)	1.478(5)	C(19)-Si(1)-C(13)	107.79(14)
N(1)-C(26)	1.478(5)	C(7)-Si(1)-C(13)	103.84(13)
C(25)-C(25)#1	1.323(9)	C(2)-Si(1)-C(13)	107.63(13)
Pd(2)-N(2)	2.145(3)	C(27)-N(1)-C(25)	113.6(5)
Pd(2)-N(2)#2	2.145(3)	C(27)-N(1)-C(26)	108.9(4)
Pd(2)-S(2)	2.2833(9)	C(25)-N(1)-C(26)	107.4(4)
Pd(2)-S(2)#2	2.2833(9)	C(27)-N(1)-Pd(1)	111.1(3)
		C(25)-N(1)-Pd(1)	105.0(3)
		C(26)-N(1)-Pd(1)	110.7(3)

El compuesto exhibe una geometría cuadrada con una distorsión semejante a la observada para el compuesto (**2**), lo cual se manifiesta en los ángulos entre el paladio y sus ligantes. El compuesto no presenta interacciones importantes con unidades vecinas importantes poniendo de manifiesto la clara importancia de la presencia de los grupos fluorados para este tipo de interacciones en los compuestos (**1**) y (**2**).

5. Evaluación catalítica de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-(SIPh}_3)\}_2]$ (**3**).

Se llevó a cabo el mismo procedimiento para la evaluación de la actividad catalítica de los complejos (**1**) y (**2**) (Esquema 5.1) utilizando ahora al compuesto (**3**) como catalizador.



Esquema 7.1 Reacción de Suzuki-Miyaura para la evaluación de la actividad catalítica.

El análisis por CG/EM de la mezcla de reacción resultante mostró un porcentaje de conversión de PhBr en Ph-Ph de 51.0% lo que muestra que el compuesto (**3**) posee una actividad catalítica buena y que el uso de sililbencentiolatos en lugar de bencentiolatos fluorados dió lugar a un compuesto con mayor actividad debido a que estos nuevos ligantes seleccionados inducen mayor densidad electrónica sobre el centro metálico y así el proceso de la adición oxidativa se ve favorecido, como se discutió en las Secciones 5.2.

6. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos *cis*-[Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (**1**), *cis*-[Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (**2**) y *cis*-[Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂}]₂ (**3**) por medio de reacciones de metátesis de [Pd(TMEDA)(Cl)₂] con las sales de los bencentiolatos correspondientes de Pb(II). La síntesis de compuestos con bencentiolatos monofluorados no se logró de forma satisfactoria, ya que se formaron especies poliméricas insolubles las cuales no pudieron ser analizadas.

Los compuestos **1-3** fueron caracterizados completamente por diferentes técnicas analíticas, entre ellas la difracción de rayos-X de monocristal que permitió observar interacciones importantes en los compuestos fluorados (**1**) y (**2**) de tipo F...F y F...H.

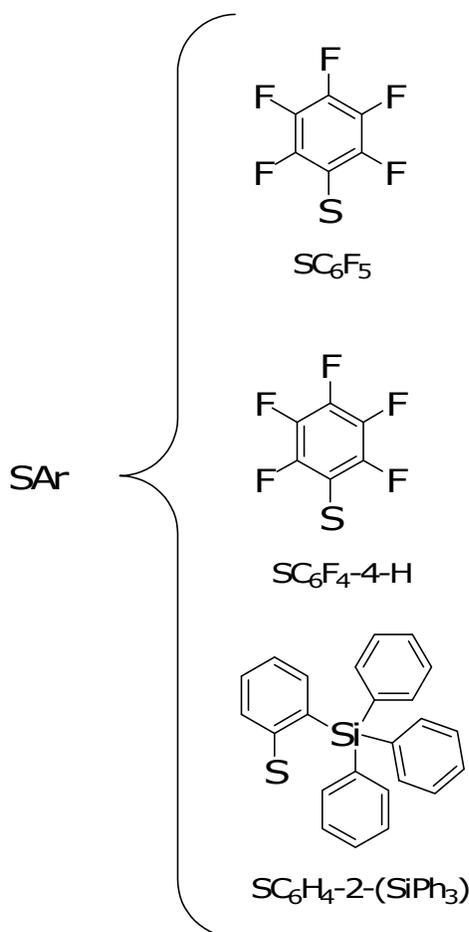
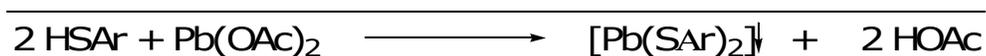
Se llevó a cabo la reacción de Suzuki-Miyaura con los compuestos sintetizados como precursores catalíticos. Se observó un comportamiento lineal entre el rendimiento total hacia bifenilo de la reacción catalítica y la electronegatividad de los sustratos empleados, obteniendo hasta 88.5% de conversión cuando se utilizó 4-bromobenzonitrilo como sustrato en la reacción con el compuesto (**2**) como catalizador.

Se observó que la reactividad como catalizador de los compuestos de coordinación de Pd(II) del tipo [Pd(TMEDA)(SAr)₂] se pudo controlar por medio de la elección de los ligantes bencentiolatos SAr en donde, particularmente, se encontró que a menor número de sustituyentes flúor en los ligantes empleados, la reacción catalítica presentó mayor rendimiento.

7. Metodología e instrumentación

7.1 Reactivos y disolventes para la síntesis de catalizadores.

Para la obtención de las sales de plomo(II) con bencentiolatos $[\text{Pb}(\text{SAr})_2]$ se hicieron reaccionar dos equivalentes de los diferentes tiofenoles HSAr con un equivalente de acetato de plomo(II) $[\text{Pb}(\text{OAc})_2]$ por 2 horas como lo indica el Esquema 7.1.1.



Esquema 7.1.1 Obtención de las materias primas de $[\text{Pb}(\text{SAr})_2]$.

Para la obtención de la materia prima de $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ se disolvió PdCl_2 en acetonitrilo con ayuda de un sistema de reflujo por 0.5 horas y posteriormente se agregó TMEDA lentamente a la disolución en agitación lo que conduce a la aparición de un sólido amarillo. Después de 0.5 horas se colectó el sólido por filtración. El rendimiento en %mol con respecto a PdCl_2 es de 86%.

Los reactivos $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, HSAr , PbCl_2 , TMEDA y los disolventes diclorometano, acetonitrilo, acetona, hexano, cloroformo- ^1d y $\text{DMSO-}^1\text{d}$ se obtuvieron todos de Aldrich & Chem Co.

