

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE PALADIO CON
LIGANTES TIPO PINZA SCS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

MARÍA DE JESÚS GONZÁLEZ GUADARRAMA

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. Hugo Torrens Miquel
Vocal	Profa. Laura María Gasque Silva
Secretario	Profa. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente	Profa. María Cristina Torres Lomelí
2º. Suplente	Prof. J. Jesús Recillas Mota

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Postgrado, Laboratorio 209, Facultad de Química, UNAM.

Sustentante: María de Jesús González Guadarrama

Asesor del tema: Hugo Torrens Miquel

Dedicatorias

Esta tesis se la dedico primero a Dios y a mi familia por ser parte fundamental de mi vida y decisiones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la cual me inspiro en todo momento para ser universitaria y terminar mi carrera de Química.

A mis amigos que me acompañaron a lo largo de estos años de licenciatura y a los que me acompañaron desde la infancia.

Agradecimientos

A través de estas líneas quiero dar las gracias a Dios, a mis padres Nicolás y Carmen y hermanas Guadalupe, Alejandra y Rocío por todo el apoyo, amor y comprensión brindada a lo largo de mi vida.

También quiero agradecer a mis tíos Jesús y Lucía y primos Evangelina, Jesús, Juan y María de la Luz por todo el apoyo brindado para la realización de mis estudios profesionales.

Sin duda alguna debo también recordar a los profesores que aportaron los conocimientos que ahora tengo, desde que ingrese al nivel preescolar.

De una manera muy especial agradezco al Dr. Hugo Torrens por el apoyo brindado para la realización de esta tesis, de igual modo a la Dra. Silvia Castillo por el gran interés puesto en mi proyecto.

No se me puede olvidar agradecer al CONACYT por el apoyo brindado para el desarrollo de mi proyecto de tesis, de igual modo UNAM por brindarme los conocimientos y espacio necesarios para mi.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Catálisis	4
2.2 Compuestos tipo pinza	6
2.2.1 Compuestos tipo pinza en catálisis	8
2.2.1.1 Acoplamiento Suzuki-Miyaura	8
2.2.1.2 Deshidrogenación de alcanos	10
2.2.1.3 Reacciones de transferencia de hidrógeno	12
2.2.1.4 Condensación aldólica	13
2.2.1.5 Alquilación arílica asimétrica	16
2.2.1.6 Otros procesos catalíticos	16
2.3 Reacción de Heck	20
2.3.1 Compuestos tipo pinza de Pd(II) en la reacción de Heck	21
2.4 Compuestos pinza fluoro-azufrados	27
Objetivos	32
3. Procedimiento experimental	33
3.1 Equipos y Reactivos	33
3.2 Reacción de Heck, entre estireno y bromobenceno	36
3.2.1 Síntesis general de estilbena	37
3.3 Reacción de Heck, entre <i>o</i> -fluoroestireno y bromobenceno	38
3.3.1 Síntesis general de 2-fluoroestilbena	38
3.4 Metodología de caracterización y cuantificación	39
3.5 Determinación del orden de reacción	40
4. Resultados y discusión	41
4.1 Reacción de Heck con estireno	41
4.2 Condiciones de reacción	41
4.3 Reacción de Heck con <i>orto</i> -fluoroestireno	47
4.4 Determinación del orden de reacción	53
5. Conclusiones	57

A. Espectros de espectrometría de masas acoplado a cromatografía
de gases

B. Espectros de RMN ^1H

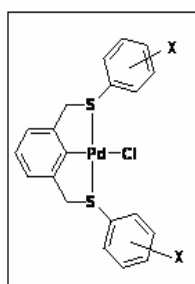
7. Bibliografía

1. Introducción.

En los últimos años, la química organometálica se ha desarrollado de manera formidable, incluyendo en ese crecimiento diversos compuestos de prácticamente todos los metales de transición. En particular, los compuestos de paladio han tomado una relevancia especialmente notable y la investigación enfocada en la familia de metales de transición es muy vigorosa.

Aunque la importancia de los compuestos de Pd(II) incide en múltiples áreas, la relacionada con su actividad catalítica es especialmente relevante, pudiéndose evaluar al considerar el número de sistemas catalíticos con sustancias paladadas que se usan en síntesis orgánicas, favoreciendo la formación de enlaces carbono-carbono¹, la olefinación de halo-arilos², el acoplamiento cruzado de cloro-arilos con aminas³, ácidos borónicos⁴ y cetonas⁵, la hidrosililación de olefinas⁶, la ciclización⁷ o la isomerización⁸ de acetilenos y un largo etcétera.⁹

La presente tesis se enfoca en la evaluación de las propiedades catalíticas de compuestos de Pd(II) que contienen ligantes tipo pinza (por su semejanza con la herramienta de ese nombre), como el que se muestra en el siguiente esquema.



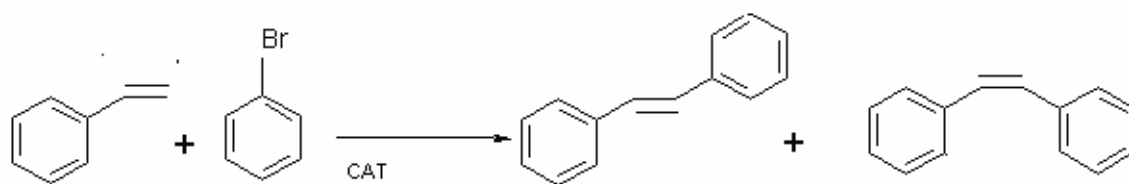
Esquema 1

En este tipo de compuestos, se forma un sistema con dos heteropaladadiclos de 5 miembros, con el núcleo central unido al ligante por la triada azufre-carbono-azufre (por lo que se conocen como ligantes SCS. Las propiedades

electrónicas y estéricas del sistema, pueden variarse según la naturaleza del sustituyente X, que en esta tesis es F o CF₃.

En general, se conocen ligantes pinza con N, P, O, S, Se como átomos donadores de un par de electrones aunque en términos numéricos predominan los derivados de nitrógeno y fósforo. El interés de nuestro grupo de investigación son los compuestos pinza que contienen azufre – SCS – y sustituyentes fluorados lo que responde tanto a la experiencia acumulada por el trabajo del grupo, como por la riqueza que posee México.

Como se mencionó anteriormente, los compuestos de Pd(II) son excelentes catalizadores para la formación de enlaces carbono-carbono, ejemplificada en reacciones como la de Heck (Ph-X + Ph-CH=CH₂), Suzuki (Ph-X + Ph(BH₂)) y Sonogashira (Ph-X + C=C). Este proyecto está enfocado en el estudio específico de la reacción de Heck, mostrada en el esquema 2.



Esquema 2

En esta reacción se forma un enlace carbono-carbono que da lugar principalmente a *trans*-estilbeno, trazas de *cis*-estilbeno y HBr. Este sistema de reacción es usado por prácticamente todos los grupos de investigación en catálisis, como una evaluación preliminar que permite la comparación de resultados generados en muchos otros estudios de actividad catalítica.

En la reacción estudiada, la eficiencia (rendimientos), la selectividad (proporción de isómeros) y la especificidad (generación de otros productos), entre otras, son variables dependientes del catalizador y de las condiciones de reacción (temperatura, disolvente, base, etcétera). En este estudio, se

mantuvieron fijas todas las variables relacionadas con las condiciones de reacción y se varió el precursor catalítico, para poder evaluar su influencia de modo independiente.

Esta tesis se ha organizado de manera que, en la sección de antecedentes se muestra una descripción del fenómeno de catálisis, además de la revisión de algunos trabajos publicados en relación a procesos de Heck catalizados con compuestos paladados tipo pinza. Un aspecto especialmente relevante en este punto es la existencia de diversos mecanismos para explicar el ciclo catalítico estudiado.

En el capítulo 3 se encuentra detallado el procedimiento experimental para cada reacción, así como métodos empleados para cuantificar y caracterizarlas.

En el capítulo cuatro se presentan de manera agrupada los resultados de las reacciones catalizadas con cada uno de los precursores catalíticos utilizados en este estudio y se evalúa la eficiencia relativa de cada uno de ellos.

Las conclusiones más significativas de este trabajo se describen en el capítulo 5.

2. Antecedentes.

En este Capítulo se describen algunos de los antecedentes relevantes para ubicar el trabajo de investigación realizado a lo largo de esta tesis, en su contexto académico. Así, inicialmente se revisan algunos conceptos relacionados con el fenómeno de *catálisis*, se describen algunas características de los *compuestos tipo pinza* y se revisa el papel de estas sustancias en diversos *procesos catalíticos*. Por ser centrales en este estudio, tanto a los procesos catalíticos involucrando a la *reacción de Heck* como a los compuestos *tipo pinza fluorados*, se les han dedicado dos apartados especiales.

2.1 Catálisis

Se conoce como catálisis al proceso por medio del cual, una sustancia o material, conocida como catalizador, que no participa en una reacción química como producto ni reactivo final, altera la velocidad de esa reacción química.

El catalizador disminuye la energía de activación de una reacción, a través de la formación de compuestos intermediarios, los cuales se pueden recuperar y que finalmente favorecen la formación de un producto deseado.

Los procesos de catálisis se pueden clasificar, de acuerdo a la fase en que se encuentra el catalizador, en homogéneos o heterogéneos.

En la catálisis homogénea, el catalizador se encuentra en el mismo estado de agregación que la reacción, por lo general en disolución, lo que origina una sola fase de reacción.

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en un estado de agregación distinto al de los reactivos y productos. Con frecuencia, el catalizador se deposita en soportes sólidos como alúmina, sílica, zeolita, amberlita, etcétera.

Los catalizadores pueden ser, de origen natural como lo son las enzimas, o bien de origen sintético como los catalizadores estudiados en esta tesis.

En la Figura 1 se muestra como afecta a la energía de activación el uso de un catalizador, provocando una aceleración o inhibición de una reacción.

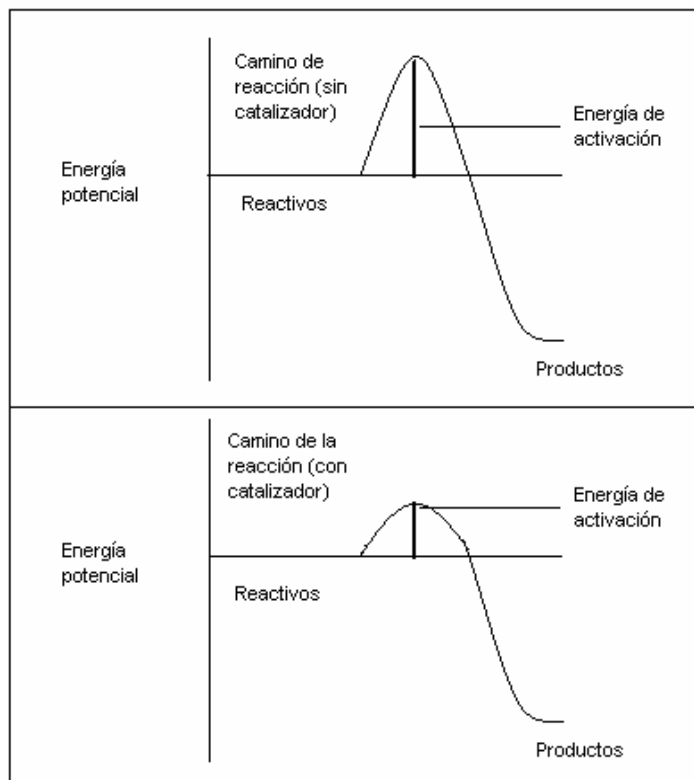


Figura 1 Diagrama de reacción con y sin catalizador.

Una alta energía de activación puede implicar que una reacción determinada proceda muy lentamente o incluso no progrese en absoluto y el efecto del catalizador es proporcionar un camino de reacción alternativo en el que los intermediarios requieran de una energía de activación menor, con lo que el proceso puede ser mucho más rápido.

La catálisis sólo puede afectar las propiedades cinéticas de una reacción pero no puede modificar las características termodinámicas del proceso en cuestión. En la figura 1, esto significa que el camino entre reactivos y productos puede variar (aspecto cinético) pero la diferencia de energía entre ellos no puede ser modificada (aspecto termodinámico). Ningún proceso catalítico hace factible una reacción química prohibida termodinámicamente.

2.2 Compuestos tipo pinza

En 1976 Moulton y Shaw¹⁰ sintetizaron por primera vez un ligante tipo “pinza”. Los ligantes conocidos como pinza, son sustancias tridentadas del tipo $RER_1E_1R_2E_2R_3$, en las que los átomos donadores externos E y E_2 pueden acercarse y alejarse (variando el ángulo $R_1E_1R_2$) en un movimiento que semeja a una pinza. Por extensión, los derivados metálicos de este tipo de ligantes se conocen como compuesto tipo pinza. En este capítulo se describen, en particular, algunos de los compuestos metálicos formados por los ligantes tridentados de fórmula general $[1,3-C_6H_3(CH_2E)_2]$, abreviado como (ECE) para indicar que E son dos átomos donadores neutros de dos electrones (como NR_2 , PR_2 , OR o SR), mientras que C es el átomo de carbono en la posición 2 del anillo aromático central 1,3- disustituido, que formará un enlace σ con el metal¹¹. Así, los compuestos pinza PCP son aquellos compuestos que contienen fósforo en el ligante, SCS los que contienen azufre, etcétera.

La estructura general de los compuestos tipo pinza con metales como paladio(II) o platino(II) es:

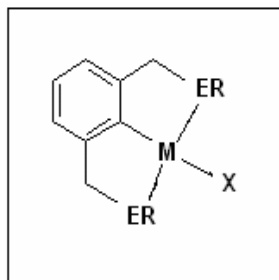


Figura 2 Estructura de un compuesto cuadrado tipo pinza, donde E= N, P, O o S, M= Metales de transición (II), X= halógeno, R= sustituyentes orgánicos.

La forma más común de coordinación en este tipo de compuestos es la η^3 -E,C,E, en la que el ligante se une al centro metálico, de una manera tridentada, como un donador de 6 electrones con los átomos donadores neutros E en posición *trans*. Esta forma particular de coordinación obliga al anillo aromático del ligante pinza, a adoptar una conformación aproximadamente coplanar con el plano de coordinación del centro metálico, proporcionando la formación de

dos metalociclos de 5 miembros que contribuyen a la estabilización del enlace metal-carbono¹².

Los compuestos tipo pinza poseen una gran versatilidad ya que, como se aprecia en la Figura 4, son capaces de admitir diversas variables que pueden incorporar en estos sistemas: a) la posibilidad de actuar como bloques de construcción para arreglos supramoleculares; b) inducción de quiralidad, c) modificación de propiedades estéricas y electrónicas y d) la funcionalización del anillo aromático central para el anclaje en nanoestructuras, entre otras¹³.

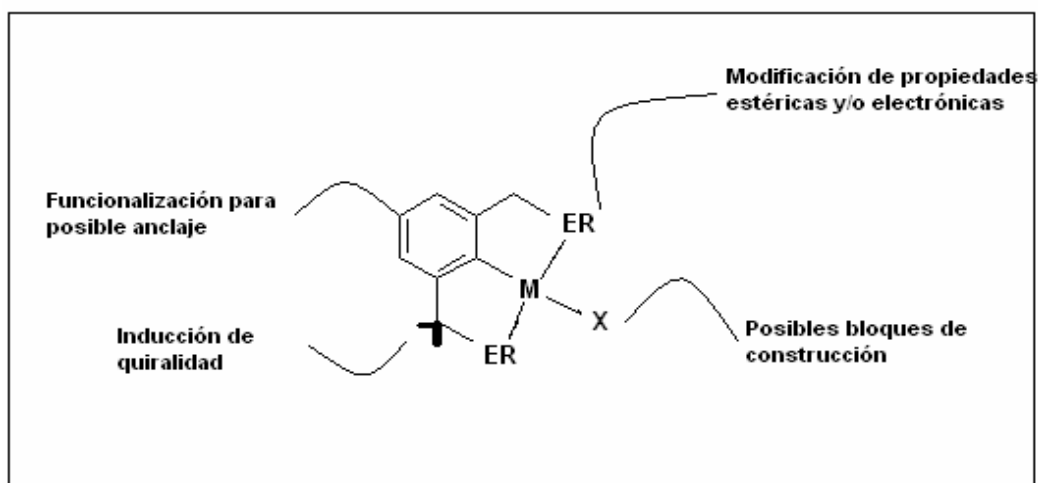


Figura 3 Propiedades de los compuestos tipo pinza.

Gracias a su versatilidad y a algunas de sus propiedades físicas más notables como una extraordinaria estabilidad térmica y altos puntos de fusión, estos compuestos presentan múltiples aplicaciones en diversos campos de la química como sensores e interruptores moleculares, soportes poliméricos heterogéneos, soportes dendriméricos homogéneos, véase Figura 4, sistemas de autoensamble en química supramolecular y nanoestructuras y, en química médica como agentes antimicrobianos, entre otros. Sin embargo, por ahora su principal aplicación la encontramos en el área de catálisis, donde se utilizan para una enorme variedad de reacciones de síntesis.¹⁴

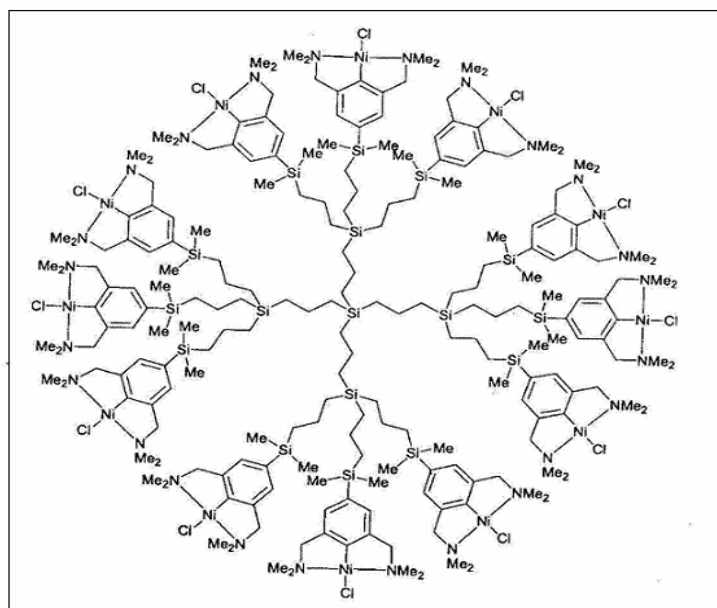


Figura 4. Dendrímtero formado por compuestos pinza de Si.

2.2.1 Compuestos tipo pinza en catálisis

2.2.1.1 Acoplamientos Suzuki-Miyaura

La reacción de acoplamiento carbono-carbono conocida como acoplamiento de Suzuki o Suzuki-Miyaura¹⁵, consiste en la reacción de un halobenceno con ácidos arilborónicos en presencia de una base. Esta reacción procede por un mecanismo de reacción similar al de la reacción de Heck de modo que las condiciones catalíticas que promueven la reacción de acoplamiento de Heck son, generalmente, satisfactorias trabajado en la reacción de Suzuki.