7.2 Síntesis de los catalizadores.

A una disolución en agitación de 0.05g (1.703×10^{-4} mol) $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ en 10mL de CH_2Cl_2 , se agregó lentamente una disolución de $[\text{Pb}(\text{SAr})_2]$ (1.703×10^{-4} mol) en 30mL de acetona y se dejó agitando por 20 horas a temperatura ambiente (ver las especies de SAr en el Esquema 7.1.1). Posteriormente se filtró la disolución para eliminar al sólido PbCl_2 . La disolución resultante fue evaporada en rotavapor. El sólido obtenido fue redisolto en 5mL de diclorometano, se agregaron 35mL de hexano y se dejó reposar por 20 minutos. Finalmente el sólido se filtró para eliminar la nueva mezcla de disolventes y obtener el correspondiente compuesto puro. Los rendimientos de la reacción para **1**, **2** y **3**, fueron de 76, 77 y 64%mol con respecto al $[\text{Pd}(\text{TMEDA})(\text{Cl})_2]$ empleado.

7.3 Reactivos y disolventes para las catálisis.

Los reactivos: ácido fenilborónico, bromobenceno, *p*-clorobromobenceno, *p*-bromonitrobenceno, *p*-bromobenzofenona, *p*-bromobenzonitrilo, *p*-bromotolueno y DMF fueron adquiridos de Aldrich Chem Co.

7.4 Procedimiento para la evaluación y comparación de la actividad entre los catalizadores.

Para la evaluación de la actividad catalítica de cada uno de los compuesto de Pd(II) se hizo una reacción como la siguiente:

En un tubo Schlenk de 15mL cerrado, utilizando 3mL de DMF como disolvente, se hicieron reaccionar 0.4mL (3.816mmol) de bromobenceno con 0.5877g (4.58mmol) de ácido fenilborónico en presencia de 0.5802g (4.19mmol) de carbonato de potasio y 0.00381mmol (0.1%mol con respecto a bromobenceno) del catalizador a evaluar, en un baño de aceite a 110°C, con agitación durante 12 horas. Pasado el tiempo, el matraz se extrae del baño de aceite y se deja enfriar hasta 25°C, sin agitación. Se observa la formación de dos fases líquidas y se extrae una alícuota de la fase orgánica. Ésta se analiza con un aparato de CG/EM para determinar el porcentaje de conversión de bromobenceno en bifenilo.

7.5 Estudio de la reacción frente a distintos sustratos.

Para el estudio de la reacción de catálisis en presencia de diferentes bromobencenos *p*-sustituídos se realizaron 6 reacciones como la descrita en el procedimiento de la Sección 9.4, utilizando solamente [Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (**2**) como catalizador y los siguientes bromobencenos (3.816mmol) en cada una de ellas: *p*-bromotolueno (0.6527g), bromobenceno (0.4mL), *p*-clorobromobenceno (0.7306g), *p*-bromoacetofenona (0.7596g), *p*-bromobenzonitrilo (0.6946g) y *p*-bromonitrobenceno (0.7709g). Las reacciones se llevaron a cabo por 15 horas. El análisis se llevó a cabo de manera equivalente al descrito en la Sección 7.4.

7.6 Instrumentación.

La medición de los puntos de fusión de todos los compuestos se llevó a cabo en un aparato BARNSTEAD ELECTROTHERMAL 9300.

La espectroscopía de masas de todos los compuestos se llevó a cabo con un espectrómetro JEOL JMS-SX102A por el método de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺).

La espectroscopía infrarroja y UV-Vis de todos los compuestos se llevó a cabo con un equipo NICOLET-MAGNA 750 FT-IR utilizando la técnica de pastilla de KBr en el caso de IR y disoluciones de CH₂Cl₂ de las muestras para UV-Vis..

La resonancia magnética nuclear se llevó a cabo con un espectrómetro JEOL GX300 a 300MHz para ¹H y 282 MHz para ¹⁹F{¹H}, utilizando cloroformo deuterado como disolvente en todos los compuestos.

El análisis por difracción de rayos-X de monocristal se llevó a cabo en un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se llevó a cabo en un sistema AGILENT TECHNOLOGIES 6890N NETWORK GC SYSTEM y AGILENT TECHNOLOGIES 5973 INERT MASS SELECTIVE DETECTOR. Utilizando una columna DB-1MS de 30 metros.

8. Referencias

- [1] F. Diederich, P.J. Stang. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, VCH, Weinheim (1998).
- [2] Y. Yamamura, I. Moritani, S.I. Murahashi. *J. Organomet. Chem.* Vol. 91 (1995).
- [3] a) E. Negishi, A.O. King, N. Okukado. *J. Org. Chem.* Vol. 42, p.1821 (1977); b) A.O. King, N. Okukado, E. Negishi. *J. Chem. Soc. Commun.* Vol. 683 (1977). c) A.O. King, E. Negishi, F.J. Villani, Jr., A. Silveira, Jr. *J. Org. Chem.* Vol. 43 (1978). d) E. Negishi. *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*. J.H. Brewster, Plenum Press, New York, p.285 (1978).
- [4] a) E. Negishi. *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*. J.H. Brewster, Plenum Press, New York, p.285 (1978). b) E. Negishi. *Acc. Chem. Res.* Vol.15, p.340 (1982).
- [5] S. Baba, E. Negishi. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.98, p.6729 (1976).
- [6] E. Negishi. *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*. J.H. Brewster, Plenum Press, New York, p.285 (1978).
- [7] a) N. Okukado, D.E. Van Horn, W.L. Klima, E. Negishi. *Tetrahedron Lett.* Vol. 1027 (1978).
- [8] N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Rev.* Vol. 95, p.2457 (1995).
- [9] V. Farina, V. Krishnamurthy, W.J. Scott, *Org. React.* Vol. 50, p.1 (1997).
- [10] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki. *Tetrahedron Lett.* p.3437 (1979).
- [11] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki. *Synth. Commun.* Vol. 11, p.513 (1981).
- [12] R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, Wiley Interscience (2005) a) p.162 b) p.170.

- [13] a) C. Amatore, A. Jutand. *J. Organomet. Chem.* Vol. 576, p.254 (1999). b) A. F. Shmidt, A. Khalaika, L.O. Nindakova, E.Y. Shmidt. *Kinetics and Catalysis* (Traducción de Kinetika i Kataliz). Vol. 39, p.200 (1998). c) A. A. Sabino, A.H. Machado, C.R. Correia, M.N. Eberlin. *Angewandte Chemie*, International Edition. Vol. 43, p.2514 (2004).
- [14] V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, D. Morales Morales, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 360, p.2128 (2007).
- [15] C.Hansch, A. Leo, R.W. Taft. *Chem. Rev.* Vol.91, p.165, (1991).
- [16] H. Hohmann, R. van Eldik. *Inorg. Chim. Acta*. Vol.74, p.87 (1990).
- [17] W. De Graaf, J. Boersma, W.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten. *Organometallics*. Vol. 8, p.2907 (1989).
- [18] F. Estudiante-Negrete, R. Redón, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 360, p.1651 (2007).
- [19] K. Billingsley, S.L. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, p.3358 (2007).
- [20] V. Cordero-Pensado, V. Gómez-Benitez, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta*. Vol. 359, p.4007, (2006).

Anexo A

Datos cristalográficos de [Pd(TMEDA)(SC₆F₅)₂] (1).

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Tmeda-PdPhF5**.

Sample code	315MMD06	
Project Title	Tmeda-PdPhF5	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₆ F ₁₀ N ₂ Pd S ₂	
Formula weight	620.85	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 9.0015(8) Å	α = 90°.
	b = 19.9065(18) Å	β = 99.7990(10)°.
	c = 12.2688(11) Å	γ = 90°.
Volume	2166.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.904 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.144 mm ⁻¹	
F(000)	1224	
Crystal size / shape / color	0.26 x 0.10 x 0.06 mm / Prism/ Red-wine	
Theta range for data collection	2.05 to 24.98°.	
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 23, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	8633	
Independent reflections	1910 [R(int) = 0.0405]	
Completeness to theta = 24.98°	100.0 %	
Absorption correction	Analytical	

Max. and min. transmission	0.9443 and 0.7925
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1910 / 0 / 152
Goodness-of-fit on F ²	0.949
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0603
R indices (all data)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0618
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.387 e.Å ⁻³
Solved by	Simon Hernandez-Ortega

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Tmeda-PdPhF5**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	5000	797(1)	2500	39(1)
S(1)	6797(1)	1595(1)	3057(1)	51(1)
N(1)	3427(3)	6(1)	2047(2)	43(1)
F(1)	6903(2)	3090(1)	2961(2)	74(1)
F(2)	5703(3)	3980(1)	4179(2)	91(1)
F(3)	4173(3)	3571(1)	5763(2)	98(1)
F(4)	3848(3)	2233(1)	6120(2)	97(1)
F(5)	5018(3)	1334(1)	4909(2)	73(1)
C(1)	5991(3)	2170(2)	3865(2)	43(1)
C(2)	6139(4)	2857(2)	3730(3)	48(1)
C(3)	5540(4)	3318(2)	4361(3)	60(1)
C(4)	4767(4)	3115(2)	5155(3)	63(1)
C(5)	4604(4)	2446(2)	5332(3)	60(1)
C(6)	5209(4)	1987(2)	4696(3)	50(1)
C(7)	4176(4)	-606(2)	2551(3)	58(1)
C(8)	1992(4)	103(2)	2465(3)	65(1)
C(9)	3074(4)	-65(2)	826(3)	62(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **Tmeda-PdPhF5**.

Pd(1)-N(1)	2.128(2)	F(3)-C(4)	1.343(4)
Pd(1)-N(1)#1	2.128(2)	F(4)-C(5)	1.342(4)
Pd(1)-S(1)	2.2871(8)	F(5)-C(6)	1.342(3)
Pd(1)-S(1)#1	2.2871(8)	C(1)-C(6)	1.382(4)
S(1)-C(1)	1.749(3)	C(1)-C(2)	1.387(4)
N(1)-C(7)	1.476(4)	C(2)-C(3)	1.370(5)
N(1)-C(8)	1.481(4)	C(3)-C(4)	1.352(5)
N(1)-C(9)	1.484(4)	C(4)-C(5)	1.362(5)
F(1)-C(2)	1.342(3)	C(5)-C(6)	1.373(5)
F(2)-C(3)	1.349(4)	C(7)-C(7)#1	1.510(6)
N(1)-Pd(1)-N(1)#1	84.44(13)	F(1)-C(2)-C(3)	117.6(3)
N(1)-Pd(1)-S(1)	176.04(7)	F(1)-C(2)-C(1)	119.8(3)
N(1)#1-Pd(1)-S(1)	91.78(7)	C(3)-C(2)-C(1)	122.6(3)
N(1)-Pd(1)-S(1)#1	91.78(7)	F(2)-C(3)-C(4)	119.7(4)
N(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	176.04(7)	F(2)-C(3)-C(2)	119.8(4)
S(1)-Pd(1)-S(1)#1	92.02(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)	106.44(10)	F(3)-C(4)-C(3)	120.0(4)
C(7)-N(1)-C(8)	109.0(2)	F(3)-C(4)-C(5)	120.6(4)
C(7)-N(1)-C(9)	110.4(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.3(3)
C(8)-N(1)-C(9)	108.1(3)	F(4)-C(5)-C(4)	120.3(4)
C(7)-N(1)-Pd(1)	105.42(18)	F(4)-C(5)-C(6)	119.9(3)
C(8)-N(1)-Pd(1)	113.19(19)	C(4)-C(5)-C(6)	119.8(3)
C(9)-N(1)-Pd(1)	110.62(19)	F(5)-C(6)-C(5)	117.2(3)
C(6)-C(1)-C(2)	114.8(3)	F(5)-C(6)-C(1)	119.8(3)
C(6)-C(1)-S(1)	123.9(2)	C(5)-C(6)-C(1)	123.0(3)
C(2)-C(1)-S(1)	121.3(3)	N(1)-C(7)-C(7)#1	110.5(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Tmeda-PdPhF5**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	36(1)	39(1)	40(1)	0	5(1)	0
S(1)	40(1)	52(1)	59(1)	-4(1)	5(1)	-6(1)
N(1)	44(2)	45(2)	42(2)	-2(1)	9(1)	-6(1)
F(1)	89(2)	62(1)	69(1)	15(1)	9(1)	-30(1)
F(2)	118(2)	37(1)	106(2)	5(1)	-15(2)	-4(1)
F(3)	102(2)	83(2)	110(2)	-29(1)	17(2)	26(1)
F(4)	109(2)	108(2)	86(2)	-6(1)	51(2)	-5(2)
F(5)	105(2)	50(1)	70(1)	13(1)	30(1)	-13(1)
C(1)	41(2)	42(2)	42(2)	3(1)	-6(1)	-4(1)
C(2)	51(2)	42(2)	48(2)	7(2)	-6(2)	-9(2)
C(3)	64(2)	39(2)	66(3)	1(2)	-19(2)	-3(2)
C(4)	59(2)	59(3)	66(2)	-13(2)	-2(2)	9(2)
C(5)	59(2)	67(3)	55(2)	-1(2)	11(2)	-2(2)
C(6)	56(2)	40(2)	52(2)	7(2)	4(2)	-4(2)
C(7)	66(2)	40(2)	67(2)	2(2)	8(2)	-8(2)
C(8)	51(2)	68(2)	79(3)	-2(2)	22(2)	-11(2)
C(9)	69(2)	61(2)	53(2)	-10(2)	2(2)	-12(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Tmeda-PdPhF5**.