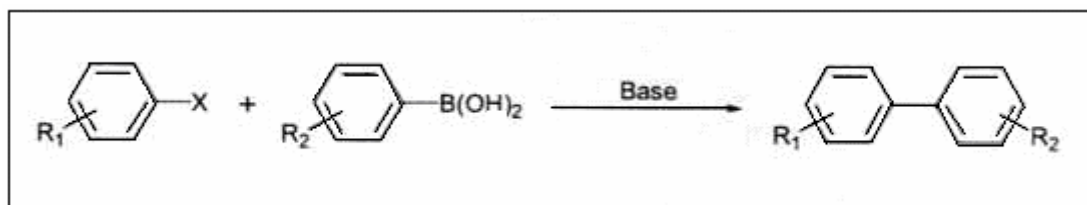


Figura 5. Reacción de Suzuki.

Los compuestos de Pd(II) tipo pinza PCP mostrados en la figura 6, han sido usados satisfactoriamente por Bedford y colaboradores¹⁶ en el acoplamiento de

halogenuros de arilo con ácido fenilborónico, con altos rendimientos. Estos compuestos son muy eficientes para acoplamientos que implican la desactivación u obstaculización estérica de bromoarilos.

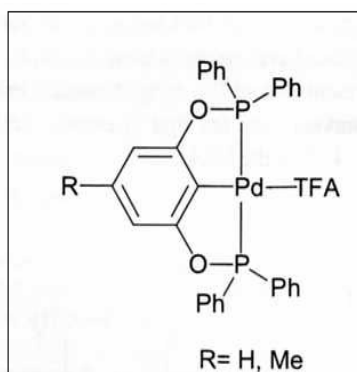


Figura 6. Compuesto de Pd(II) con ligante PCP.

El compuesto pinza de Pd(II) SCS mostrado en la figura 7, ha sido estudiado en acoplamientos tipo Suzuki para la reacción de p-bromotolueno con ácido fenilborónico otorgando rendimientos del 69% en la obtención del bifenil¹⁷.

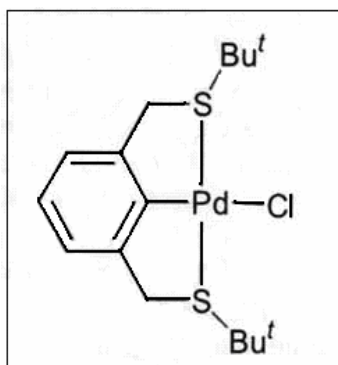


Figura 7. Precursor catalítico de Pd(II) usado en la reacción de Suzuki.

2.2.1.2 Deshidrogenación de alcanos

En 1998 Jensen y colaboradores¹⁸ informaron el uso del compuesto pinza, dihidruro de rodio $[\text{RhH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^t\text{Bu)}_2\}]$, en la deshidrogenación de ciclooctano a 150°C, usando t-butiletileno como aceptor de hidrógeno. Estos compuestos han sido estudiados en temperaturas de reacción superiores a 200°C, mostrando estabilidad por periodos de semanas. Experimentos adicionales de este grupo determinaron que para una mejor catálisis en las reacciones de deshidrogenación proporcionan mejores resultados los compuestos derivados de iridio $\text{IrHCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^t\text{Bu)}_2\}$ y no los

compuestos de rodio. Estos compuestos exhiben excelente actividad catalítica a temperaturas tan bajas como 150°C. Desafortunadamente, los compuestos son rápidamente desactivados por la formación del producto¹⁹.

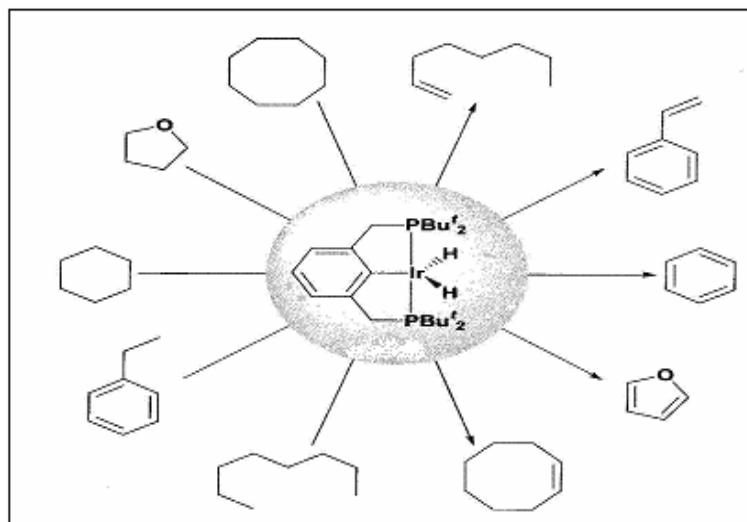


Figura 8 Catálisis de deshidrogenación de alcanos.

El compuesto $[\text{IrHCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{PBu}^t_2)_2\}]$ ha sido estudiado en relación a la activación del enlace C-H de varios sustratos²⁰. El caso más notable es el de la deshidrogenación de alcanos lineales para dar lugar a alquenos terminales (α -olefinas) que es el proceso cinéticamente favorecido. Sin embargo, el mismo compuesto cataliza lentamente la isomerización del alqueno terminal a alquenos internos²¹.

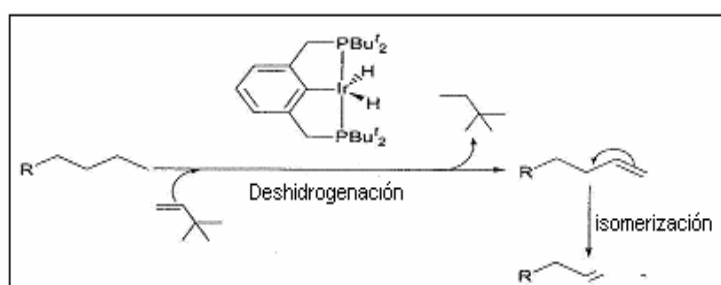


Figura 9. Ejemplo de reacción de deshidrogenación de alcanos.

Goldman y colaboradores²² han estudiado algunas modificaciones adicionales en los ligantes pinza PCP, cambiando los sustituyentes en el P y probando diferentes aceptores de hidrógeno. Su sistema presenta un

incremento en la eficiencia a un máximo de 68% de selectividad para el alqueno terminal en la deshidrogenación de n-octano²³.

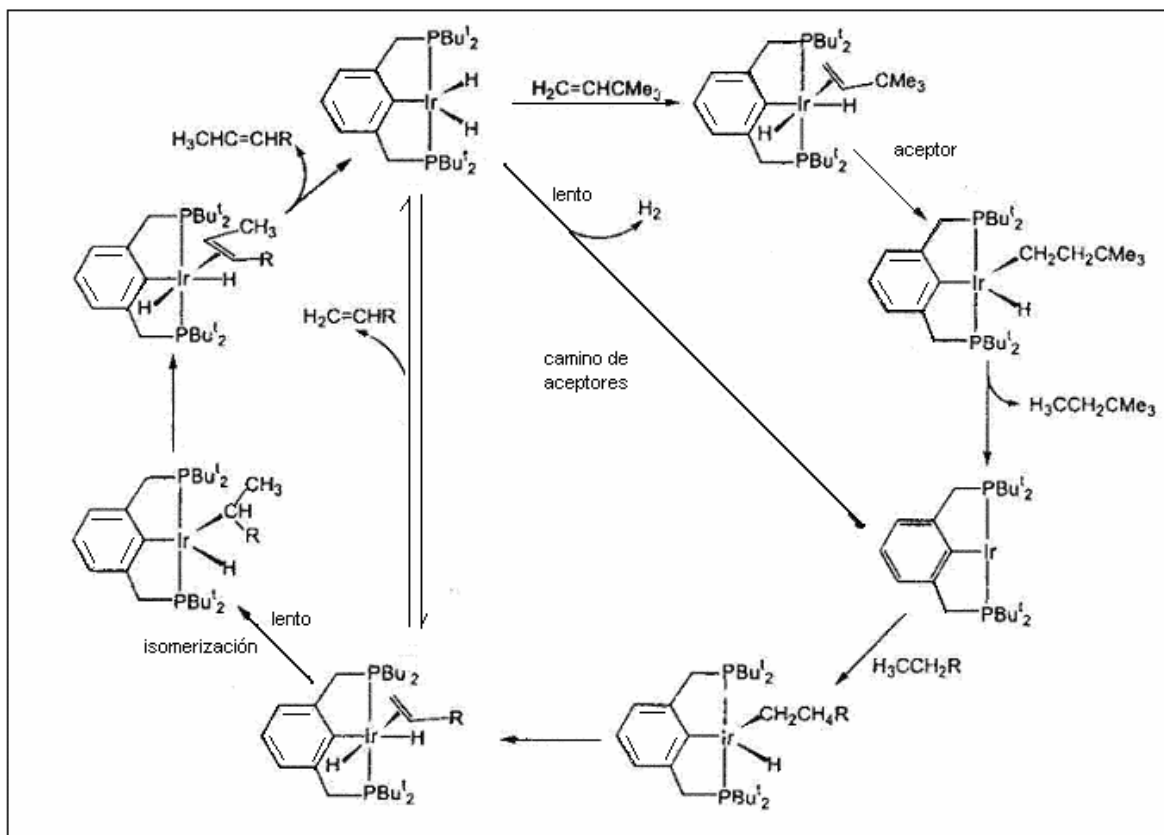


Figura10. Mecanismo para deshidrogenación de alcanos.

Recientemente, Kaska²⁴ y colaboradores han estudiado un sistema pinza PCP rígido, basado en antraceno, cuyos derivados de iridio han demostrado actividad catalítica en la deshidrogenación de alcanos, a temperaturas cercanas a 250°C.

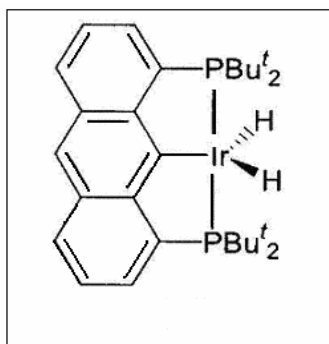
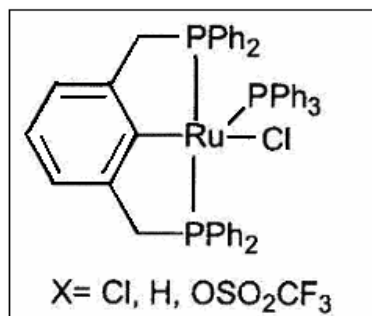
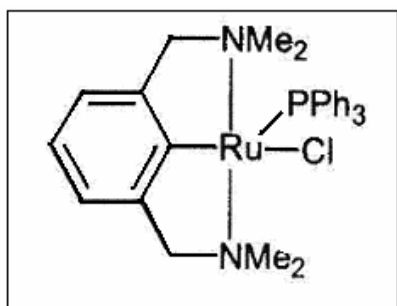


Figura 11 Compuesto pinza de iridio

2.2.1.3 Reacciones de transferencia de hidrógeno

Van Koten y colaboradores han estudiado exitosamente algunos compuestos pinza NCN y PCP de rutenio para catalizar reacciones de transferencia de hidrógeno y reducir a cetonas a los alcoholes correspondientes, usando isopropanol como fuente de hidrógeno y KOH como co-catalizador.²⁵



Figuras 12, 13 Compuestos pinza de rutenio.

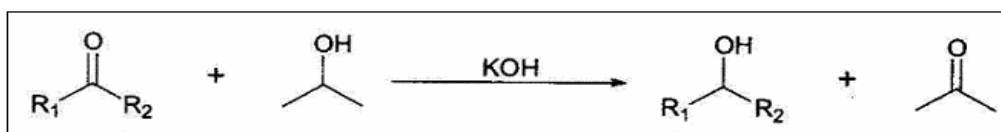


Figura 14 Reacción de transferencia de hidrógeno.

Si bien los dos compuestos mostrados en las figuras 25 y 26 son catalíticamente activos en este proceso, los mejores rendimientos son los obtenidos con los derivados de las pinzas PCP, para obtener ciclohexanona en condiciones de reflujo, con rendimientos del 98%, estos números son mejores que los obtenidos con compuestos de trifenilfosfina de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ o $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)]$ ²⁶. Para obtener alcoholes enantioméricamente puros se ha explorado el uso de compuestos de rutenio con ligantes pinza PCP quirales.²⁶

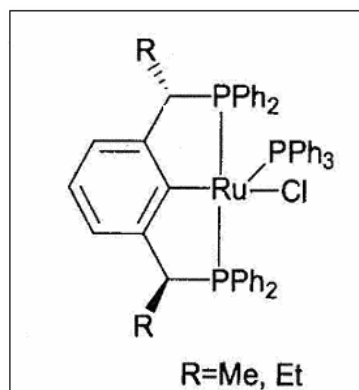


Figura15. Compuesto pinza PCP de rutenio usado para transferencia de hidrógeno.

2.2.1.4 Condensación aldólica

La síntesis de enantiómeros puros de oxazolinas, puede lograrse convenientemente a través de la catálisis²⁷ mediante oro en una reacción de condensación aldólica entre un aldehído o una cetona que contenga isocinatocon. Estos compuestos son muy importantes, ya que ofrecen una simple y eficiente ruta para la síntesis de β -hidroxiaminoácidos.

Venanzi y colaboradores²⁸ han diseñado compuestos con acetales quirales en la posición bencílica de los ligantes PCP. Los derivados de platino de estos ligantes, muestran actividad catalítica en la reacción de adición aldólica asimétrica de metil- α -iso-cianato en aldehídos con rendimientos enantioméricos moderados de entre 32% y 65% para los correspondientes *cis* y *trans* oxazolinas respectivamente. Estas reacciones transcurren en presencia de una base, que actúa como co-catalizador para la formación del intermediario metal-isocianato.

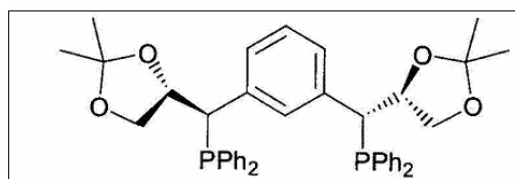


Figura16. Ligante pinza con oxazolinas.

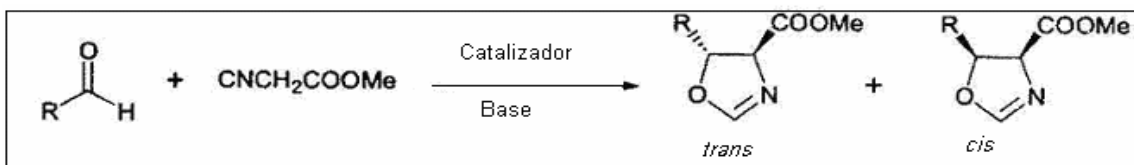
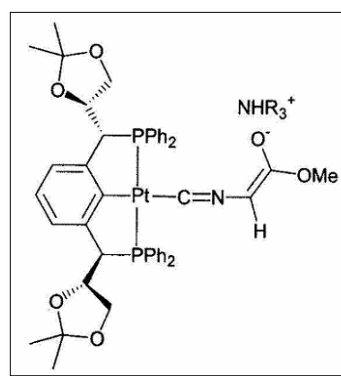
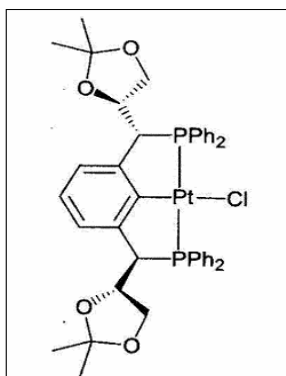


Figura17. Reacción de condensación aldólica.



Figuras18, 19. Compuestos de Pt utilizados en reacciones de condensación aldólica.

Recientemente, Zhang y su grupo²⁹ informaron de una ruta, fácil y eficiente, para la síntesis de enantiómeros puros de ligantes pinza PCP y de sus compuestos con Pd(II).

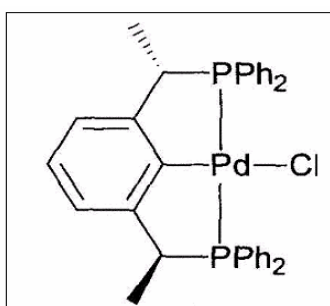


Figura 20. Compuesto de Pd(II) sintetizado por Zhang *et al.*

El uso de los derivados de paladio en la misma reacción informada por Venanzi, permite la formación de oxazolinas en altos rendimientos, con alta enantioselectividad para la formación de cis-oxazolinas. Estos ejemplos ilustran una vez más la importancia de las propiedades de selección del ligante y metal para una transformación particular.

Otros compuestos pinza con ligantes quirales, ver Figura 21, incluyen ligantes oxazolinas con los que se obtienen resultados modestos en la síntesis de oxazolinas.³⁰

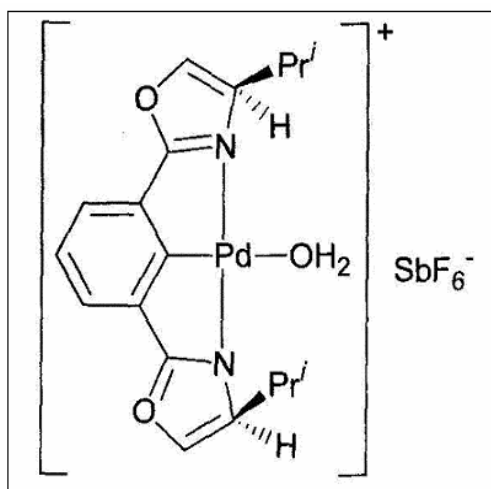


Figura 21 Compuesto pinza de Pd (II).

Algunos intentos por utilizar ligantes pinza SCS con centros quirales, han demostrado no ser estereoespecíficos en las reacciones, probablemente porque los centros quirales son localizados, además de tener un efecto significativo sobre el centro metálico³¹.

2.2.1.5 Alquilación alílica asimétrica

Zhang y colaboradores³² han estudiado el uso de ligantes pinza PCP, quirales, en la reacción de dimetilmalonato con acetato de 1,3-difenil-2-propenil usando $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ como fuente de paladio, obteniendo rendimientos entre 50% y 94%. Esta reacción particular procede a temperatura ambiente, sin embargo disminuyendo la temperatura de la reacción se incrementan considerablemente los rendimientos de enantiómeros a un máximo de 79% para el enantiómero (R).

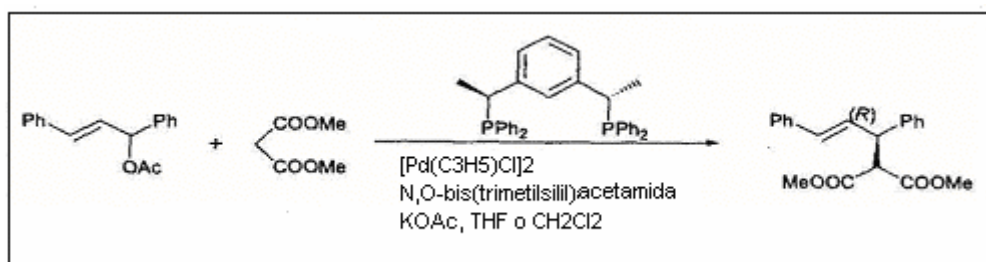
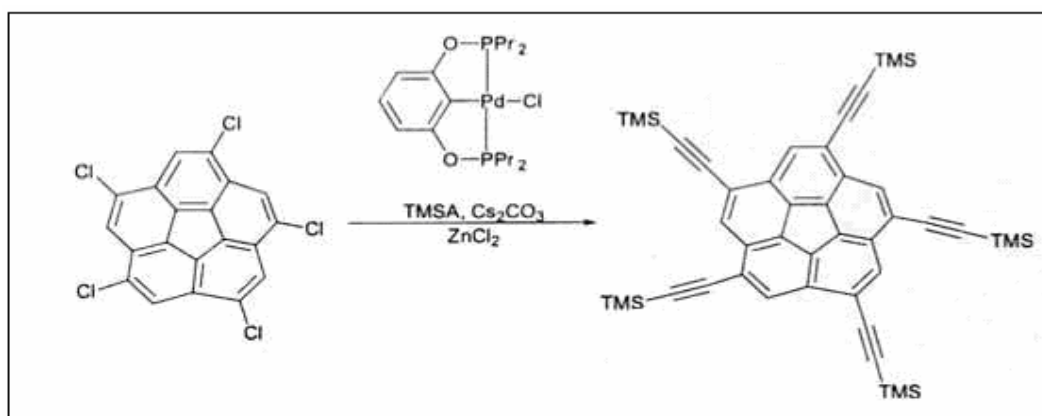


Figura 22. Reacción de alquilación alílica asimétrica.

2.2.1.6 Otros procesos catalíticos

Varios grupos de investigación mantienen como prioritarias las líneas de investigación enfocadas al desarrollo de nuevos ligantes pinza, la síntesis de sus compuestos metálicos y el desarrollo de sus aplicaciones potenciales, especialmente para uso como catalizadores o precursores catalíticos en diferentes transformaciones orgánicas. Algunos ejemplos de esta intensa actividad se describen en los siguientes párrafos.

Recientemente Siegel y colaboradores³³ han informado la síntesis de compuestos corona, como el mostrado en la Figura 38, con altos rendimientos.



SCS con centros quirales, han demostrado no ser estereoespecíficos en las reacciones, probablemente porque los centros quirales son localizados, además de tener un efecto significativo sobre el centro metálico³¹.

2.2.1.5 Alquilación alílica asimétrica

Zhang y colaboradores³² han estudiado el uso de ligantes pinza PCP, quirales, en la reacción de dimetilmalonato con acetato de 1,3-difenil-2-profenil usando [Pd(C₃H₅)Cl₂]₂ como fuente de paladio, obteniendo rendimientos entre 50% y 94%. Esta reacción particular procede a temperatura ambiente, sin embargo disminuyendo la temperatura de la reacción se incrementan considerablemente los rendimientos de enantiómeros a un máximo de 79% para el enantiómero (R).

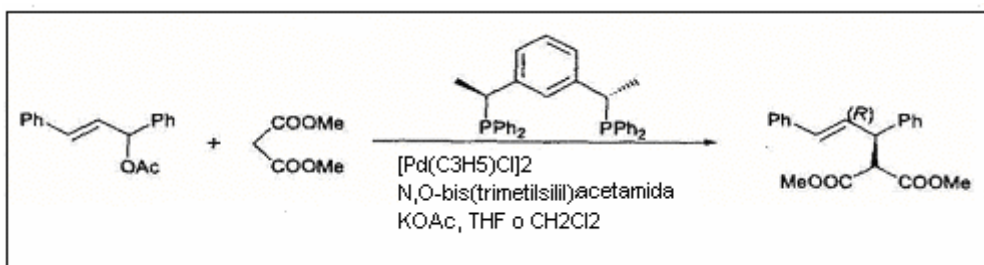


Figura 22. Reacción de alquilación alílica asimétrica.

2.2.1.6 Otros procesos catalíticos

Varios grupos de investigación mantienen como prioritarias las líneas de investigación enfocadas al desarrollo de nuevos ligantes pinza, la síntesis de sus compuestos metálicos y el desarrollo de sus aplicaciones potenciales, especialmente para uso como catalizadores o precursores catalíticos en diferentes transformaciones orgánicas. Algunos ejemplos de esta intensa actividad se describen en los siguientes párrafos.

Recientemente Siegel y colaboradores³³ han informado la síntesis de compuestos corona, como el mostrado en la Figura 38, con altos rendimientos.

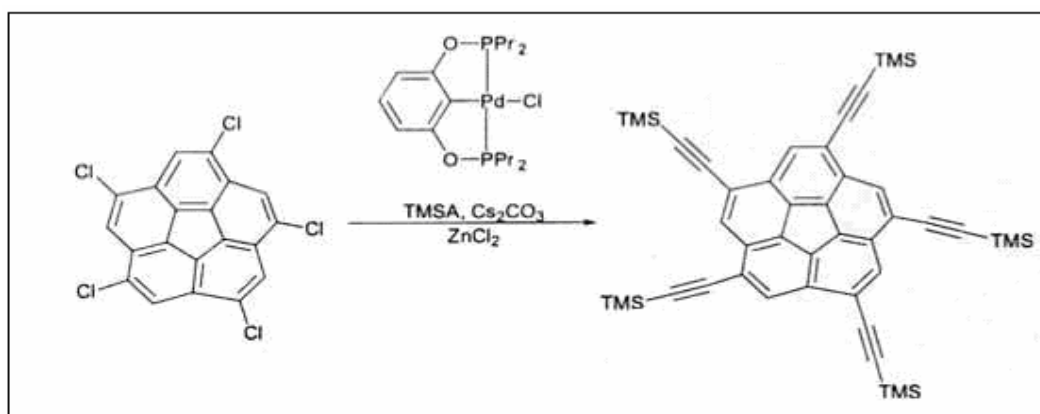


Figura 23. Síntesis de compuestos corona, catalizados por compuestos pinza.

Zsábó y otros³⁴ han encontrado que los derivados de paladio(II) que contienen los ligantes tipo pinzas NCN y PCP mostrados en la Figura 39, presentan una notable actividad catalítica en la reacción de estanilación arílica, con altos rendimientos. Con estos mismos catalizadores, Goldman³⁴ ha

estudiado la deshidrogenación catalítica de aminas terciarias a enaminas, de nuevo, con buenos rendimientos.

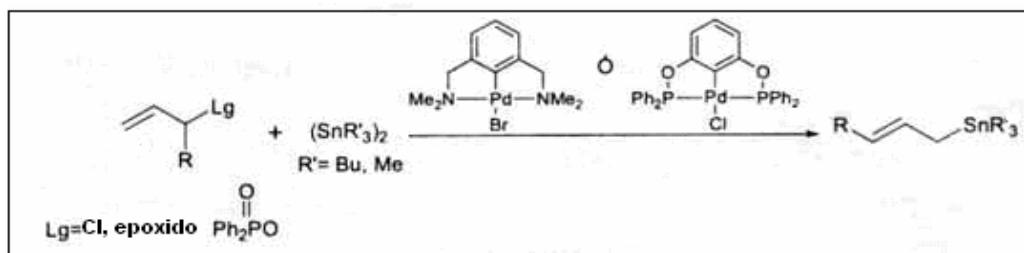


Figura 24. Reacción de estanilación alílica.

Por otro lado Brookhart y colaboradores³⁵ han informado sobre el uso de compuestos tipo pinza PCP iridio-fosfino en la deshidrogenación catalítica de alcanos, con resultados diferentes a los vistos por otros compuestos antes mencionados.

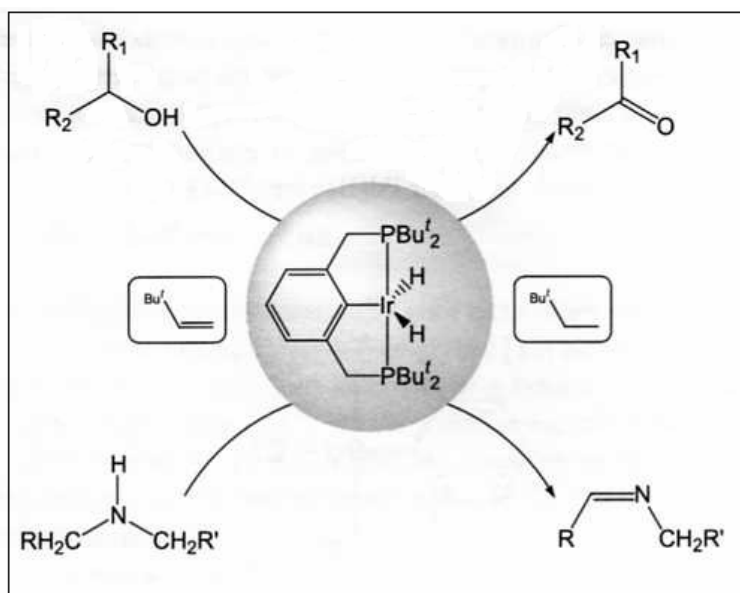


Figura 25. Aplicaciones de los compuestos pinza.

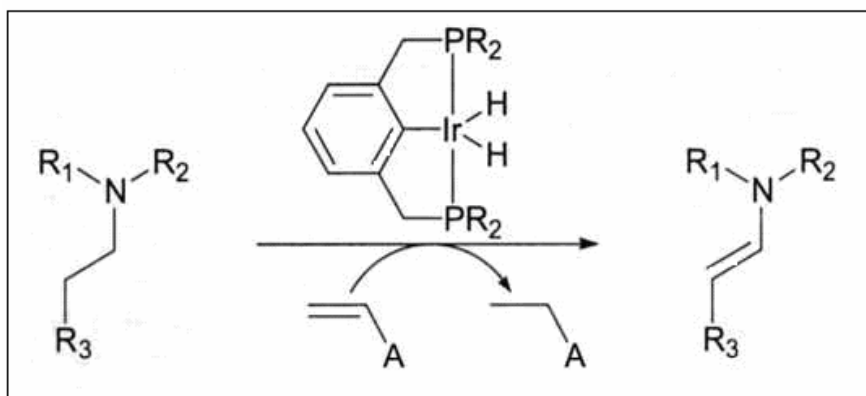


Figura 26. Aplicación de compuesto pinza.

Sin embargo los compuestos pinza PCP exhiben ventajas adicionales, ya que pueden ser obtenidos de una manera fácil y con rendimientos altos y segundo, estos compuestos pueden ser formados in situ por adición de bases fuertes como t-butóxido de sodio.

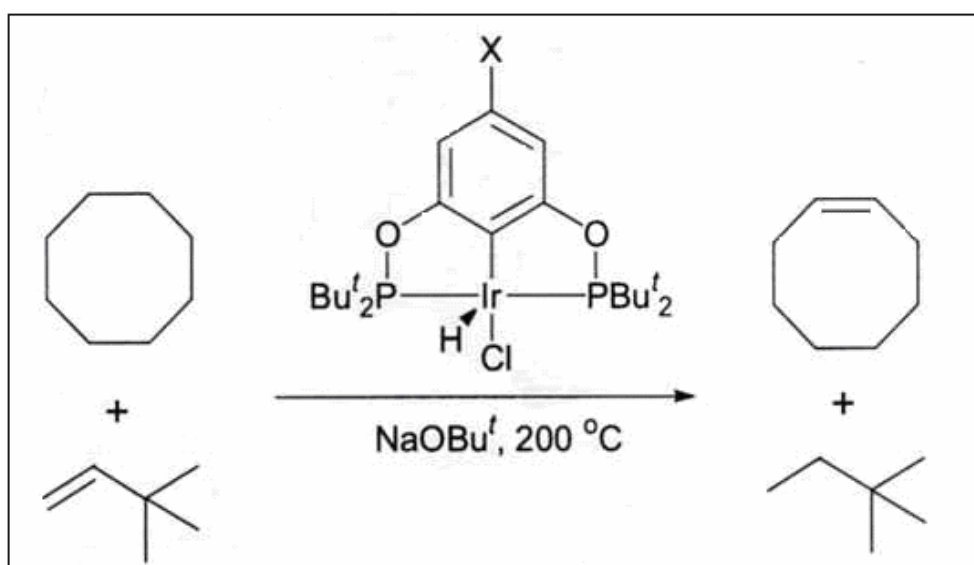
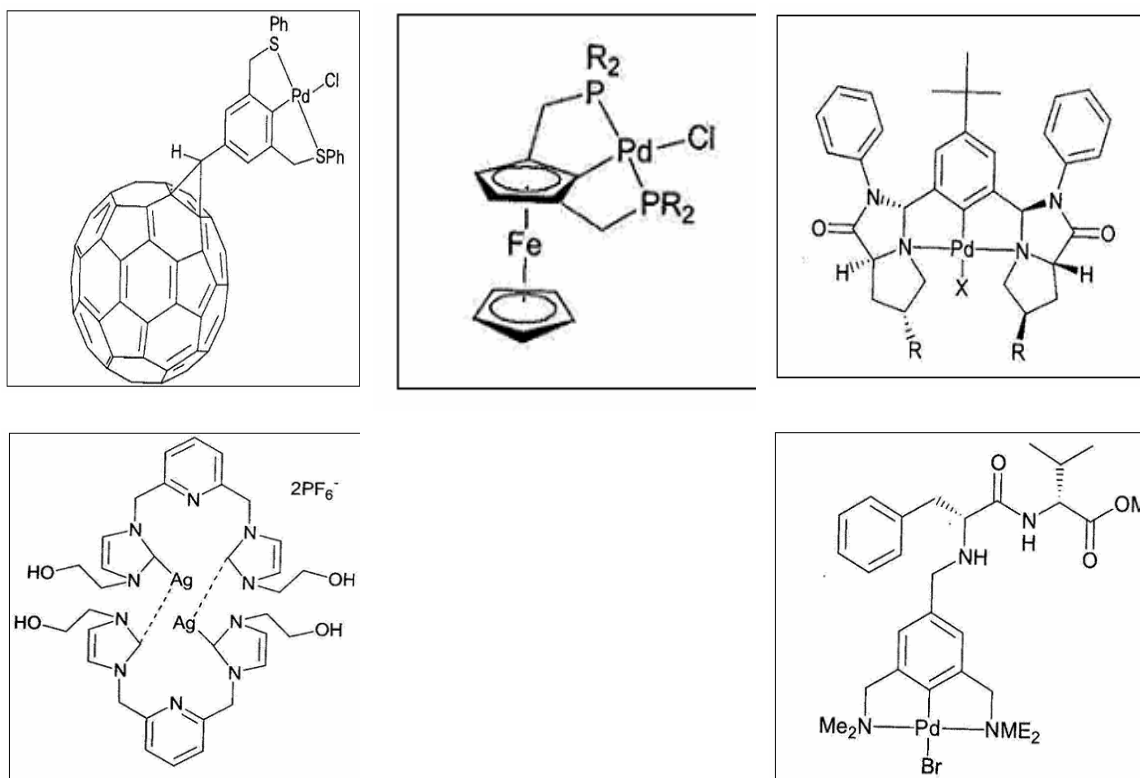


Figura 27 Reacción de deshidrogenación de alcanos.

Otros ejemplos que incluyen fullereno³⁶, ferroceno³⁷ y otros ligantes altamente elaborados, véanse figuras 28 a 32, han sido estudiados en procesos diseñados para producir excesos enantioméricos en reacciones como las adiciones asimétricas de Michael³⁸.



Figuras 28, 29, 30, 31 y 32. Ejemplos de los compuestos pinza con ligantes funcionalizados para distintos fines específicos.

El éxito de los resultados mostrados en estos antecedentes, parece pronosticar que la química de los compuestos pinza continuará creciendo y evolucionando de manera vigorosa en los siguientes años.

2.3 Reacción de Heck

Desde su descubrimiento, a finales de los años 60, la reacción de Heck, ilustrada en la Figura 7, sigue siendo una de las más importantes reacciones catalíticas en síntesis orgánica³⁹. En general, la reacción de Heck consiste en el acoplamiento de una α -olefina con un derivado de bromo o yodo con la formación de enlaces C-C intramoleculares. El descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos cada vez más activos ha reducido la cantidad de catalizador desde un 4% a proporciones de ppm.

Desde los primeros estudios realizados en los años sesenta, la reacción de Heck tuvo una gran importancia en el área de síntesis orgánica. La mayoría de los procesos que involucran la reacción de Heck son catalizadas por derivados de Pd(II) o Pd(0) en presencia de trifenilfosfinas en exceso.

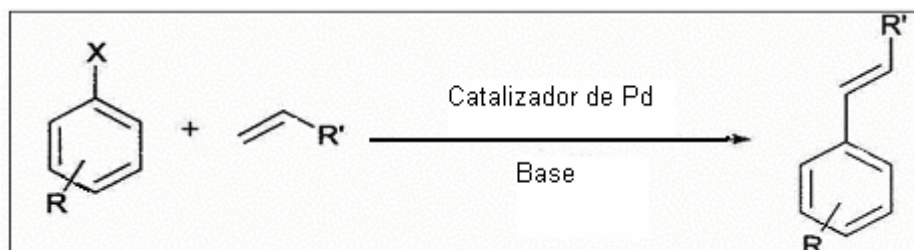


Figura 33. Reacción de Heck.

El ciclo catalítico de la reacción de Heck siempre lo han semejado con el de otras reacciones, como la de Stille, las cuales se han tratado de estudiar a través del aislamiento de los compuestos intermediarios. Es interesante que los intermediarios que se han podido rastrear lo han sido gracias al uso de compuestos perfluorados a través de RMN $^{19}\text{F}^{40}$.

2.3.1 Compuestos tipo pinza de Pd(II) en la reacción de Heck.

Uno de los procesos posiblemente involucrados en la reacción de Heck considera que el Pd(0), coordinado con donadores relativamente débiles como fosfinas ternarias, es la especie catalíticamente activa. Un mecanismo alternativo propuesto por Hermann⁴¹ involucra las especies de Pd(IV) tras el descubrimiento de un compuesto de Pd(IV) en el medio de reacción y con la demostración adicional de la presencia de paladaciclos bien definidos que son precursores para acoplamientos catalíticamente eficientes de la reacción de Heck. Este mecanismo ha sido estudiado por Martin⁴² usando métodos teóricos.

En contraste, se ha presentado evidencia indicando que los paladacilos son catalíticamente inactivos y que sólo son fuentes de especies con Pd(0) que son, finalmente, los verdaderos precursores en la reacción de Heck⁴³.

Una descripción simplificada de la reacción de Heck se muestra en la Figura 34 en un ciclo catalítico que a menudo es referido como el mecanismo clásico. El mecanismo consiste de 4 partes: adición oxidante, inserción de la olefina, β -eliminación, y base eliminación. El segundo paso (inserción olefínica) de la reacción puede ocurrir vía especies neutras o catiónicas. En el caso de especies neutras, propuesto originalmente por Heck⁵⁷, un ligante fosfina se disocia en preparación del compuesto previo a la coordinación de la olefina, mientras en el caso catiónico, propuesto originalmente por Cabri²³ se disocia la especie iónica (normalmente bromuro)⁴⁴.