	x	y	z	U(eq)
H(7A)	3689	-1000	2184	69
H(7B)	4079	-627	3325	69
H(8A)	1372	-290	2304	97
H(8B)	1473	486	2111	97
H(8C)	2200	173	3250	97
H(9A)	3985	-151	542	93
H(9B)	2622	343	509	93
H(9C)	2385	-431	638	93

Anexo B

Datos cristalográficos de
[Pd(TMEDA)(SC₆F₄-4-H)₂] (2).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 312mmd06.

Identification code	312MMD06
Empirical formula	C18 H18 F8 N2 Pd S2
Formula weight	584.86
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	I 2/a
Unit cell dimensions	a = 13.1230(10) Å alpha = 90 deg. b = 10.8040(10) Å beta = 99.7880(10) deg. c = 15.352(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2144.9(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.811 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.136 mm ⁻¹
F(000)	1160
Crystal size	0.298 x 0.116 x 0.088 mm
Theta range for data collection	2.32 to 25.38 deg.
Index ranges	-15<=h<=15, -13<=k<=13, -18<=l<=18
Reflections collected	8660
Independent reflections	1969 [R(int) = 0.0337]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9158 and 0.7861
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters 1969 / 0 / 143

Goodness-of-fit on F² 1.001

Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0224, wR2 = 0.0499

R indices (all data) R1 = 0.0252, wR2 = 0.0509

Largest diff. peak and hole 0.354 and -0.197 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 312mmd06. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2500	1038(1)	10000	33(1)
S(1)	3339(1)	-453(1)	9332(1)	45(1)
N(1)	1664(1)	2491(2)	10486(1)	37(1)
C(1)	2360(2)	-1381(2)	8748(1)	38(1)
C(2)	1477(2)	-932(2)	8208(2)	45(1)
C(3)	765(2)	-1696(2)	7723(2)	49(1)
C(4)	884(2)	-2960(2)	7734(2)	51(1)
C(5)	1748(2)	-3413(2)	8255(2)	45(1)
C(6)	2457(2)	-2663(2)	8744(1)	42(1)
C(7)	1935(2)	3622(2)	10024(2)	46(1)
C(8)	535(2)	2291(2)	10266(2)	58(1)
C(9)	1950(2)	2632(2)	11455(1)	56(1)
F(1)	1310(1)	296(1)	8150(1)	65(1)
F(2)	-66(1)	-1183(1)	7214(1)	79(1)
F(3)	1920(1)	-4649(1)	8283(1)	71(1)
F(4)	3291(1)	-3196(1)	9241(1)	61(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 312mmd06.

Pd(1)-N(1)#1	2.1223(17)
Pd(1)-N(1)	2.1223(17)
Pd(1)-S(1)#1	2.2901(6)
Pd(1)-S(1)	2.2901(6)
S(1)-C(1)	1.751(2)
N(1)-C(9)	1.479(3)
N(1)-C(8)	1.479(3)
N(1)-C(7)	1.486(3)
C(1)-C(6)	1.391(3)
C(1)-C(2)	1.392(3)
C(2)-F(1)	1.345(2)
C(2)-C(3)	1.369(3)
C(3)-F(2)	1.348(3)
C(3)-C(4)	1.375(3)
C(4)-C(5)	1.362(3)
C(5)-F(3)	1.353(3)
C(5)-C(6)	1.360(3)
C(6)-F(4)	1.352(2)
C(7)-C(7)#1	1.497(5)
N(1)#1-Pd(1)-N(1)	84.57(9)
N(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	174.08(5)
N(1)-Pd(1)-S(1)#1	92.65(5)
N(1)#1-Pd(1)-S(1)	92.65(5)
N(1)-Pd(1)-S(1)	174.08(5)
S(1)#1-Pd(1)-S(1)	90.59(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)	105.35(7)
C(9)-N(1)-C(8)	108.57(19)
C(9)-N(1)-C(7)	110.82(17)
C(8)-N(1)-C(7)	108.79(17)
C(9)-N(1)-Pd(1)	111.85(14)
C(8)-N(1)-Pd(1)	111.66(14)
C(7)-N(1)-Pd(1)	105.10(12)
C(6)-C(1)-C(2)	114.3(2)
C(6)-C(1)-S(1)	120.81(17)
C(2)-C(1)-S(1)	124.71(17)
F(1)-C(2)-C(3)	118.1(2)
F(1)-C(2)-C(1)	119.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.4(2)
F(2)-C(3)-C(2)	118.5(2)
F(2)-C(3)-C(4)	119.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.8(2)
C(5)-C(4)-C(3)	116.5(2)
F(3)-C(5)-C(6)	118.4(2)
F(3)-C(5)-C(4)	119.4(2)
C(6)-C(5)-C(4)	122.2(2)
F(4)-C(6)-C(5)	118.0(2)
F(4)-C(6)-C(1)	119.2(2)
C(5)-C(6)-C(1)	122.8(2)
N(1)-C(7)-C(7)#1	110.05(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1/2, y, -z+2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 312mmd06. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	34(1)	31(1)	32(1)	0	0(1)	0
S(1)	38(1)	41(1)	55(1)	-8(1)	3(1)	5(1)
N(1)	39(1)	36(1)	34(1)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(1)	40(1)	39(1)	37(1)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(2)	47(1)	40(1)	46(1)	-2(1)	7(1)	11(1)
C(3)	41(1)	56(2)	46(1)	-3(1)	-2(1)	8(1)
C(4)	48(1)	55(2)	48(1)	-8(1)	7(1)	-8(1)
C(5)	53(2)	34(1)	49(1)	2(1)	9(1)	-2(1)
C(6)	45(1)	40(1)	40(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(7)	55(1)	36(1)	44(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(8)	38(1)	63(2)	70(2)	-6(1)	5(1)	5(1)
C(9)	76(2)	55(2)	36(1)	-9(1)	9(1)	-1(1)
F(1)	68(1)	43(1)	76(1)	-5(1)	-14(1)	19(1)
F(2)	59(1)	81(1)	83(1)	-10(1)	-27(1)	21(1)
F(3)	85(1)	37(1)	85(1)	3(1)	-6(1)	-6(1)
F(4)	60(1)	42(1)	71(1)	5(1)	-16(1)	11(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 312mmd06.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	400	-3479	7404	61
H(7A)	1767	4352	10340	55
H(7B)	1535	3648	9432	55
H(8A)	180	3010	10428	86
H(8B)	347	1585	10583	86
H(8C)	344	2149	9642	86
H(9A)	2678	2791	11606	83
H(9B)	1785	1885	11740	83
H(9C)	1573	3311	11648	83