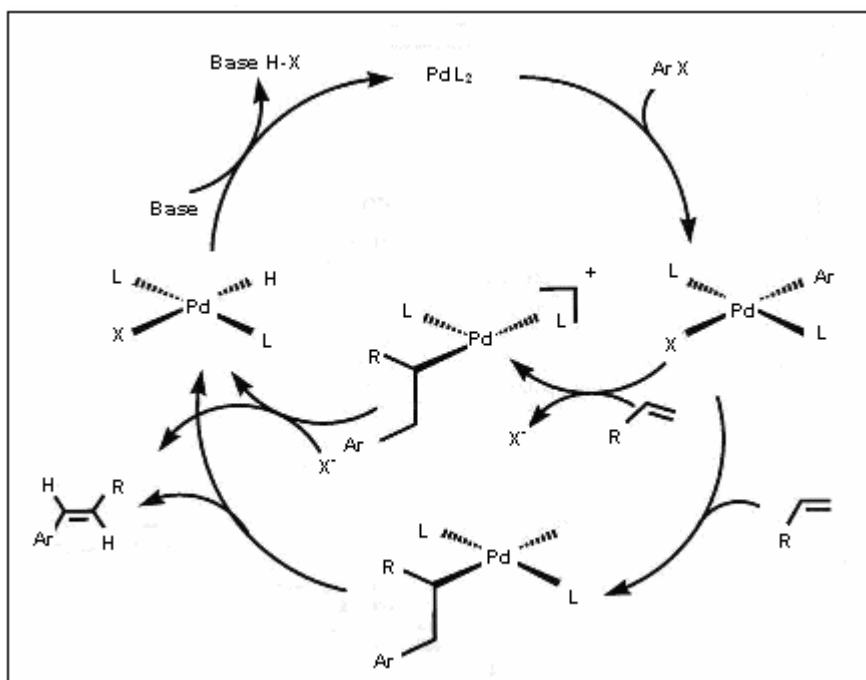


Figura 34. Ciclo catalítico de la reacción de Heck.

El compuesto ciclo catalítico de la reacción de Heck tiene un lugar desafiante, tanto en química computacional como experimentalmente⁴⁵. La mayoría de las investigaciones pretenden discriminar entre las reacciones que involucran el par $Pd(0)/Pd(II)$, de las reacciones que involucran $Pd(II)/Pd(IV)$. En estos mecanismos, el producto de adición oxidante es un compuesto

pentacoordinado y, en el estado final, el ciclo catalítico se completa por la transferencia de un protón al compuesto $L_2Pd^0X^{-46}$.

Jensen y colaboradores⁴⁷ han propuesto un mecanismo, mostrado en la siguiente figura, para la reacción de acoplamiento C-C, tipo Heck, involucrando especies Pd(II)/Pd(IV) en lugar de las aceptadas en mecanismos tradicionales que involucran las especies Pd(0)/Pd(II). El mecanismo de esta reacción está bajo debate.

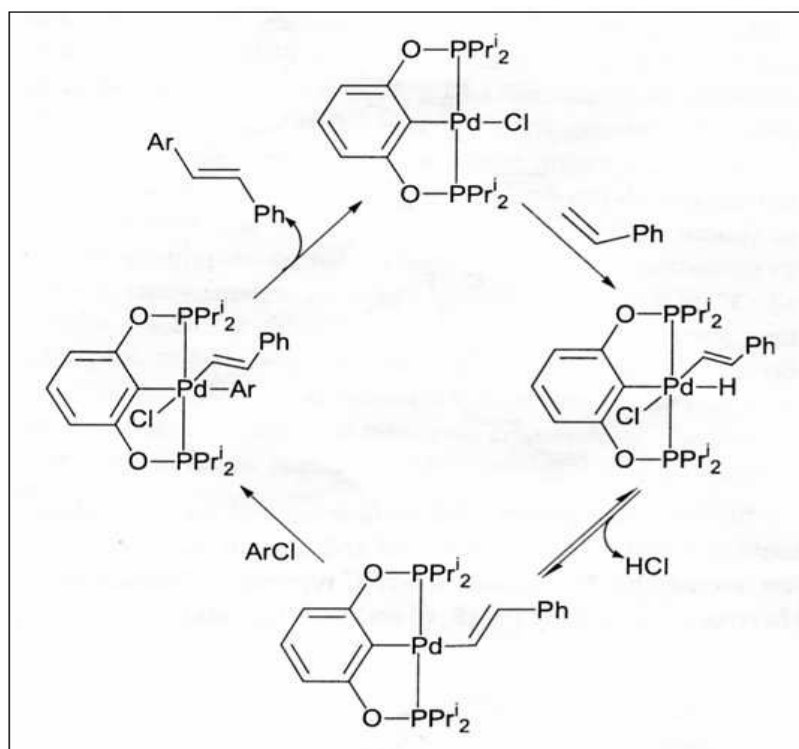
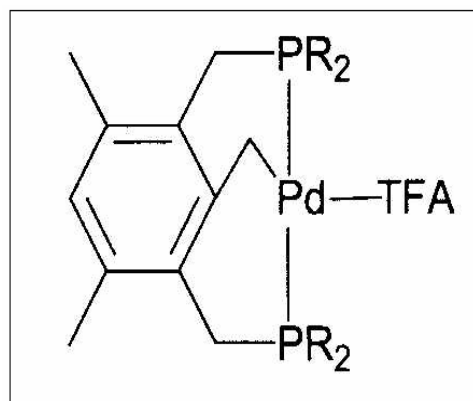
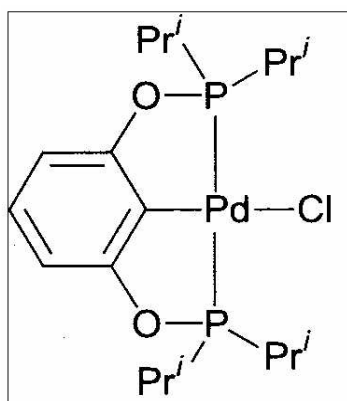


Figura 35. Mecanismo de reacción para Heck.

Milstein⁴⁸ y colaboradores estudiaron los primeros compuestos pinza de Pd(II)-PCP en la reacción de acoplamiento de Heck.



Figuras 36, 37. Estructura de primeros compuestos pinza sintetizados.

Milstein⁴⁹ encontró que estos compuestos son activos, sin descomposición, a temperaturas de reacción mayores a 140°C, durante periodos de reacción de 300 horas o mayores. Mediante este proceso de catálisis, Milstein obtuvo una conversión completa en los acoplamientos de iodobenceno y metilacrilato, usando N-metilpirrolidina (NMP) como disolvente y carbonato de sodio como base.

Beller y Zapf⁵⁰ han informado sobre el uso de ligantes fosfitos electroattractores para el acoplamiento de Heck con la activación de clorobencenos.

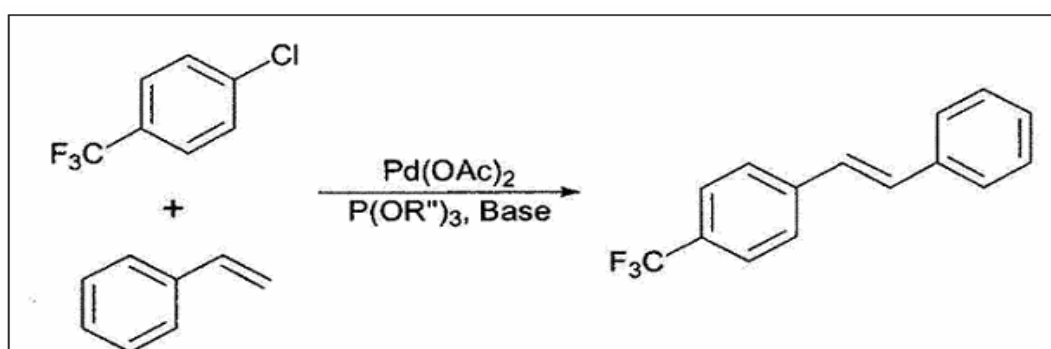


Figura 38 Reacción de Heck con clorobencenos

Algunos resultados de Jensen⁵¹ en la síntesis de compuestos pinza PCP basados en fragmentos de fosfinas y sus derivados de paladio, muestran una gran eficiencia en acoplamientos de clorobencenos, ya que son capaces de

activar, desactivar u obstaculizar estéricamente a los antes mencionados, otorgando una mayor selectividad y mejores rendimientos.

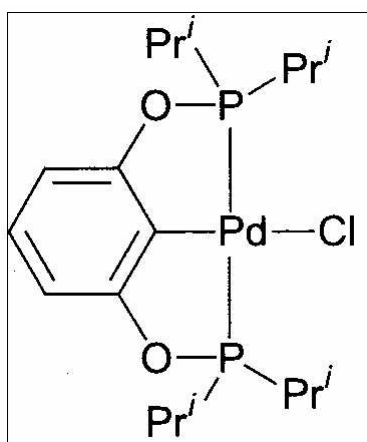


Figura 39 Compuesto pinza

El compuesto de la figura 39 muestra una gran reactividad como el informado previamente por Milstein.

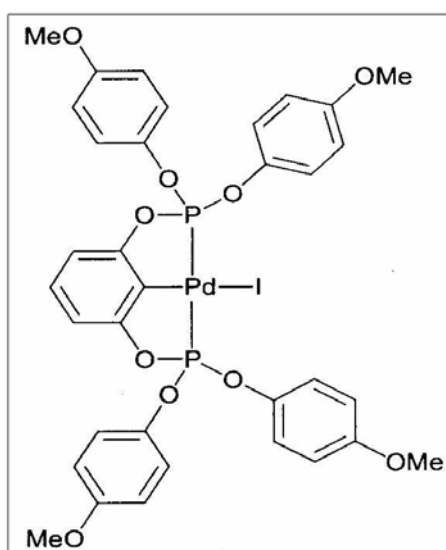
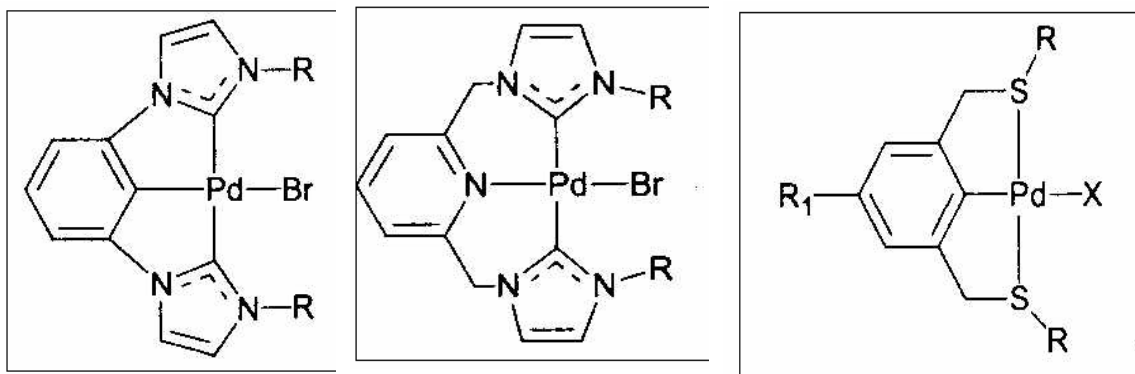


Figura 40. Compuesto de paladio con ligante pinza PCP.

Otros complejos tipo pinza de paladio, son sintetizados y usados en la reacción de Heck, donde se incluyen ligantes de diferentes tipos como los CNC donde C representa un átomo de carbeno que pertenece a un heterociclo⁵⁰, ligantes SCS⁵², NCN, entre otros como los que podemos apreciar en las figuras 41, 42, 43.



Figuras 41, 42, 43 Compuestos de Pd(II) CCC, CNC y SCS.

Estos compuestos muestran una reactividad y una estabilidad análogas a las mostradas por sus contrapartes fosfinados.

Una característica de los ligantes pinza SCS es la fácil funcionalización de los enlaces aromáticos con, por ejemplo, polietilenglicol como se muestra en la siguiente figura, generando así derivados con mayor estabilidad y actividad catalítica que pueden ser fácilmente separados, aislados y usados reiteradamente⁵³.

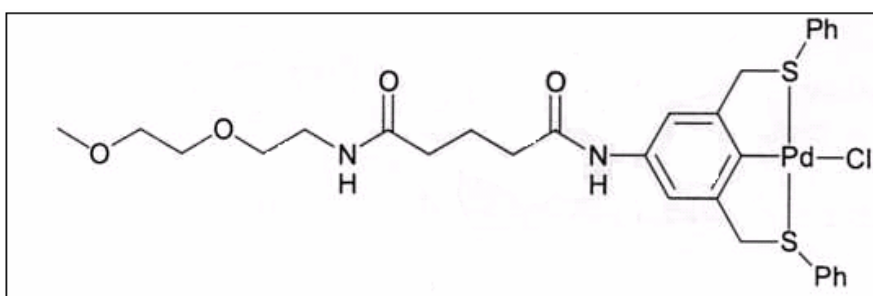


Figura 44 compuesto pinza de Pd soportado por polietilenglicol.

Generalmente, la reacción de Heck es utilizada con un 1 a 5% mol de paladio con fosfinas como ligantes, esta forma se puede llevar a cabo en procesos de instituciones académicas; sin embargo para la industria, esto se complica, porque el paladio se tiene que controlar y cuidar para evitar contaminación, además de su alto costo, sin dejar de considerar la gran sensibilidad que estos compuestos presentan al aire, y una notable degradación del enlace P-C en temperaturas altas; por lo que, es indispensable pensar en compuestos que no contengan fosfinas como ligantes preferentemente⁵⁴.

Generalmente los bromuros y yoduros de arilo y alquenos activados son empleados como reactivos de acoplamiento, y una variedad de los sistemas catalíticos de paladio deben ser considerados. Los cloruros de arilo son más baratos y más variables que los bromuros y yoduros; pero menos reactivos. En años recientes algunos intentos con sistemas catalíticos eficientes, para la reacción de Heck con los cloruros de arilo son muy extensos, pero los procesos catalíticos reportados, para la reacción de acoplamiento, la activación de cualquiera de los dos; ya sea el cloruro de arilo o el alqueno deben de emplearse⁵⁵.

2.4 Compuestos pinza fluoro-azufrados

Como en otros casos, la estabilidad relativa de diferentes compuestos tipo pinza depende, entre otros factores, de la basicidad de los ligantes y de la naturaleza del ion metálico. Para compuestos de paladio(II), la estabilidad relativa parece decrecer con el siguiente orden: CNC>PCP>NCN>SCS. Como se observa, los ligantes SCS, se ubican en el extremo de la serie lo que representan la menor fuerza relativa de coordinación.

Por otro lado, la formación de palaciclos proporciona una gran estabilidad relativa, en comparación con otros compuestos de Pd(II) que contienen ligantes no quelatantes.

Los ligantes pinza azufrados han ganado un creciente reconocimiento debido a la amplia variación de estabilidad que la triada SCS puede impartir a sus compuestos metálicos dependiendo de los sustituyentes unidos a los átomos de azufre.⁵⁶

Existe un creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales conteniendo sustituyentes fluorados, debido a la influencia que este elemento tiene en diversas propiedades físicas de los compuestos de que forma parte. Por ejemplo, la presencia de flúor en polímeros modifica radicalmente las

propiedades del polietileno al teflón y de modo similar, en compuestos biológicamente activos, el flúor es capaz de impartir una influencia definitiva en cuanto a la actividad biológica del compuesto⁵⁷.

En los compuestos SCS con tioéteres fluorados, las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser moduladas al modificar el sustituyente fluorado y al variar el número de átomos fluorados en el sustituyente.

Existe un número muy reducido de estudios sobre ligantes o compuestos metálicos tipos pinza fluorados cuyos resultados se apuntan a continuación⁵⁸.

En 2003, el grupo de investigación chino dirigido por Qian,⁵⁹ informó de la primera síntesis de ligantes pinza (NNN) fluorados como los mostrados en la Figura 45.

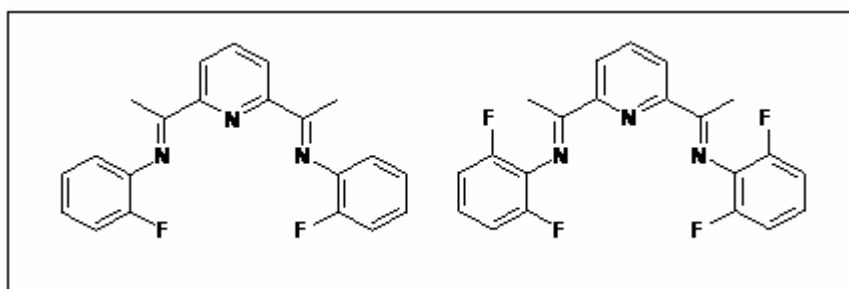


Figura 45 Compuestos pinza NNN utilizados por Qian.

Con estos ligantes, el grupo de Qian preparó los derivados de hierro y cobalto mostrados en la Figura 46 y estudió su actividad catalítica en reacciones de oligomerización de etileno.

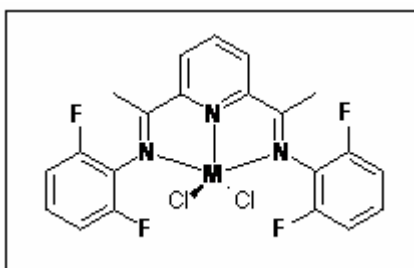


Figura 46 Complejo pinza NNN con sustituyentes fluorados.

Recientemente, se ha informado la obtención de los siguientes compuestos metálicos tipo pinza PCP fluorados de rutenio y paladio: $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(\text{PPh}_3)]$,⁶⁰ $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2]$ and $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2)]\text{Cl}$.⁶¹

El ligante tipo pinza SCS- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{F}_{13}$ ha sido sintetizado recientemente y su derivado de paladio muestra actividad catalítica en la reacción de Heck tanto usando micro-ondas como con calentamiento normal⁶².

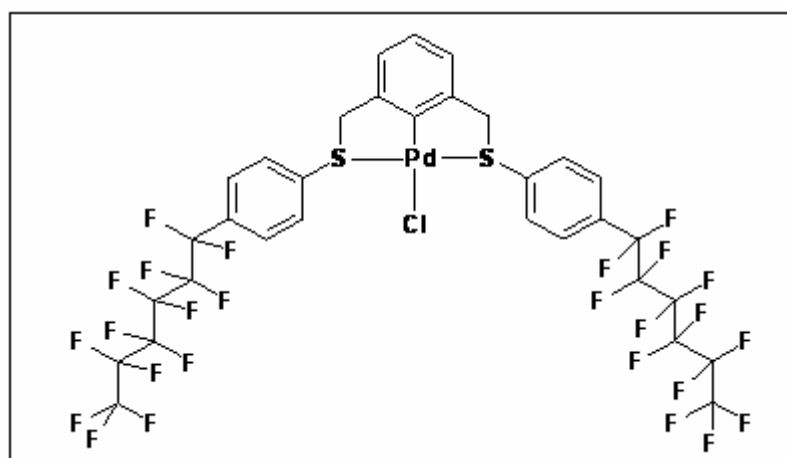


Figura 47 Complejo de Pd(II) con ligante pinza SCS con cadenas fluoradas.