Anexo C

Datos cristalográficos de [Pd(TMEDA){SC₆H₄-2-(SiPh₃)₂]₂ (3).

Table 1. Crystal data and structure refinement for **MB-TMEDA-Pd-SiPh3**.

Sample code	044MMD07	
Project Title	MB-TMEDA-Pd-SiPh3	
Empirical formula	C ₅₄ H ₅₄ N ₂ Pd S ₂ Si ₂ with one molecule of CH ₂ Cl ₂	
Formula weight	1042.62	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/n	
Unit cell dimensions	a = 20.7892(11) Å	α = 90°.
	b = 11.1242(6) Å	β = 94.5510(10)°.
	c = 22.4803(12) Å	γ = 90°.
Volume	5182.5(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.336 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.626 mm ⁻¹	
F(000)	2160	
Crystal size / shape / color	0.30 x 0.25 x 0.18 mm / Prism/ Red-wine	
Theta range for data collection	1.82 to 25.35°.	
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -13 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	42024	
Independent reflections	9505 [R(int) = 0.0648]	
Completeness to theta = 25.35°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9505 / 37 / 601	

Goodness-of-fit on F^2	0.848
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0425$, $wR2 = 0.0740$
R indices (all data)	$R1 = 0.0723$, $wR2 = 0.0809$
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.401 e. \AA^{-3}
Solved by	Simon Hernandez-Ortega

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **MB-TMEDA-Pd-SiPh3**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	7500	1988(1)	7500	53(1)
S(1)	7788(1)	3430(1)	6858(1)	51(1)
Si(1)	8392(1)	5564(1)	6025(1)	36(1)
N(1)	7847(2)	542(3)	6976(2)	86(1)
C(1)	8496(2)	4162(3)	7136(1)	40(1)
C(2)	8747(1)	5085(3)	6783(1)	36(1)
C(3)	9306(2)	5676(3)	7023(1)	45(1)
C(4)	9608(2)	5402(3)	7569(2)	59(1)
C(5)	9362(2)	4499(4)	7901(2)	66(1)
C(6)	8816(2)	3885(3)	7686(2)	55(1)
C(7)	8360(1)	4327(3)	5455(1)	38(1)
C(8)	8508(2)	3140(3)	5581(2)	46(1)
C(9)	8482(2)	2263(3)	5135(2)	57(1)
C(10)	8322(2)	2568(4)	4557(2)	62(1)
C(11)	8189(2)	3740(4)	4416(2)	67(1)
C(12)	8209(2)	4596(3)	4859(2)	57(1)
C(13)	8955(2)	6703(3)	5726(1)	36(1)
C(14)	9488(2)	6330(3)	5438(1)	50(1)
C(15)	9925(2)	7126(4)	5236(2)	60(1)
C(16)	9837(2)	8336(4)	5311(2)	63(1)
C(17)	9318(2)	8734(3)	5590(2)	66(1)
C(18)	8883(2)	7922(3)	5798(2)	52(1)
C(19)	7592(2)	6311(3)	6080(2)	43(1)
C(20)	7296(2)	6348(3)	6610(2)	62(1)

C(21)	6707(2)	6888(4)	6654(2)	87(2)
C(22)	6395(2)	7418(4)	6164(3)	97(2)
C(23)	6676(2)	7425(4)	5638(3)	91(2)
C(24)	7272(2)	6874(3)	5594(2)	66(1)
C(25)	7740(4)	-558(4)	7324(3)	185(3)
C(26)	8549(2)	655(4)	6928(2)	112(2)
C(27)	7517(3)	529(4)	6374(2)	124(2)
Pd(2)	7500	4724(1)	2500	36(1)
S(2)	7067(1)	3292(1)	3077(1)	55(1)
Si(2)	6271(1)	1184(1)	3745(1)	43(1)
N(2)	7036(1)	6156(2)	2941(1)	51(1)
C(28)	6408(2)	2601(3)	2678(1)	40(1)
C(29)	6075(2)	1675(3)	2954(1)	41(1)
C(30)	5557(2)	1141(3)	2621(2)	53(1)
C(31)	5369(2)	1482(4)	2045(2)	63(1)
C(32)	5694(2)	2385(3)	1784(2)	57(1)
C(33)	6204(2)	2935(3)	2096(2)	48(1)
C(34)	7070(2)	406(3)	3855(2)	43(1)
C(35)	7506(2)	366(3)	3418(2)	51(1)
C(36)	8093(2)	-209(3)	3511(2)	66(1)
C(37)	8262(2)	-763(4)	4047(2)	80(1)
C(38)	7840(2)	-750(4)	4485(2)	80(1)
C(39)	7256(2)	-176(3)	4391(2)	62(1)
C(40)	5647(2)	53(3)	3935(2)	51(1)
C(41)	5740(2)	-1156(4)	3875(2)	108(2)
C(42)	5281(3)	-1989(4)	4005(3)	141(3)
C(43)	4713(3)	-1639(5)	4187(2)	112(2)
C(44)	4609(2)	-471(5)	4271(2)	116(2)
C(45)	5075(2)	366(4)	4156(2)	90(2)
C(46)	6206(2)	2503(3)	4259(2)	47(1)
C(47)	6617(2)	2672(4)	4768(2)	69(1)
C(48)	6547(2)	3651(5)	5143(2)	92(2)
C(49)	6066(3)	4449(5)	5021(3)	108(2)
C(50)	5647(3)	4302(4)	4520(3)	100(2)
C(51)	5718(2)	3341(3)	4143(2)	72(1)
C(52)	7161(2)	7247(3)	2589(2)	75(1)

C(53)	6329(2)	5979(4)	2936(2)	79(1)
C(54)	7298(2)	6277(3)	3565(2)	77(1)
C(55)	5104(2)	6859(3)	1507(2)	117(2)
Cl(1)	5727(3)	6053(7)	1255(4)	115(2)
Cl(2)	5305(3)	8194(7)	1838(7)	136(2)
Cl(1A)	5747(5)	6130(12)	1247(5)	105(4)
Cl(2A)	5127(9)	8376(5)	1501(10)	131(4)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **MB-TMEDA-Pd-SiPh3**.

Pd(1)-N(1)#1	2.151(3)	C(13)-C(18)	1.376(4)
Pd(1)-N(1)	2.151(3)	C(13)-C(14)	1.390(4)
Pd(1)-S(1)#1	2.2697(9)	C(14)-C(15)	1.372(4)
Pd(1)-S(1)	2.2697(9)	C(15)-C(16)	1.370(5)
S(1)-C(1)	1.754(3)	C(16)-C(17)	1.365(5)
Si(1)-C(19)	1.873(3)	C(17)-C(18)	1.386(4)
Si(1)-C(7)	1.878(3)	C(19)-C(24)	1.382(4)
Si(1)-C(2)	1.880(3)	C(19)-C(20)	1.385(4)
Si(1)-C(13)	1.884(3)	C(20)-C(21)	1.375(5)
N(1)-C(27)	1.468(6)	C(21)-C(22)	1.367(6)
N(1)-C(25)	1.478(5)	C(22)-C(23)	1.359(6)
N(1)-C(26)	1.478(5)	C(23)-C(24)	1.393(5)
C(1)-C(6)	1.392(4)	C(25)-C(25)#1	1.323(9)
C(1)-C(2)	1.421(4)	Pd(2)-N(2)	2.145(3)
C(2)-C(3)	1.405(4)	Pd(2)-N(2)#2	2.145(3)
C(3)-C(4)	1.368(4)	Pd(2)-S(2)	2.2833(9)
C(4)-C(5)	1.373(5)	Pd(2)-S(2)#2	2.2833(9)
C(5)-C(6)	1.380(5)	S(2)-C(28)	1.755(3)
C(7)-C(8)	1.380(4)	Si(2)-C(34)	1.872(3)
C(7)-C(12)	1.383(4)	Si(2)-C(29)	1.874(3)
C(8)-C(9)	1.396(4)	Si(2)-C(46)	1.878(3)
C(9)-C(10)	1.359(5)	Si(2)-C(40)	1.880(3)
C(10)-C(11)	1.364(5)	N(2)-C(54)	1.471(4)
C(11)-C(12)	1.377(4)	N(2)-C(52)	1.483(4)

N(2)-C(53)	1.483(4)	C(41)-C(42)	1.378(5)
C(28)-C(33)	1.394(4)	C(42)-C(43)	1.338(6)
C(28)-C(29)	1.412(4)	C(43)-C(44)	1.333(6)
C(29)-C(30)	1.394(4)	C(44)-C(45)	1.384(5)
C(30)-C(31)	1.375(5)	C(46)-C(47)	1.384(5)
C(31)-C(32)	1.368(5)	C(46)-C(51)	1.387(5)
C(32)-C(33)	1.368(4)	C(47)-C(48)	1.392(5)
C(34)-C(35)	1.391(4)	C(48)-C(49)	1.348(6)
C(34)-C(39)	1.395(4)	C(49)-C(50)	1.376(7)
C(35)-C(36)	1.379(5)	C(50)-C(51)	1.380(5)
C(36)-C(37)	1.373(5)	C(52)-C(52)#2	1.493(7)
C(37)-C(38)	1.371(5)	C(55)-Cl(2A)	1.689(6)
C(38)-C(39)	1.372(5)	C(55)-Cl(2)	1.699(5)
C(40)-C(41)	1.367(5)	C(55)-Cl(1A)	1.706(7)
C(40)-C(45)	1.369(5)	C(55)-Cl(1)	1.707(5)
N(1)#1-Pd(1)-N(1)	83.22(18)	C(3)-C(2)-C(1)	116.9(3)
N(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	93.66(9)	C(3)-C(2)-Si(1)	118.0(2)
N(1)-Pd(1)-S(1)#1	173.29(13)	C(1)-C(2)-Si(1)	125.1(2)
N(1)#1-Pd(1)-S(1)	173.29(13)	C(4)-C(3)-C(2)	123.2(3)
N(1)-Pd(1)-S(1)	93.66(9)	C(3)-C(4)-C(5)	119.1(3)
S(1)#1-Pd(1)-S(1)	90.06(5)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)	110.99(11)	C(5)-C(6)-C(1)	121.5(3)
C(19)-Si(1)-C(7)	112.75(14)	C(8)-C(7)-C(12)	115.8(3)
C(19)-Si(1)-C(2)	110.66(14)	C(8)-C(7)-Si(1)	124.5(3)
C(7)-Si(1)-C(2)	113.66(14)	C(12)-C(7)-Si(1)	119.7(3)
C(19)-Si(1)-C(13)	107.79(14)	C(7)-C(8)-C(9)	121.8(3)
C(7)-Si(1)-C(13)	103.84(13)	C(10)-C(9)-C(8)	120.3(3)
C(2)-Si(1)-C(13)	107.63(13)	C(9)-C(10)-C(11)	119.4(3)
C(27)-N(1)-C(25)	113.6(5)	C(10)-C(11)-C(12)	119.8(4)
C(27)-N(1)-C(26)	108.9(4)	C(11)-C(12)-C(7)	122.9(3)
C(25)-N(1)-C(26)	107.4(4)	C(18)-C(13)-C(14)	116.6(3)
C(27)-N(1)-Pd(1)	111.1(3)	C(18)-C(13)-Si(1)	123.0(3)
C(25)-N(1)-Pd(1)	105.0(3)	C(14)-C(13)-Si(1)	120.4(2)
C(26)-N(1)-Pd(1)	110.7(3)	C(15)-C(14)-C(13)	122.3(3)
C(6)-C(1)-C(2)	119.1(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(4)
C(6)-C(1)-S(1)	122.8(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.5(4)
C(2)-C(1)-S(1)	118.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(4)