En estudios previos de nuestro grupo⁶³, se han estudiado los ligantes pinza fluorados SCS del tipo $\text{SCS-C}_6\text{H}_{5-n}\text{F}_n$, con $n = 5, 4$ y 1 y $\text{SCS-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ y se demostró que, en condiciones comparables, cuando existe un número elevado de átomos de flúor ($n=5$ y 4) no se produce la reacción de ciclometalación pero que, en cambio; si se trabaja con un solo átomo de flúor o bien un solo sustituyente que lo contenga, la ciclometalación ocurre de una forma sencilla y además con buenos rendimientos. Figura 48

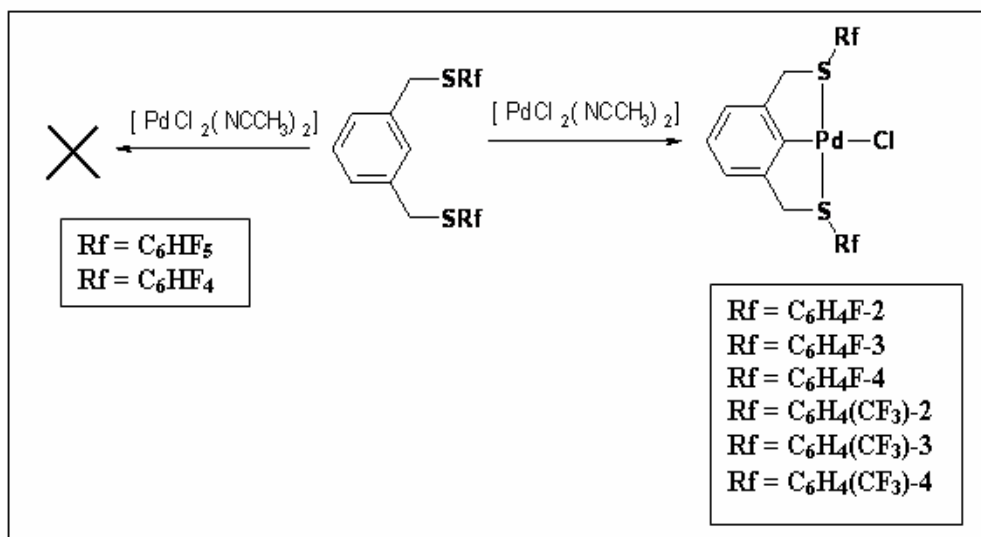


Figura 48 Formación general de los complejos de Pd(II) sintetizados en el laboratorio.

Este tipo de compuestos azufrados tienen, además, la posibilidad de presentar isómeros ya que los sustituyentes en los átomos de azufre, pueden adoptar dos posiciones geométricas relativas entre si, originando las conformaciones *syn* o *anti* (mostrada en la Figura 50). No existe ninguna evidencia de que esta posible distribución isomérica tenga efecto alguno en la actividad catalítica de compuestos similares.

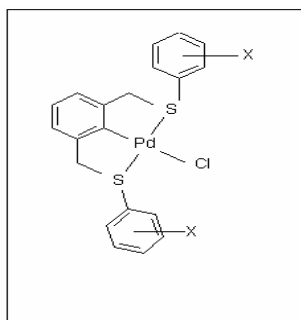
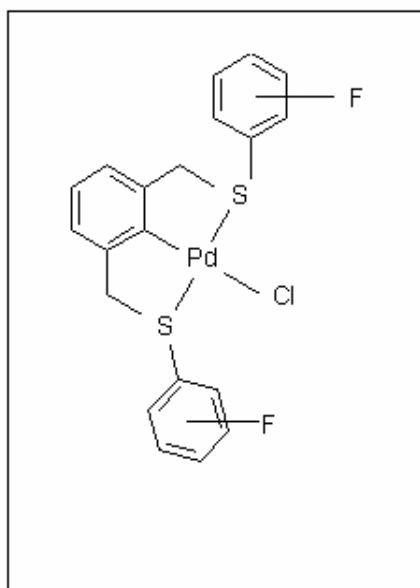
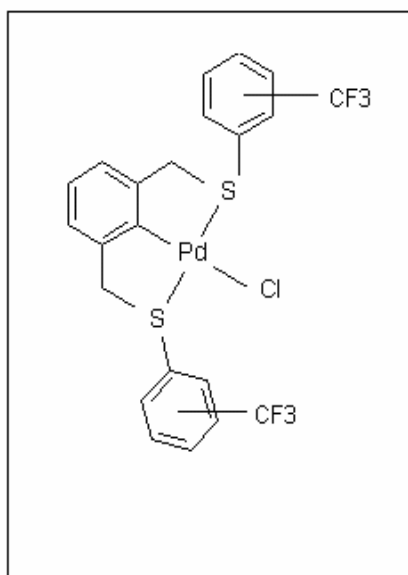


Figura 48. Estructura general de compuestos pinza SCS.

En el trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis, se estudiaron las propiedades catalíticas de los compuestos fluorados de Pd(II) $[\text{PdCl}(\text{2,6-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-n})_2)]$ y $[\text{PdCl}(\text{2,6-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-n})_2)]$ con n = orto, meta o para en la reacción de bromobenceno con estireno.

Objetivos

Evaluar la actividad catalítica de los compuestos de Pd(II), con ligantes tipo pinza SCS, $[\text{PdCl}(\text{2,6-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}n)_2)]$ y $[\text{PdCl}(\text{2,6-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-n)_2)]$, en los que $n = \textit{orto}$, \textit{meta} o \textit{para} , mostrados en las figuras 60 y 61, en la reacción de Heck mostrada en la Figura 62, entre bromobenceno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ y estireno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ u \textit{orto} fluoroestireno $2\text{F-C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$.



Figuras 60 y 61. Estructuras de los compuestos de Pd(II).

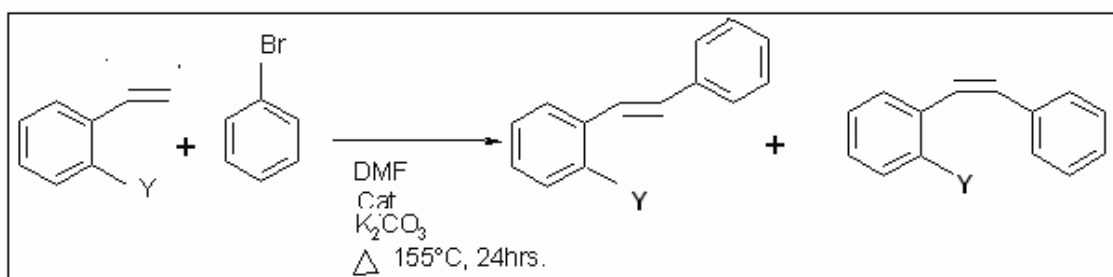


Figura 62. Esquema de reacción general del proyecto

3. Procedimiento experimental

Las ecuaciones de las reacciones estudiadas en este trabajo, son las siguientes:

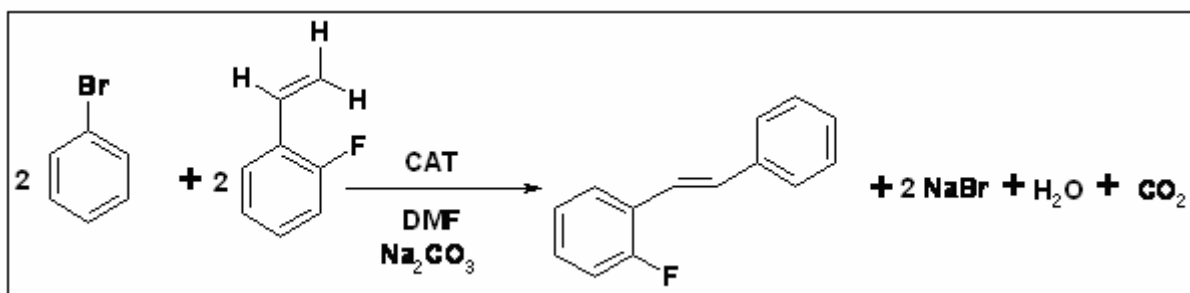
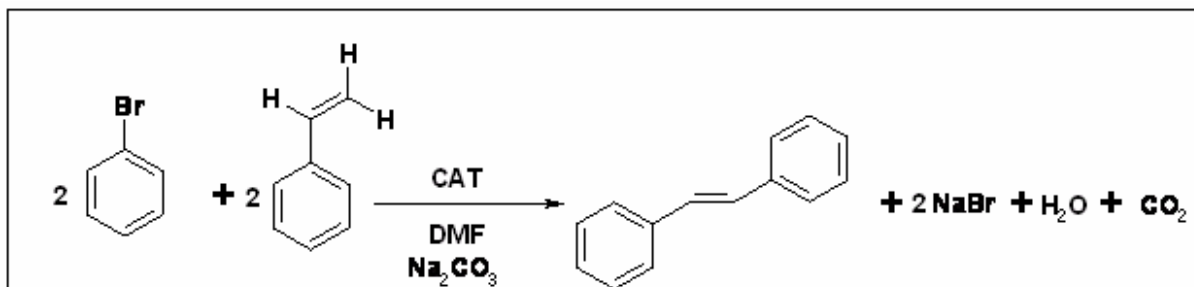


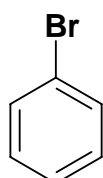
Fig. 63 Reacciones generales del proyecto.

3.1 Equipos y Reactivos

Algunas de las características físicas y químicas, tanto de los reactivos como de los productos de reacción, se apuntan en la siguiente lista.

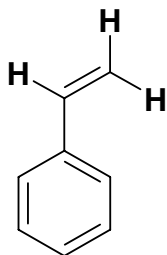


Carbonato de potasio: es un sólido blanco, soluble en agua con propiedades básicas y oxidantes. Se obtiene de la ceniza de la madera u otros vegetales quemados, y también por reacción del hidróxido de potasio con dióxido de carbono. Se usa para fabricar jabón blando y vidrio.

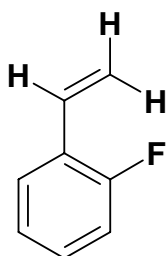


Bromobenceno: es un líquido de olor característico, volátil, que es ampliamente usado en las reacciones de Heck, en

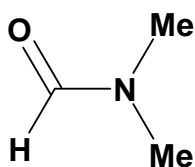
conjunto con algunos derivados del mismo, debido a la capacidad de los bromuros de activarse en los ciclos catalíticos, para la reacción de Heck.



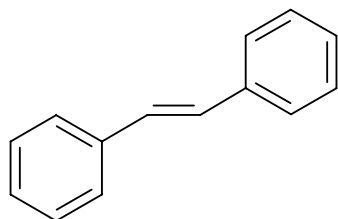
Estireno: es un líquido incoloro con olor característico, el cual a alta temperatura se polimeriza formando el poliestireno, tiene un punto de fusión de -30.5°C y uno de ebullición de 145.15°C . La propiedad mencionada al final es una de las más importantes que determinan la utilización de éste en las reacciones.



o-fluoroestireno: es un líquido incoloro, sumamente volátil, con un punto de ebullición de 54°C , sin embargo es bastante estable y capaz de mantenerse en el seno de reacción gracias a la utilización de refrigerantes; además se recomienda la utilización de un matraz bola pequeño, que favorece la interacción de los reactivos.



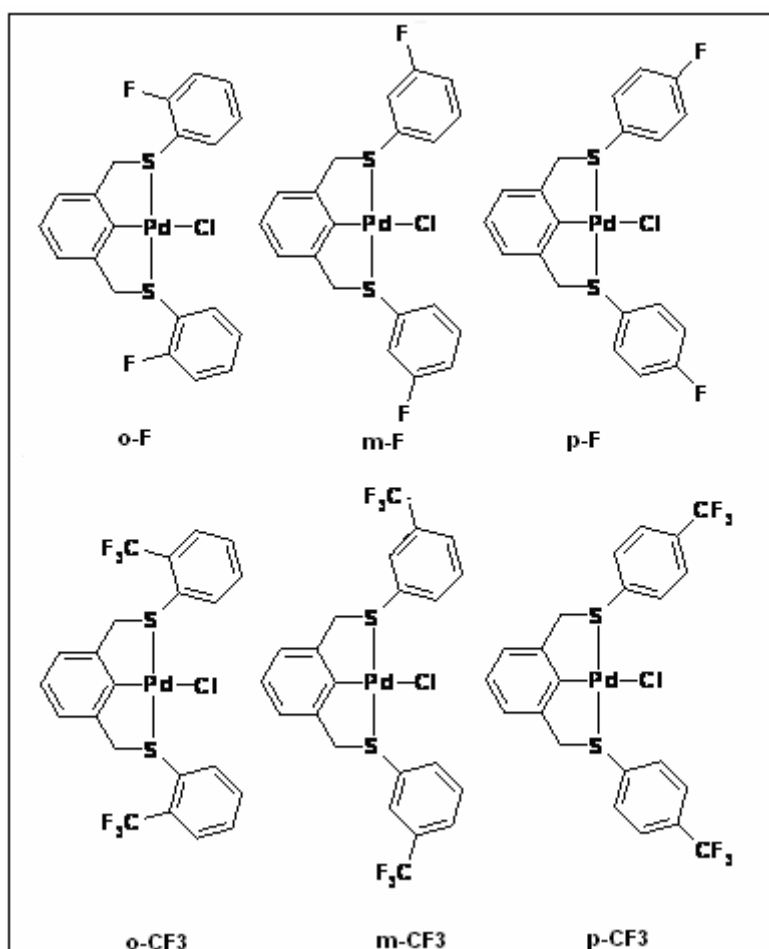
Dimetilformamida: es un disolvente de textura aceitosa, volátil con olor característico, con una temperatura de ebullición de 153°C .



Estilbeno: es un sólido blanco con punto de fusión $113-115^{\circ}\text{C}$, insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos.

Una parte muy importante es conocer las propiedades de los complejos de paladio empleados en esta tesis las cuales se expresan en las tablas I y II, además de la forma en que se mencionan para el resto del trabajo.

Para ello es muy importante conocer la estructura y la forma de nombrarse, de cada compuesto, por lo que a continuación, se presentan y como ya se mencionó posteriormente se describen sus características más importantes.



Compuesto	Peso M.	p.f.(°C)	Soluble en	Insoluble en
p- CF ₃	599.35	130-131	CH ₃ COCH ₃	Agua, etanol, metanol, etc.
m- CF ₃	599.35	194-196	CH ₃ COCH ₃ ,	Agua, etanol, metanol, etc.
o- CF ₃	599.35	230-231	Tolueno	Agua, etanol, metanol, etc.

Tabla I Características de los compuestos sustituidos con trifluorometil.

Los compuestos sustituidos con flúor presentan las siguientes características:

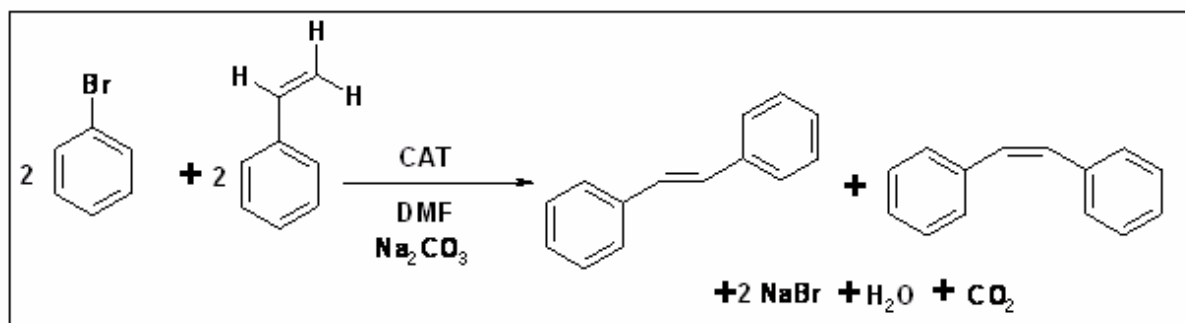
Compuesto	Peso M.	p.f.(°C)	Soluble en	Insoluble en
p-F	498.9	187-188	CHCl ₃ , CH ₃ CN, CH ₃ COCH ₃ , EtOH, CH ₂ Cl ₂	Hexano, tolueno agua y metanol

m-F	498.9	165-166	CHCl ₃ , CH ₃ CN, CH ₃ COCH ₃ , EtOH, CH ₂ Cl ₂	Hexano, tolueno agua y metanol
o-F	498.9	198-199	CHCl ₃ , CH ₃ CN, CH ₃ COCH ₃ , EtOH, CH ₂ Cl ₂	Hexano, tolueno agua y metanol

Tabla II Características de los compuestos sustituidos con flúor.

Los 6 compuestos son de color amarillo, debido a que el Δ_0 correspondiente al desdoblamiento electrónico del metal de transición es determinante, además de su geometría plana cuadrada, al mismo tiempo, este se ve afectado según los sustituyentes; a lo que debemos la variación de intensidades en el color. Por otro lado el azufre es un elemento capaz de proporcionar la coloración que el mismo contiene.

3.2 Reacción de Heck entre estireno y bromobenceno



3.2.1 Síntesis general de estilbena

En un matraz bola de 50 mL, equipado con un refrigerante y agitado magnéticamente, se adicionaron 20 mL de DMF, estireno (30 mmol) y bromobenceno (15 mmol), en una estequiometría 2:1, e inmediatamente se procedió a tomar 2 mL como la primera muestra de referencia al tiempo cero, sin catalizador.

A la mezcla de reacción se añade carbonato de potasio (30 mmol), de modo que la estequiometría sea 1:1 respecto al estireno, y el precursor catalítico respectivo, (o-F, m-F, p-F, o-CF₃, m-CF₃ y p-CF₃), en una proporción estequiométrica de 1:100,000, 3×10^{-6} mol de catalizador. Se inició el calentamiento y se mantuvo a reflujo (ca. 153°C) por 24 horas y tras este periodo se tomó la muestra final (2mL).

De este modo las cantidades adicionadas para cada reacción quedaron como se muestra en la siguiente tabla.