C(13)-C(18)-C(17)	121.5(3)	C(31)-C(30)-C(29)	122.6(3)
C(24)-C(19)-C(20)	116.7(3)	C(32)-C(31)-C(30)	119.5(3)
C(24)-C(19)-Si(1)	121.5(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(3)
C(20)-C(19)-Si(1)	121.8(3)	C(32)-C(33)-C(28)	121.9(3)
C(21)-C(20)-C(19)	122.2(4)	C(35)-C(34)-C(39)	116.3(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.0(4)	C(35)-C(34)-Si(2)	122.9(3)
C(23)-C(22)-C(21)	119.7(5)	C(39)-C(34)-Si(2)	120.8(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.3(5)	C(36)-C(35)-C(34)	121.8(4)
C(19)-C(24)-C(23)	121.2(4)	C(37)-C(36)-C(35)	120.2(4)
C(25)#1-C(25)-N(1)	117.9(4)	C(38)-C(37)-C(36)	119.4(4)
N(2)-Pd(2)-N(2)#2	84.09(16)	C(37)-C(38)-C(39)	120.2(4)
N(2)-Pd(2)-S(2)	92.52(8)	C(38)-C(39)-C(34)	122.1(4)
N(2)#2-Pd(2)-S(2)	172.89(8)	C(41)-C(40)-C(45)	114.8(4)
N(2)-Pd(2)-S(2)#2	172.89(8)	C(41)-C(40)-Si(2)	122.0(3)
N(2)#2-Pd(2)-S(2)#2	92.52(8)	C(45)-C(40)-Si(2)	123.1(3)
S(2)-Pd(2)-S(2)#2	91.51(5)	C(40)-C(41)-C(42)	122.4(4)
C(28)-S(2)-Pd(2)	110.06(11)	C(43)-C(42)-C(41)	120.8(5)
C(34)-Si(2)-C(29)	112.57(14)	C(44)-C(43)-C(42)	119.0(5)
C(34)-Si(2)-C(46)	112.69(16)	C(43)-C(44)-C(45)	120.4(5)
C(29)-Si(2)-C(46)	109.58(15)	C(40)-C(45)-C(44)	122.6(4)
C(34)-Si(2)-C(40)	106.35(15)	C(47)-C(46)-C(51)	117.3(4)
C(29)-Si(2)-C(40)	107.97(15)	C(47)-C(46)-Si(2)	123.0(3)
C(46)-Si(2)-C(40)	107.40(15)	C(51)-C(46)-Si(2)	119.7(3)
C(54)-N(2)-C(52)	111.5(3)	C(46)-C(47)-C(48)	121.3(4)
C(54)-N(2)-C(53)	108.1(3)	C(49)-C(48)-C(47)	120.2(5)
C(52)-N(2)-C(53)	108.7(3)	C(48)-C(49)-C(50)	119.9(5)
C(54)-N(2)-Pd(2)	111.3(2)	C(49)-C(50)-C(51)	120.2(5)
C(52)-N(2)-Pd(2)	104.9(2)	C(50)-C(51)-C(46)	121.1(4)
C(53)-N(2)-Pd(2)	112.3(2)	N(2)-C(52)-C(52)#2	110.6(2)
C(33)-C(28)-C(29)	118.9(3)	Cl(2A)-C(55)-Cl(2)	28.7(5)
C(33)-C(28)-S(2)	122.0(3)	Cl(2A)-C(55)-Cl(1A)	116.7(6)
C(29)-C(28)-S(2)	119.1(2)	Cl(2)-C(55)-Cl(1A)	113.2(6)
C(30)-C(29)-C(28)	117.3(3)	Cl(2A)-C(55)-Cl(1)	120.0(6)
C(30)-C(29)-Si(2)	119.1(3)	Cl(2)-C(55)-Cl(1)	116.0(4)
C(28)-C(29)-Si(2)	123.5(2)	Cl(1A)-C(55)-Cl(1)	3.3(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+3/2, y, -z+3/2$ #2 $-x+3/2, y, -z+1/2$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **MB-TMEDA-Pd-SiPh3**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	68(1)	28(1)	69(1)	0	38(1)	0
S(1)	61(1)	46(1)	47(1)	0(1)	16(1)	-16(1)
Si(1)	38(1)	34(1)	36(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
N(1)	117(3)	35(2)	115(3)	-18(2)	67(3)	-5(2)
C(1)	46(2)	38(2)	37(2)	-1(2)	14(2)	6(2)
C(2)	36(2)	36(2)	37(2)	-3(2)	10(2)	-1(2)
C(3)	44(2)	51(2)	42(2)	0(2)	6(2)	-6(2)
C(4)	47(2)	76(3)	53(3)	-1(2)	-6(2)	-11(2)
C(5)	56(3)	93(3)	46(2)	15(2)	-3(2)	12(2)
C(6)	58(3)	56(2)	51(2)	17(2)	13(2)	3(2)
C(7)	36(2)	39(2)	39(2)	-5(2)	7(2)	-7(2)
C(8)	46(2)	50(2)	45(2)	-4(2)	16(2)	2(2)
C(9)	60(3)	41(2)	75(3)	-11(2)	29(2)	-1(2)
C(10)	56(3)	67(3)	64(3)	-34(2)	16(2)	-18(2)
C(11)	73(3)	84(3)	42(2)	-17(2)	-6(2)	-3(2)
C(12)	72(3)	51(2)	45(2)	-8(2)	-3(2)	0(2)
C(13)	41(2)	35(2)	31(2)	0(1)	2(2)	-4(2)
C(14)	53(2)	45(2)	54(2)	-9(2)	13(2)	-10(2)
C(15)	55(3)	71(3)	55(3)	-5(2)	19(2)	-18(2)
C(16)	59(3)	68(3)	62(3)	21(2)	1(2)	-25(2)
C(17)	71(3)	38(2)	87(3)	16(2)	0(2)	-4(2)
C(18)	52(2)	43(2)	62(3)	6(2)	12(2)	-2(2)
C(19)	40(2)	37(2)	52(2)	-3(2)	4(2)	-2(2)
C(20)	63(3)	48(2)	77(3)	1(2)	30(2)	10(2)
C(21)	75(3)	62(3)	132(5)	6(3)	55(3)	12(3)
C(22)	47(3)	64(3)	181(6)	0(4)	16(4)	10(2)
C(23)	72(4)	67(3)	131(5)	8(3)	-17(3)	12(3)
C(24)	60(3)	64(3)	72(3)	0(2)	-3(2)	7(2)
C(25)	280(10)	27(2)	275(9)	-12(4)	192(6)	-8(4)
C(26)	127(5)	74(3)	144(5)	-17(3)	69(4)	36(3)
C(27)	135(5)	105(4)	138(5)	-76(4)	49(4)	-21(4)