Sustancia Reacción	Estireno(mol)	Bromobenceno (mol)	K ₂ CO ₃ (mol)	DMF (mL)	Compuesto de Pd (mol)
p- CF ₃	0.03	0.015	0.03	20	3*10E-7
m- CF ₃	0.03	0.015	0.03	20	3*10E-7
o- CF ₃	0.03	0.015	0.03	20	3*10E-7
p-F	0.03	0.015	0.03	20	3*10E-7
m-F	0.03	0.015	0.03	20	3*10E-7
o-F	0.03	0.015	0.03	20	3*10E-7

Tabla II reactivos y cantidades adicionadas a cada reactor

Una vez enfriada la solución, se adicionó al medio de reacción una cantidad de agua proporcional a la cantidad de disolvente; esto con la finalidad de disolver la DMF, el carbonato de potasio y el bromuro de potasio y al mismo tiempo precipitar el producto. Esta mezcla se mantuvo en reposo un mínimo de 4 horas, se filtró a vacío y el sólido obtenido se recristalizó por medio de etanol.

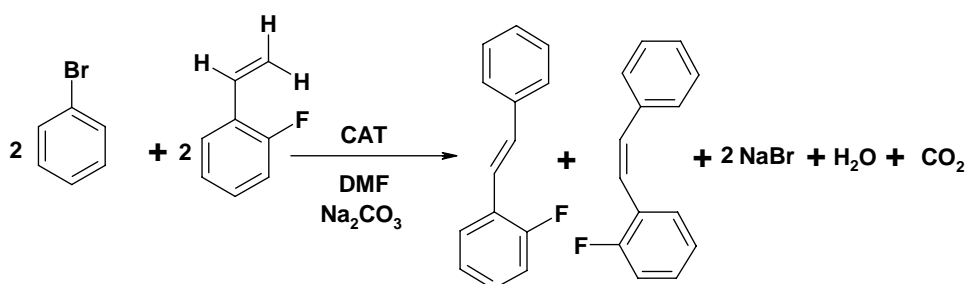
Para los precursores catalíticos de paladio, se prepararon disoluciones conteniendo las siguientes concentraciones de las cuales se partió para la adición correspondiente a las reacciones.

Compuesto	Concentración (mol/mL)
-----------	------------------------

p- CF ₃	1*10E-6
m- CF ₃	5*10E-8
o- CF ₃	8.33*10E-7
p-F	1.59*10E-7
m-F	4.8*10E-8
o-F	4.8*10E-8

Tabla III. Disoluciones de los precursores catalíticos.

3.3 Reacción de Heck entre o-fluoroestireno y bromobenceno



3.3.1 Síntesis general de 2-fluoroestilbena

El procedimiento general es exactamente igual al descrito para la preparación de estilbena con las siguientes modificaciones:

La reacción fue llevada con una estequiometría 1:1 entre el o-fluoroestireno, y bromobenceno, las cantidades requeridas de carbonato de potasio y catalizador se ajustaron de acuerdo a los moles adicionados, respetando una estequiometría 1:1 con todos

Es importante, aclarar que las soluciones de los compuestos de paladio hechas para la serie anterior fueron las mismas que se ocuparon para esta serie, por lo que se realizaron los cálculos pertinentes para la adición correcta.

A continuación se muestran las cantidades adicionadas de cada reactivo:

Sustancia	Estireno(mol)	Bromobenceno (mol)	K ₂ CO ₃ (mol)	DMF (mL)	Compuesto de Pd (mol)
Reacción					

p- CF ₃	4.09*10E-3	4.09*10E-3	4.09*10E-3	10	4.09*10E-8
m- CF ₃	4.09*10E-3	4.09*10E-3	4.09*10E-3	10	4.09*10E-8
o- CF ₃	4.09*10E-3	4.09*10E-3	4.09*10E-3	10	4.09*10E-8
p-F	4.09*10E-3	4.09*10E-3	4.09*10E-3	10	4.09*10E-8
m-F	4.09*10E-3	4.09*10E-3	4.09*10E-3	10	4.09*10E-8
o-F	4.09*10E-3	4.09*10E-3	4.09*10E-3	10	4.09*10E-8

Tabla IV reactivos y cantidades adicionadas, para serie 2 de reacciones.

3.4 Metodología de caracterización y cuantificación

Para estudiar el curso de las reacciones aquí presentadas, las muestras tomadas al tiempo = 0 horas y al tiempo = 24 horas se mezclaron con cloroformo deuterado y se obtuvieron los espectros de RMN de ¹H para estilbena y de ¹H y ¹⁹F para fluoroestilbena. En estos espectros, se cuantificó el área bajo la curva para las señales correspondientes al estilbena (¹H) o fluoroestilbena (¹⁹F) y se compararon con la conversión relativa del estireno correspondiente.

El producto aislado de cada reacción se analizó determinando punto de fusión, análisis elemental y peso molecular mediante espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

Los espectros de espectrometría de masas acoplados a cromatografía de masas se llevaron a cabo con un equipo de detección de iones positivos.

3.5 Determinación del orden de reacción

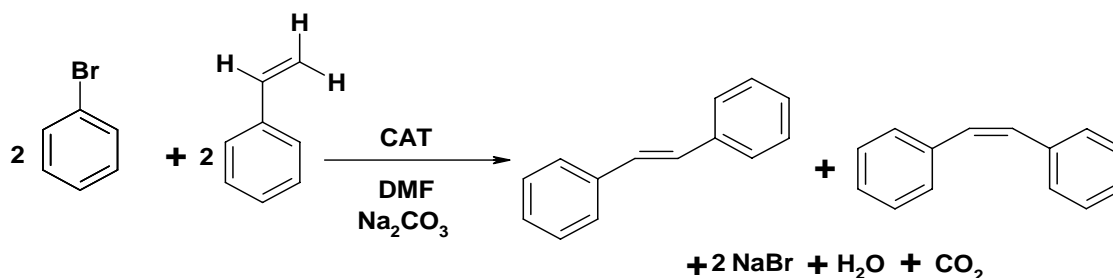
La determinación del orden de reacción se llevó a cabo con la reacción entre estireno y bromobenceno, con el compuesto de paladio que mejores rendimientos proporcionó de forma general en las reacciones, el cual corresponde al meta sustituido con trifluorometil.

La reacción se siguió a través de la toma de muestras cada 2 horas, de las cuales se obtuvo su respectivo espectro de RMN¹H, con esto se permitió la observación del avance de la reacción y la graficación para identificar el orden de reacción. Esto se consiguió debido a que, las señales de los protones del alqueno correspondiente al estireno están separadas de las de los grupos aromáticos, ya que, el bromobenceno sólo tiene protones aromáticos, y el estilbena (que es el producto) posee dos protones correspondientes al alqueno que permiten ver la señal lo suficientemente alejada, facilitando así su identificación y por ende su cuantificación durante la reacción.

4. Resultados y discusión

4.1 Reacción de Heck con estireno

El siguiente diagrama muestra la reacción estudiada:



4.2 Condiciones de reacción

Para poder comparar los resultados obtenidos en este trabajo con otros publicados en la literatura⁶⁶, algunos parámetros, se han mantenido tal como han sido publicados previamente. Por ejemplo, en todas las reacciones estudiadas se utilizó como disolvente N,N-dimetilformamida, DMF, (HC=ON(CH₃)₂), cuyo punto de ebullición es de 153°C lo cual, a su vez, garantiza que la temperatura de las reacciones llevadas a cabo a reflujo, sea constante en todos los casos.

Se hicieron pruebas sobre la eficiencia de los compuestos de paladio a diferentes temperaturas, encontrándose que la conversión a productos aumenta hasta alcanzar la temperatura límite de ebullición del disolvente.

Como se muestra en el esquema, la reacción de Heck produce un ácido, con el protón del alqueno y el halógeno unido al grupo arílico, en este caso ácido bromhídrico, y por lo tanto es necesaria la adición de una base que neutralice el ácido formado. Considerando, de nuevo, las condiciones utilizadas en trabajos previos, se decidió que la base a utilizar sería el carbonato de potasio, el cual es muy poco soluble en DMF, pero sí permite la neutralización del ácido formado, produciendo, en este caso bromuro de sodio, agua y dióxido de

carbono. Dado que esta sal y el carbonato de sodio, utilizado en exceso, son solubles en agua, su eliminación del medio de reacción es fácil y eficaz, contribuyendo a una mejor purificación de los productos obtenidos.

De manera preliminar, se constató que, en las condiciones utilizadas en este proyecto, la reacción estudiada no procede, en ausencia de catalizador.

Como se mencionó en los antecedentes, las concentraciones de catalizador empleadas para la reacción de Heck varían desde 4% hasta algunas partes por millón. En este trabajo todas las reacciones se estudiaron con una concentración del precursor catalítico [CAT] de 10^{-5} % molar.

La estequiometría para la serie de reacciones con estireno se fijó a partir de la informada para estudios¹¹ semejantes en los que proponen usar el doble de bromo-benceno⁹.

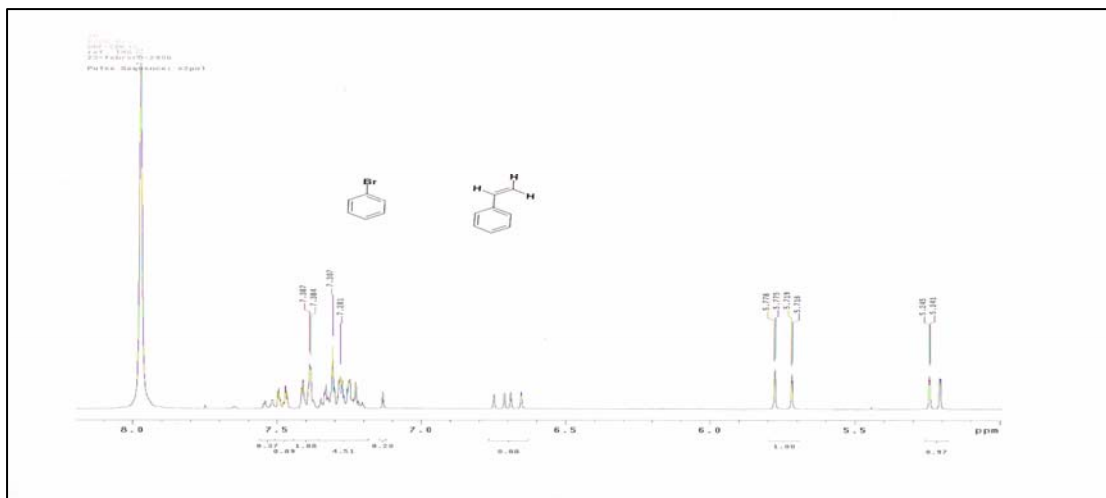
En resumen, las condiciones de reacción fijas para todas las reacciones con estireno son las siguientes:

Reactivo 1:	C_6H_5Br	bromobenceno	15 mmol
Reactivo 2	$C_6H_5CH=CH_2$	estireno	30 mmol
Proporción:		reactivo 1:reactivo 2	1:2 molar
Disolvente:	$HC=ON(CH_3)_2$	N,N-dimetilformamida, DMF	vol=20mL
Concentración de catalizador:		$3 \cdot 10^{-3}$ mmol	
Volumen del reactor:		50mL	
Presión:		atmosférica	
Temperatura:		Reflujo de DMF	153°C
Tiempo:		24 horas	

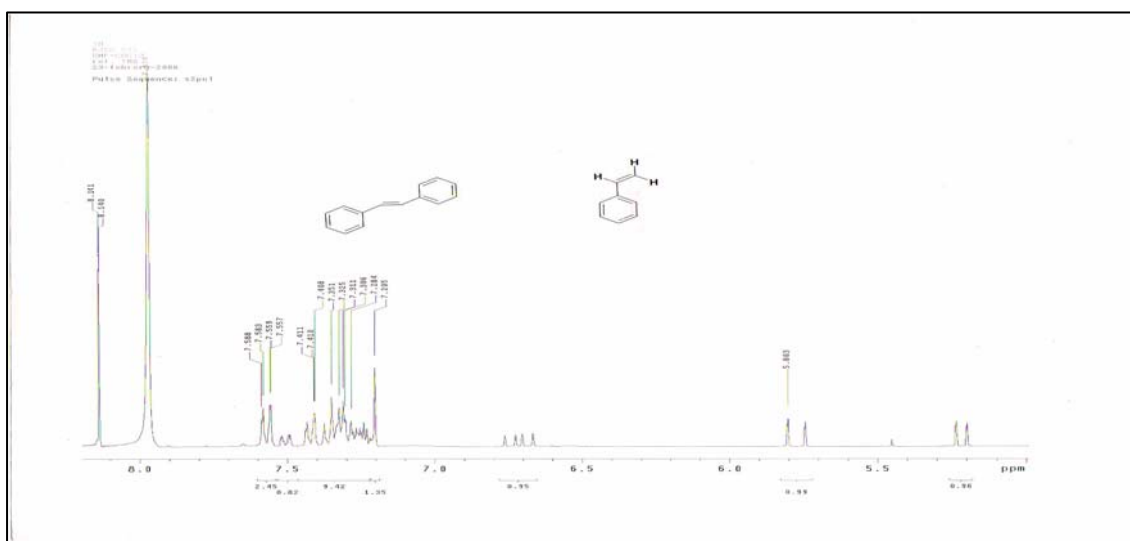
Muestras tomadas directamente de la mezcla de reacción con pipeta Pasteur

La evolución de cada una de las reacciones efectuadas se estudió mediante dos procedimientos. En el primero, se utilizó Resonancia Magnética Nuclear de 1H para verificar la conversión de productos a reactivos siguiendo la transformación de las señales respectivas en los espectros de RMN. Como ejemplo de este procedimiento, la siguiente figura muestra el espectro de RMN

de ^1H para la mezcla bromobenceno/estireno/DMF al tiempo 0, sin catalizador y el espectro de la reacción tras un periodo de 24 hrs.



Espectro I Corresponde a estireno, bromobenceno y DMF.

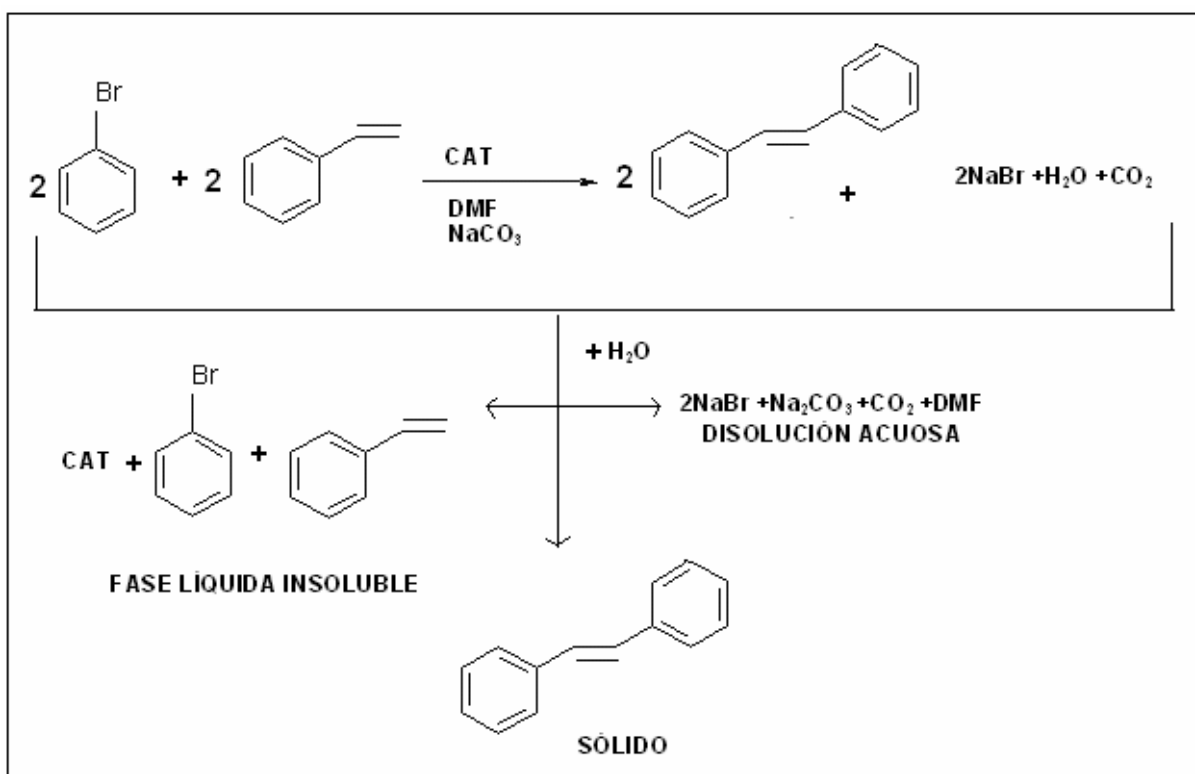


Espectro II RMN ^1H Permite ver la obtención del producto con una señal en aproximadamente 7.15ppm.

Ambos espectros muestran señales sobrepuestas originadas por los diferentes grupos aromáticos de reactivos y producto. La diferencia más evidente e importante entre ambos espectros es, sin embargo, la aparición de la señal de los protones del estilbena, que queda suficientemente aislada como para su identificación, en aproximadamente 7.15 ppm. De esta manera, a través de los espectros tomados a diferentes tiempos, es posible comprobar y

cuantificar la formación del producto, utilizando la integración de la señales de RMN de ^1H .

El segundo procedimiento utilizado para evaluar la efectividad de los catalizadores en las reacciones estudiadas, fue el aislamiento de los productos. Como se muestra en el siguiente esquema, una vez concluido el tiempo de reacción preestablecido de 24 horas, se añadió a la mezcla de reacción un gran exceso de agua destilada, en la que son solubles el disolvente, DMF, el bromuro de sodio producido y el exceso de carbonato de sodio, mientras que el estilbino insoluble precipita como un sólido blanco-crema y el exceso de reactivos sin reaccionar, se mantienen como un aceite formando una fase líquida separada.



Esquema 1 Obtención del estilbino.

De esta manera, con el aislamiento del producto sólido de reacción, se determinó que en todos los casos se obtiene exclusivamente el isómero *trans* del estilbino, sin trazas del isómero *cis*.

La caracterización del estilbino se efectuó determinando su punto de fusión: $113\text{-}114^\circ\text{C}$, el análisis elemental del cual obtuvimos lo que se indica en la tabla:

Elemento	% experimental	% calculado
Nitrógeno	1.27*10E-2	0
Carbono	96.25	93.33
Hidrógeno	7.15	6.66

Tabla V Porcentajes proporcionados por el análisis elemental y teóricos para estilbena.

Lo anterior muestra una contaminación de nitrógeno y un mayor porcentaje de carbono e hidrógeno, provocada por DMF que se puede corroborar en el espectro de masas con cromatografía de gases (Anexo A).

El peso calculado para la molécula es de 180 g/mol, y se corrobora mediante espectrometría de masas, de la cual no se proponen estructuras de fraccionamiento debido al tamaño y estabilidad del compuesto sintetizado.

Para los compuestos funcionalizados con grupos CF₃ en el anillo aromático del átomo de azufre, abreviados como o-CF₃, m-CF₃ y p-CF₃, los rendimientos de reacción, definidos como 100[estilbena-experimental]/[estilbena-calculado] y determinados mediante las integrales bajo la curva en los espectros de RMN ¹H, tienen los siguientes valores:

Compuesto	Rendimiento (%)
o-CF ₃	10
m-CF ₃	67.5
p-CF ₃	33.3

Tabla VI. Rendimiento ([estilbena-experimental]/[estilbena-calculado]) con compuestos [PdCl(2,6-C₆H₃(CH₂SC₆H₄(CF₃)-n)₂] n=2, 3 y 4.

Al observar la tabla anterior es posible asumir que la posición del grupo electroattractor CF_3 influye en la actividad catalítica, de modo que la actividad de estos precursores catalíticos tendría el orden $\text{m-CF}_3 > \text{p-CF}_3 \gg \text{o-CF}_3$.

Al igual que las reacciones anteriores, las catalizadas por los precursores con un solo átomo de flúor en el anillo aromático o-F, m-F y p-F, también fueron cuantificadas mediante la integral bajo la curva de las señales adecuadas en RMN ^1H .

Compuesto	Rendimiento (%)
o-F	15.0
m-F	66.6
p-F	54.9

TablaVII. Rendimiento ($100[\text{estilbeno-experimental}]/[\text{estilbeno-calculado}]$) con compuestos $[\text{PdCl}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-n})_2)$ n=2, 3 y 4.

En estas reacciones, de nuevo, la posición relativa de los átomos de flúor en los sustituyentes del azufre parece ser determinante en la eficiencia catalítica de los compuestos estudiados. El orden en que estos compuestos aumentan el rendimiento de reacción es $\text{m-F} > \text{p-F} \gg \text{o-F}$.

Resulta muy adecuado comparar los rendimientos proporcionados en las 6 reacciones antes descritas, ya que se puede apreciar el efecto de la posición sustituida del anillo.

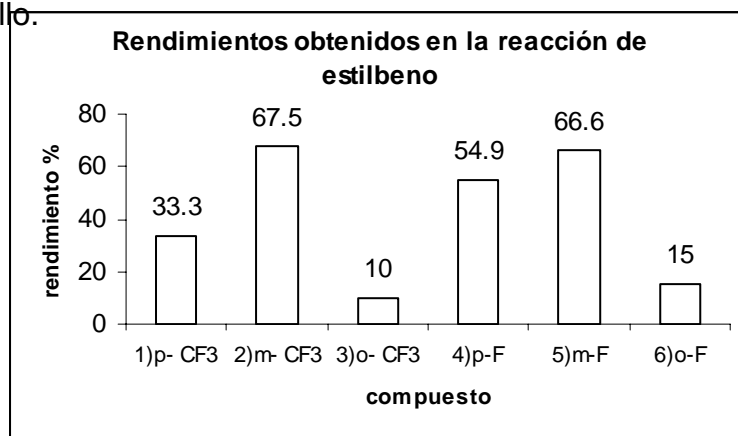
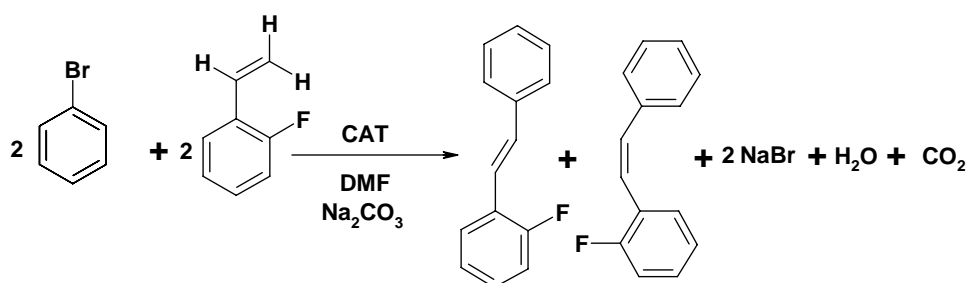


Gráfico 1 Comparativo de rendimientos para las reacciones de estireno con los compuestos $[\text{PdCl}(\text{2,6-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Rf-n})_2)]$ Rf = CF_3 y F; n=2, 3 y 4.

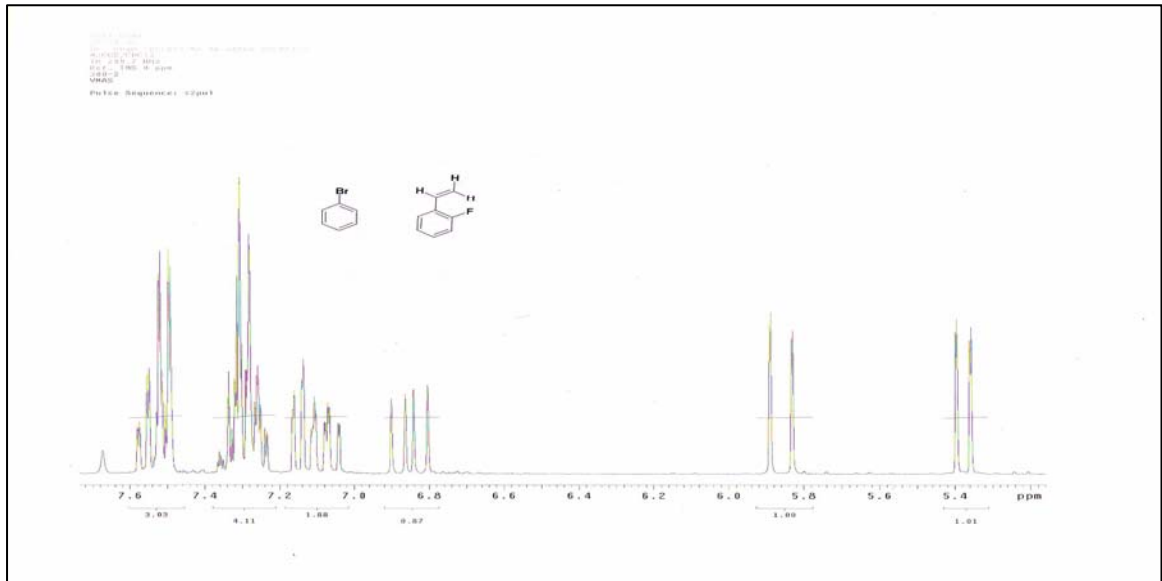
Es evidente al observar en el gráfico que los compuestos que generan los mayores rendimientos son los *meta* sustituidos para ambas series de catalizadores, enseguida los *para* sustituidos y los menos activos parecen ser los derivados *orto* sustituidos.

4.3 Reacción de Heck con *orto*-fluoroestireno.

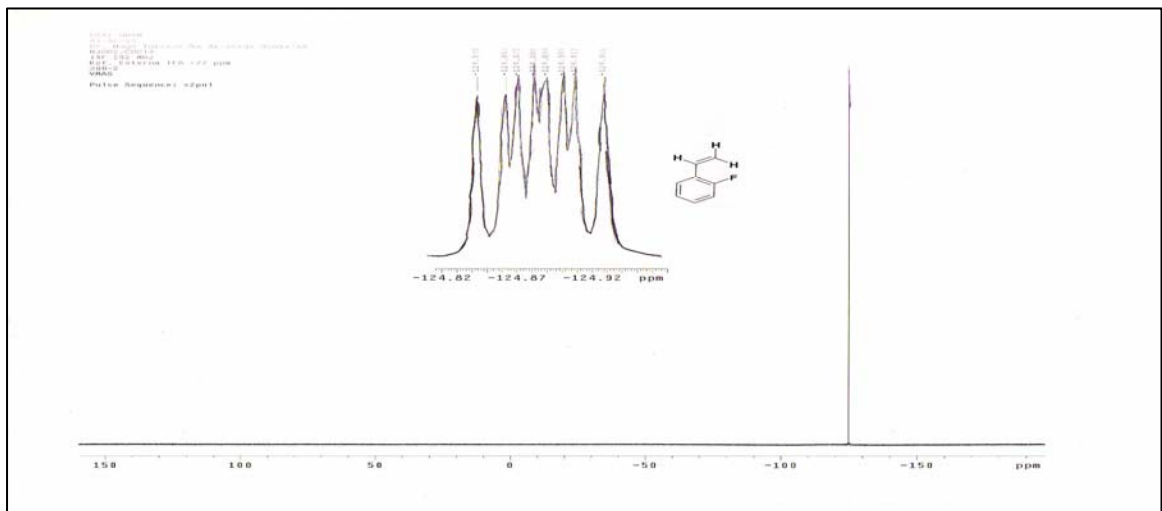
El siguiente diagrama muestra la reacción estudiada:



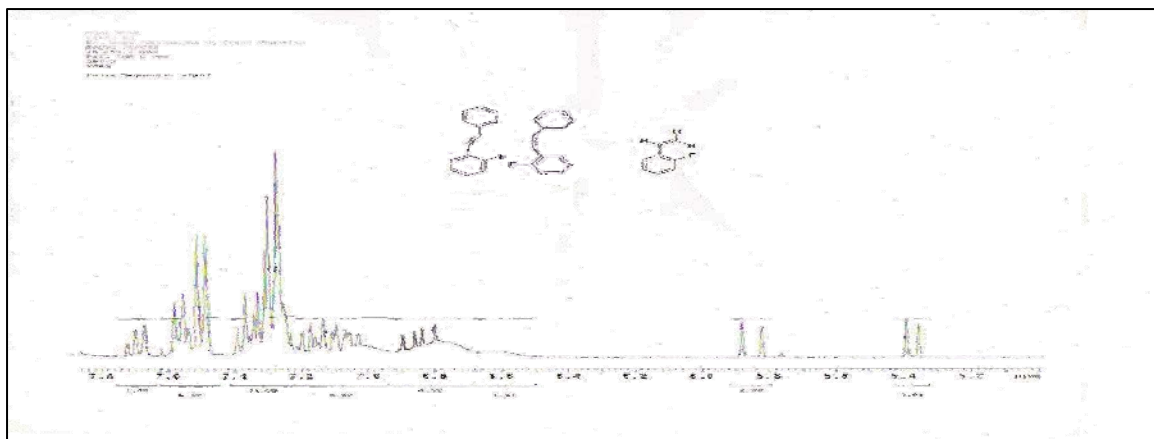
Los catalizadores (CAT) evaluados y las abreviaturas utilizadas en esta reacción son mismos que los usados en la reacción anterior, descritos en las páginas 36 y 37 respectivamente. En si las condiciones son prácticamente iguales, excepto por la proporción estequiométrica, que en este caso fue 1:1 molar bromobenceno:2-fluoroestireno, todas las demás condiciones de reacción y metodología descrita para el caso de estireno se reprodujeron cuidando las proporciones entre reactivos, disolvente y base para todas las reacciones con *orto*-fluoroestireno a fin de que los resultados sean comparables.



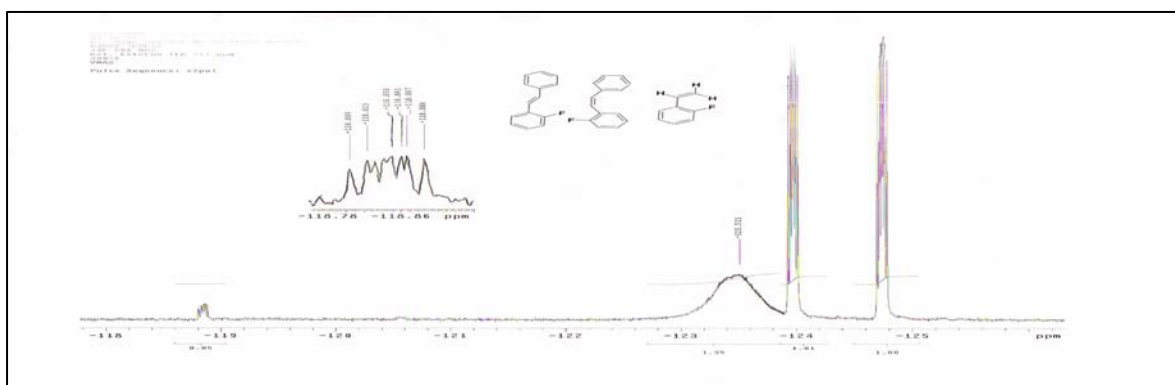
Espectro III RMN¹H en el tiempo cero para obtener 2-fluoroetilbenceno.



Espectro IV RMN¹⁹F para o-fluoroestireno, bromobenceno y DMF



Espectro V RMN¹H para el fin de la reacción (t=24h)



Espectro VI RMN ¹⁹F para obtener 2-fluorestilbena en t=24h

Al realizar el aislamiento del producto sólido de reacción, se determinó que en todos los casos se obtiene la mezcla correspondiente a los isómeros *trans* con el *gem* o *cis*, sin saber con precisión cuál de los dos últimos se presenta. La mezcla de los isómeros presenta un punto de fusión: 103-105°C.

Se realizó el análisis elemental, del cual se obtuvieron los siguientes porcentajes, que se pueden comparar con los teóricos calculados.

Elemento	% experimental	% calculado
Carbono	85.07	84.84
Flúor	9.46	9.61
Hidrógeno	5.47	5.55

Tabla VIII Porcentajes obtenidos del análisis elemental del producto.

A diferencia de lo observado para el estilbena, no hay contaminación; esto se corroboró con los espectros de masas con cromatografía de gases, donde

se muestra la gran estabilidad de la molécula y su poca capacidad de fraccionarse, además, se determinó el peso molecular de 198 g/mol que coincide con el calculado.

Para el 2-fluoroestilbeno, los 2 protones del alqueno no son magnéticamente equivalentes lo que dificulta la identificación y la cuantificación de la reacción utilizando RMN de ^1H . Afortunadamente, en este caso la RMN de ^{19}F puede usarse de manera sencilla ya que las señales son claras e intensas.

Algo muy importante de destacar, es que para esta reacción y debido a la dificultad de la separación de los productos, los rendimientos son calculados respecto a la mezcla de isómeros presente, que se presentó en una proporción 1:1, de acuerdo a lo observado en el espectro de RMN de ^{19}F .

Es difícil descubrir cual de los isómeros aparte del trans se encuentra presente, sin embargo algunos autores; proponen que el gem es el otro isómero presente, pero a juzgar por los espectros proporcionados por masas, considero que es más factible que el otro isómero sea el cis, ya que las señales de fraccionamiento, son muy similares para ambos isómeros y no parece que haya desaparición del CH_2 del alqueno, lo cual se aprecia en el anexo A.

Los rendimientos de las reacciones de 2-fluoroestireno, catalizadas por los compuestos sustituidos con trifluorometil, se muestran en la tabla IX.

Compuesto	Rendimiento (%)
o- CF_3	50.0
m- CF_3	57.6
p- CF_3	79.4

Tabla IX Rendimiento ($100[\text{fluoroestilbeno-experimental}]/[\text{fluoroestilbeno-calculado}]$) con compuestos $[\text{PdCl}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}n)_2]$ $n=2, 3$ y 4 .

En este caso, los rendimientos tienen una secuencia creciente para los compuestos *orto*, *meta* y *para* substituidos.

Al igual que con las 3 reacciones anteriores, aquéllas en las que se utilizó el sustituyente monofluorado, se estudiaron mediante los espectros de RMN de ^{19}F respectivos, encontrándose los rendimientos mostrados a continuación:

Compuesto	Rendimiento (%)
o-F	42.7
m-F	51.1
p-F	41.0

Tabla X. Rendimiento ($100[\text{fluoroestilbeno-experimental}]/[\text{fluoroestilbeno-calculado}]$) con compuestos $[\text{PdCl}(\text{2,6-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-n})_2)]$ n=2, 3 y 4.

Estos rendimientos tienen una secuencia diferente a la de las reacciones anteriores y mientras los precursores catalíticos substituidos en *orto* y *para* parecen tener una actividad semejante, el más efectivo es aquél en el que el sustituyente se encuentra en posición *meta*.

Se puede ver que la obtención de 2-fluoroestilbeno provee de mejores rendimientos que la de estilbeno, lo que podemos atribuir a la presencia del flúor que puede modificar radicalmente las propiedades electrónicas de los compuestos.

Es preciso comparar los rendimientos de la reacción con los seis catalizadores a modo de identificar la posición más o menos afectadas por su sustitución.

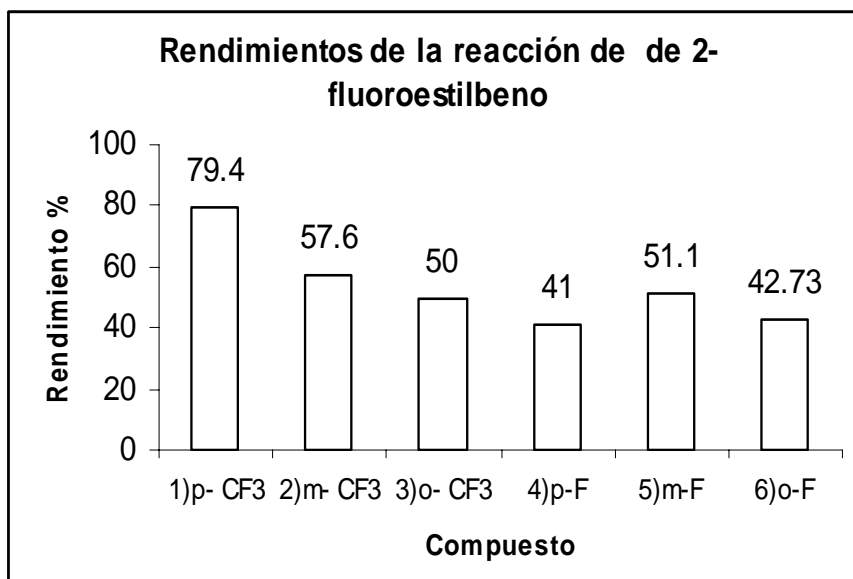


Gráfico 2. Rendimiento comparado para las reacciones de 2-fluoroestireno con los compuestos $[PdCl(2,6-C_6H_3(CH_2SC_6H_4Rf-n)_2)]$ Rf = CF₃ y F; n=2, 3 y 4.

Es preciso hacer la comparación entre estireno/Festireno con los sustituidos con CF₃ para ver la influencia y selectividad con respecto a los reactivos, lo que se puede observar en el Gráfico 3.