Pd(2)	43(1)	28(1)	39(1)	0	5(1)	0
S(2)	69(1)	55(1)	40(1)	9(1)	-6(1)	-27(1)
Si(2)	45(1)	38(1)	45(1)	2(1)	9(1)	-5(1)
N(2)	54(2)	42(2)	58(2)	-13(2)	-1(2)	11(2)
C(28)	41(2)	40(2)	40(2)	0(2)	4(2)	-1(2)
C(29)	38(2)	38(2)	46(2)	-3(2)	2(2)	0(2)
C(30)	45(2)	51(2)	63(3)	1(2)	0(2)	-9(2)
C(31)	46(2)	71(3)	70(3)	-9(2)	-13(2)	-6(2)
C(32)	56(3)	69(3)	43(2)	-2(2)	-11(2)	13(2)
C(33)	53(2)	48(2)	44(2)	6(2)	0(2)	1(2)
C(34)	46(2)	34(2)	48(2)	-1(2)	1(2)	-8(2)
C(35)	52(2)	44(2)	57(2)	-6(2)	8(2)	-5(2)
C(36)	58(3)	58(3)	83(3)	-23(2)	11(2)	2(2)
C(37)	61(3)	54(3)	120(4)	-18(3)	-17(3)	10(2)
C(38)	85(4)	65(3)	85(4)	20(3)	-19(3)	8(3)
C(39)	69(3)	58(3)	59(3)	11(2)	4(2)	-3(2)
C(40)	57(2)	41(2)	57(2)	3(2)	16(2)	-6(2)
C(41)	99(4)	57(3)	180(5)	-31(3)	78(4)	-30(3)
C(42)	128(5)	54(3)	255(8)	-28(4)	96(5)	-38(3)
C(43)	93(4)	85(4)	166(5)	-3(4)	57(4)	-46(3)
C(44)	73(3)	91(4)	192(6)	8(4)	64(4)	-15(3)
C(45)	62(3)	57(3)	157(5)	7(3)	41(3)	-8(2)
C(46)	50(2)	43(2)	49(2)	2(2)	16(2)	-13(2)
C(47)	54(3)	80(3)	77(3)	-22(2)	26(2)	-20(2)
C(48)	76(4)	106(4)	99(4)	-49(3)	31(3)	-39(3)
C(49)	128(5)	72(4)	133(5)	-47(4)	74(4)	-40(4)
C(50)	129(5)	52(3)	126(5)	-5(3)	55(4)	16(3)
C(51)	96(3)	55(3)	68(3)	1(2)	22(2)	11(2)
C(52)	84(3)	28(2)	109(4)	-7(2)	-7(3)	12(2)
C(53)	59(3)	88(3)	90(3)	-24(3)	10(2)	22(2)
C(54)	86(3)	77(3)	66(3)	-31(2)	-3(2)	20(2)
C(55)	78(3)	98(3)	173(5)	25(3)	3(3)	-15(3)
Cl(1)	124(4)	106(4)	116(5)	6(3)	11(4)	1(3)
Cl(2)	99(2)	103(2)	206(6)	-17(3)	20(3)	-3(2)
Cl(1A)	105(6)	123(7)	78(6)	-18(5)	-37(5)	14(5)
Cl(2A)	124(7)	90(3)	187(9)	2(4)	58(6)	-15(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **MB-TMEDA-Pd-SiPh3**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	9479	6283	6800	54
H(4)	9975	5821	7713	71
H(5)	9566	4301	8271	79
H(6)	8657	3272	7915	66
H(8)	8627	2918	5973	56
H(9)	8576	1467	5234	69
H(10)	8303	1984	4260	74
H(11)	8084	3960	4021	80
H(12)	8118	5390	4754	68
H(14)	9550	5511	5380	60
H(15)	10279	6847	5050	72
H(16)	10129	8882	5172	76
H(17)	9255	9555	5641	79
H(18)	8534	8208	5991	62
H(20)	7503	5995	6949	74
H(21)	6520	6892	7016	105
H(22)	5993	7772	6190	116
H(23)	6469	7800	5306	109
H(24)	7458	6883	5231	79
H(25A)	7671	-1219	7045	222
H(25B)	8135	-728	7569	222
H(26A)	8766	720	7320	168
H(26B)	8634	1360	6701	168
H(26C)	8704	-42	6731	168
H(27A)	7652	-165	6162	186
H(27B)	7626	1243	6165	186
H(27C)	7059	498	6402	186
H(30)	5330	532	2794	64
H(31)	5024	1101	1834	76

H(32)	5569	2625	1396	68
H(33)	6420	3549	1915	58
H(35)	7400	738	3053	61
H(36)	8375	-222	3210	79
H(37)	8660	-1143	4112	96
H(38)	7949	-1131	4847	96
H(39)	6976	-176	4693	74
H(41)	6126	-1426	3741	130
H(42)	5367	-2805	3965	170
H(43)	4396	-2201	4255	135
H(44)	4220	-218	4407	139
H(45)	4997	1173	4231	108
H(47)	6946	2121	4860	83
H(48)	6832	3754	5479	111
H(49)	6018	5098	5274	129
H(50)	5316	4851	4436	120
H(51)	5434	3253	3804	86
H(52A)	7090	7958	2825	90
H(52B)	6864	7273	2234	90
H(53A)	6241	5302	3181	118
H(53B)	6152	5835	2535	118
H(53C)	6135	6686	3089	118
H(54A)	7756	6396	3579	115
H(54B)	7207	5559	3781	115
H(54C)	7101	6953	3744	115
H(55A)	4792	7012	1171	140
H(55B)	4893	6367	1790	140