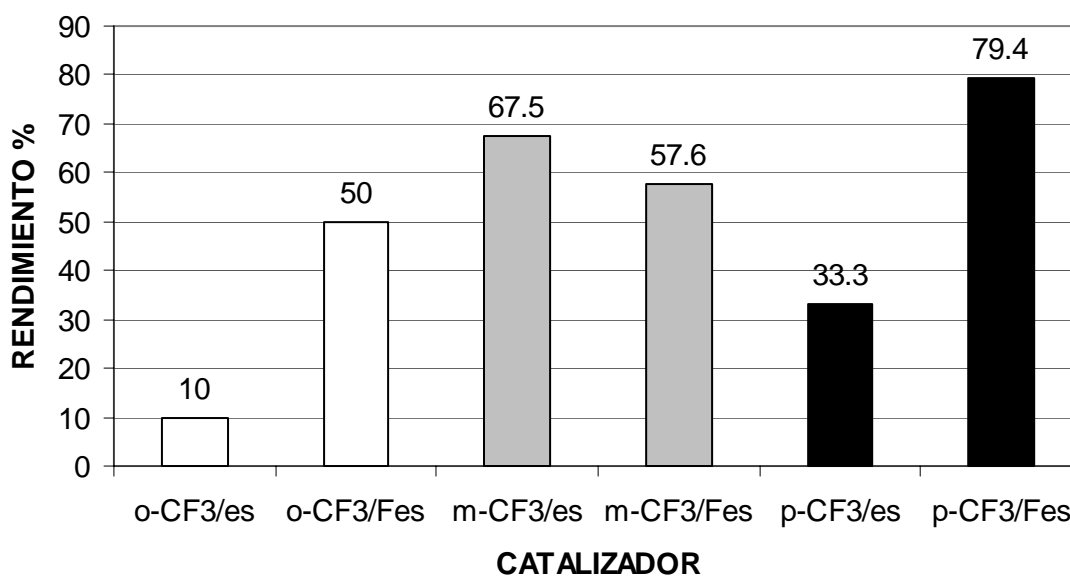


Gráfico 3. Rendimiento comparado de cada precursor catalítico para es = estireno y Fes = 2-fluoroestireno. □ = o-CF₃, ■ = m-CF₃, ■ = p-CF₃.

Al mismo tiempo es preciso comparar entre los resultados que otorgan los compuestos de flúor con los diferentes reactivos estireno/Festireno y analizar los efectos de reactivos.

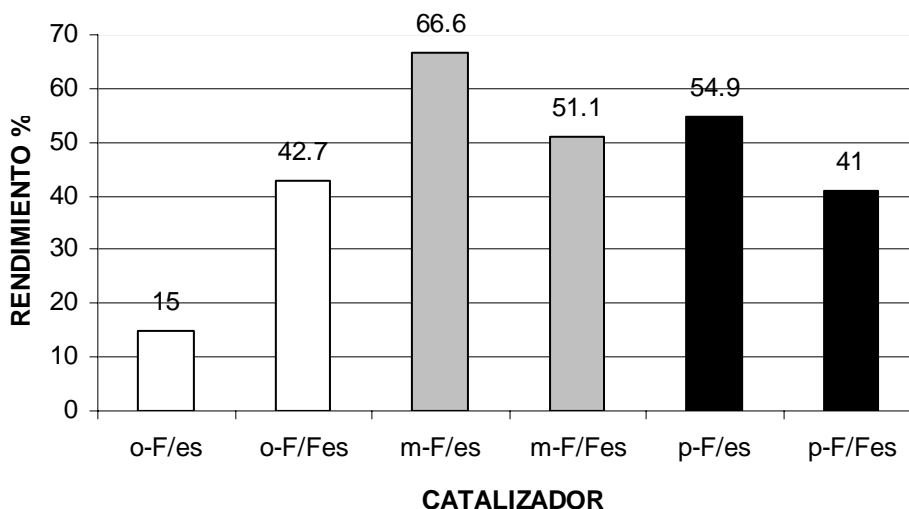


Gráfico 4. Rendimiento comparado de cada precursor catalítico para es = estireno y Fes = 2-fluoroestireno. □ = o-F, ■ = m-F, ■ = p-F.

De la observación de los gráficos 3 y 4 podemos ver, que los compuestos que poseen una sustitución con CF_3 , proveen de mejores rendimientos la reacción de Heck, pero además vemos que los compuestos sustituidos en posición *meta* son los que proporcionan mejores rendimientos y son más constantes en sus resultados.

4.4 Determinación del orden de reacción

Dadas las similitudes mantenidas en la serie de reacciones estudiadas en este trabajo, es razonable suponer que el orden de reacción es, probablemente, el mismo para todas las reacciones. Bajo esta suposición, se estudió la reacción que mejores rendimientos produjo en forma constante, correspondiente a la obtención de estilbeno con el precursor catalítico m- CF_3 . Para esta reacción, se tomaron muestras cada 2 horas. Por lo que el orden de

reacción que se determinó fue con respecto al estireno, además de que la reacción se monitoreo a través de RMN ^1H .

En el anexo II, se pueden apreciar los espectros que sirvieron para la determinación del orden de reacción.

Fue necesaria la construcción de una tabla que nos permita contemplar todas las variables que nos pueden indicar cual es el orden de reacción, siempre y cuando sea de primero, segundo u orden cero, de no ser así se tendría que haber propuesto las ecuaciones correspondientes y contemplar todas las variables, es importante anotar, que la variable concentración está en función del estireno y como ya mencione es con respecto a quien se tomo el orden de reacción.

Tiempo (min)	C(mol)	lnC	1/C
0	0.03	-3.5065579	33.3333333
125	0.028125	-3.57109642	35.5555556
245	0.027393	-3.59746777	36.5056766
360	0.025575	-3.66613997	39.1006843
1310	0.017145	-4.06604869	58.3260426
1335	0.015558	-4.1631803	64.2756138
1455	0.015	-4.19970508	66.6666667

Tabla XI. Datos experimentales para la determinación del orden de reacción.

Para determinar el orden de reacción al que pertenecen las reacciones realizadas en este estudio, es necesario basarse en los gráficos, o simplemente en el coeficiente de correlación lineal, ya que el que tenga el más cercano a 1 es al que pertenece; claro que en el gráfico se puede apreciar con gran facilidad.

Los gráficos 4, 5 y 6 obtenidos para determinar el orden cero, primero y segundo para la reacción estudiada se muestran a continuación:

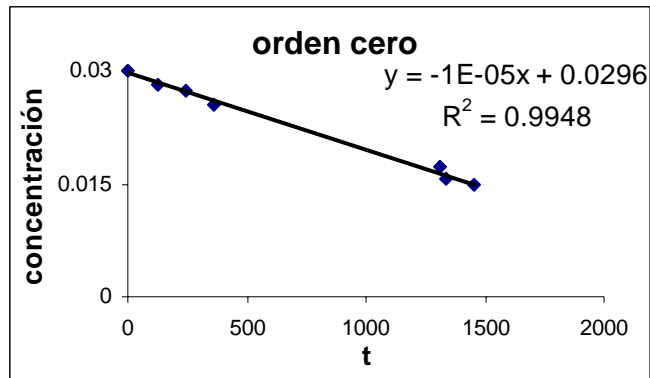


Gráfico4. Obtenido de datos para orden cero de reacción.

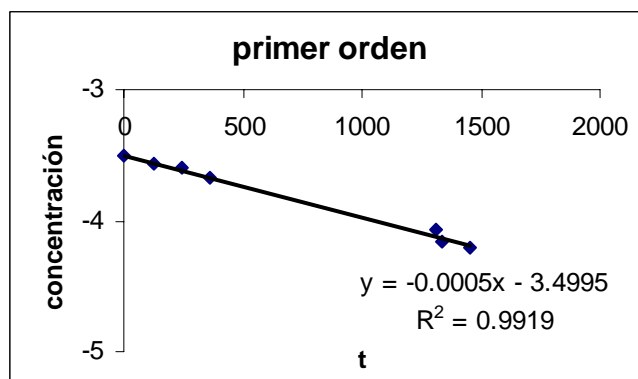


Gráfico 5 Obtenido de datos para primer orden de reacción.

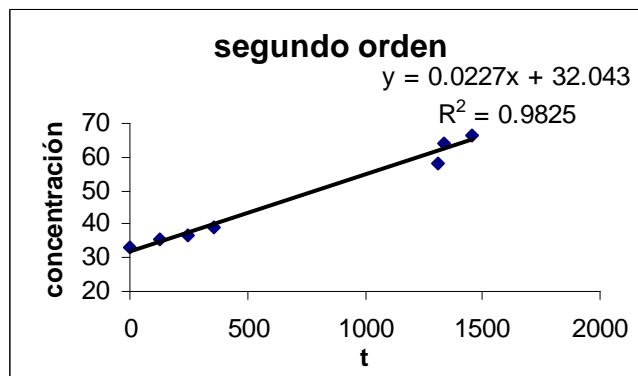


Gráfico 6 Obtenido de datos para segundo orden de reacción

Para entender el comportamiento de la velocidad de reacción es necesario verificar la ecuación de velocidad que proporciona la ley de velocidad, la cual se basa en la relación funcional entre velocidad y concentración a variables ambientales constantes.

El mejor coeficiente de correlación lineal corresponde a los datos que proporciona el gráfico con la reacción de orden cero, por lo que esta reacción, tiene altas posibilidades de ser efectuada satisfactoriamente si se realiza con una estequiometría 1:1, 2:1 realmente no importa, pero es preciso recordar que en este trabajo se realizó con una estequiometría 2:1 por recomendación de algunos autores, para fomentar la interacción con el bromobenceno, pero el orden de reacción lo vemos corroborado al ver que también procede a otras estequiometrías.

Al decir que la reacción es de orden cero con respecto al estireno, significa que la velocidad de reacción no depende de la concentración del reactivo, si no de la eficiencia del catalizador empleado, ya que la reacción de Heck requiere de el catalizador ya que de lo contrario no procede.

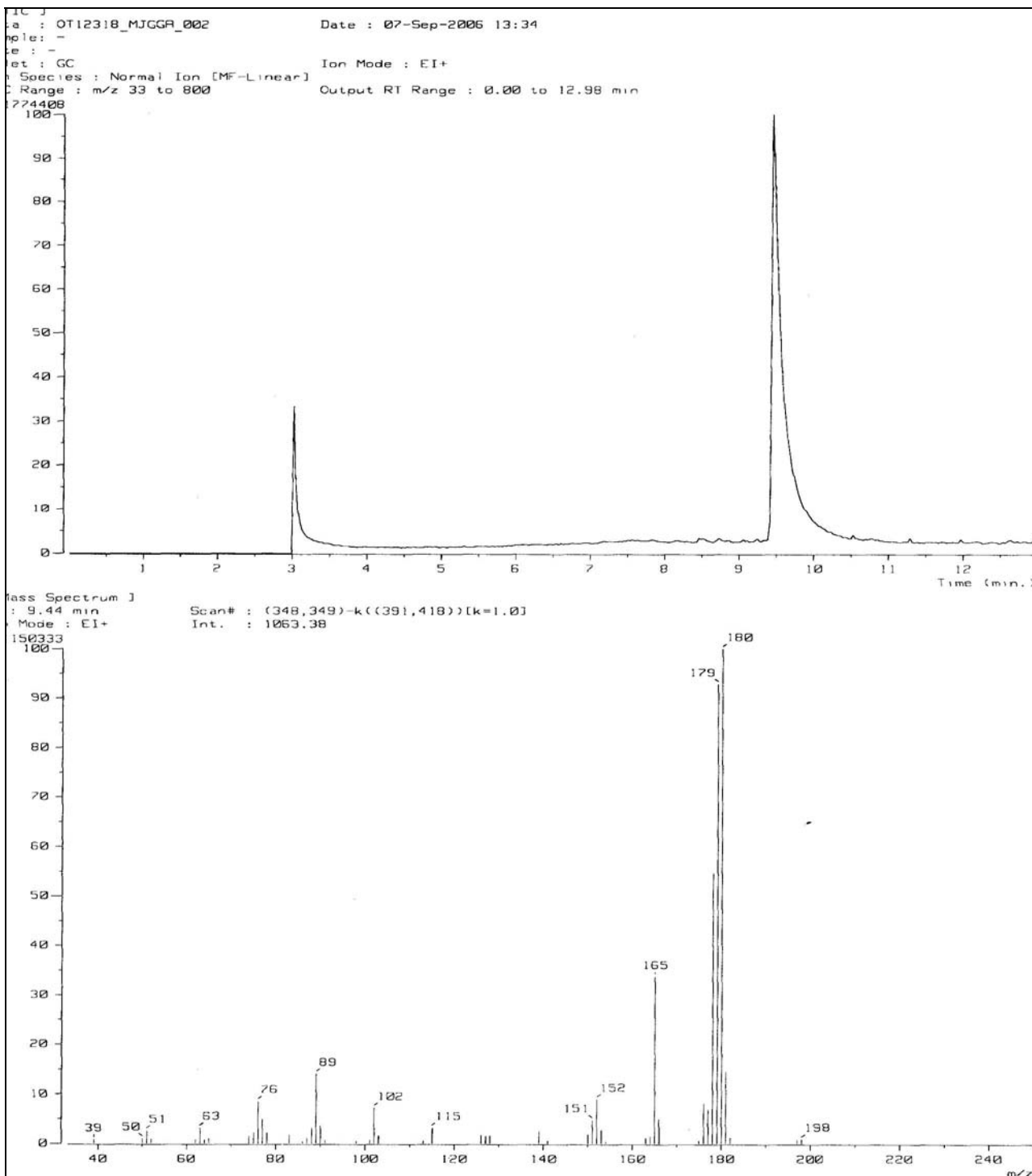
Finalmente es muy importante hacer notar que los resultados obtenidos fueron muy buenos, al compararse con otros reportados, que necesitan una mayor cantidad de catalizador y sus rendimientos son menores.

Además, los resultados parecen indicar que la posición de sustitución que favorece la actividad catalítica para los compuestos pinza fluoro-azufrados es la meta.

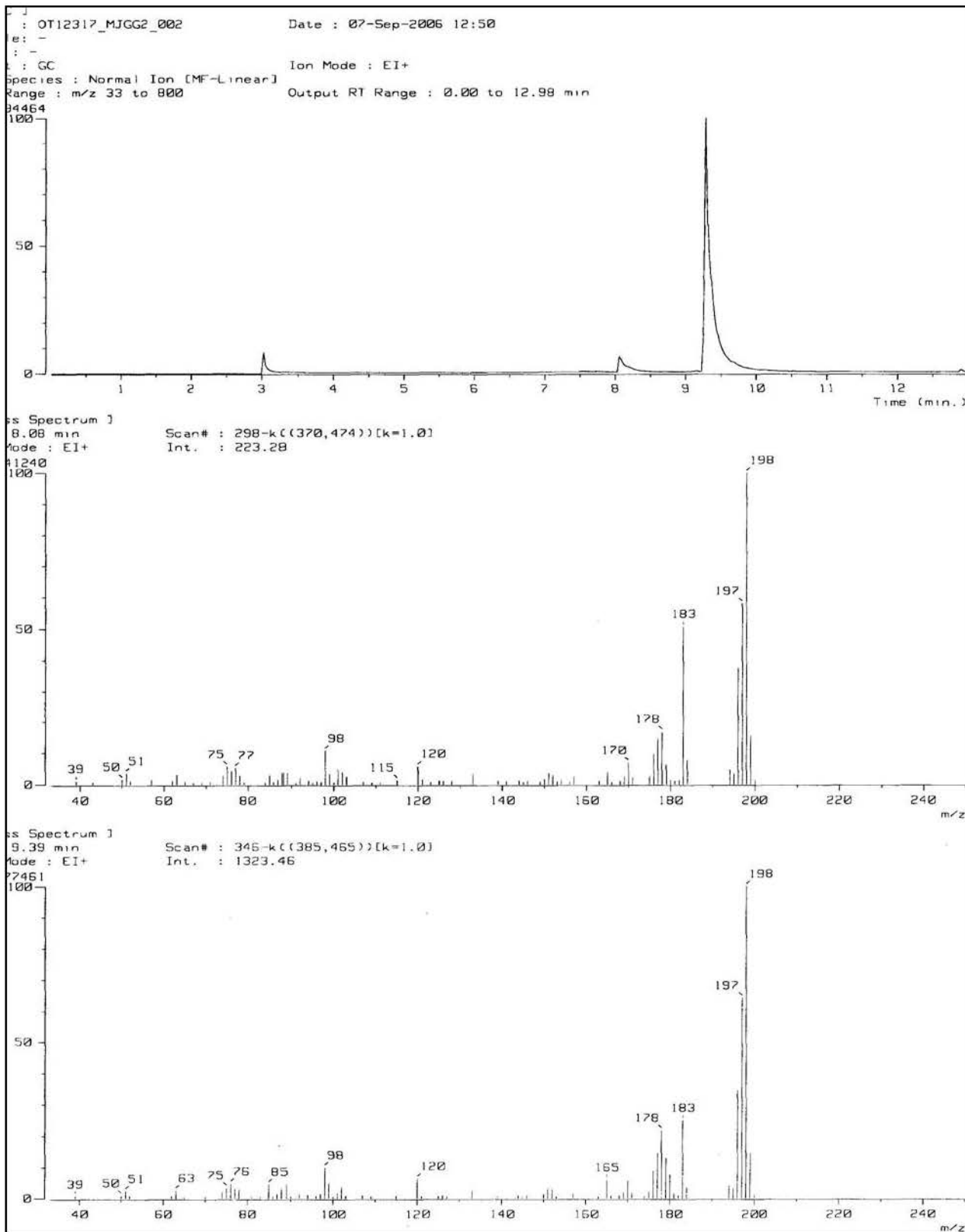
5. Conclusiones

- 1) Los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza SCS sí poseen actividad catalítica para la reacción de Heck.
- 2) El compuesto que presenta mejores rendimientos sin tener grandes variaciones en ambas reacciones es el compuesto meta sustituido por CF₃.
- 3) El orden de reacción determinado es de 0 con respecto al estireno.
- 4) Los ligantes son una pieza importante para la actividad catalítica; ya que, influyen directamente en los resultados obtenidos.

Anexo A Espectros de espectrometría de masas acoplado a cromatografía de gases.

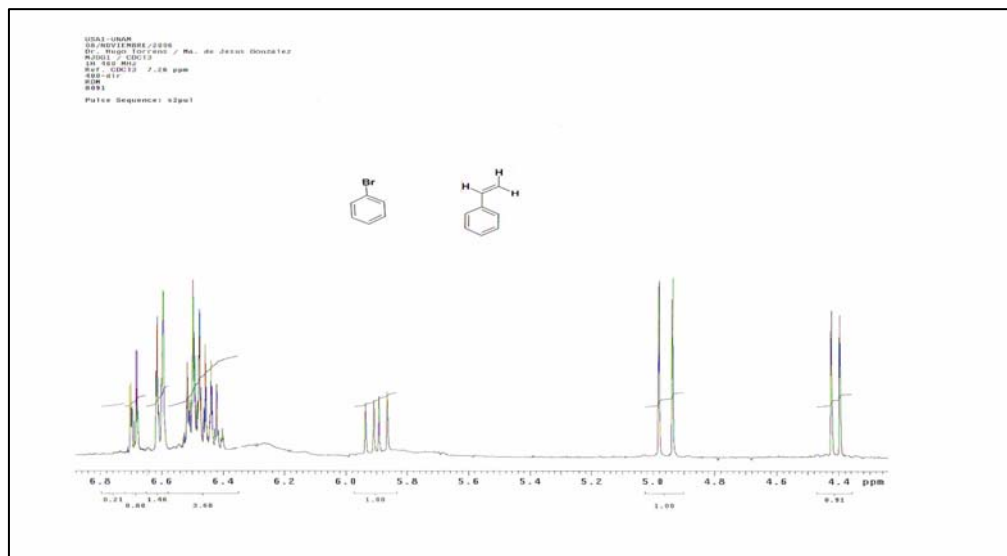


Espectro de masas del estilbena

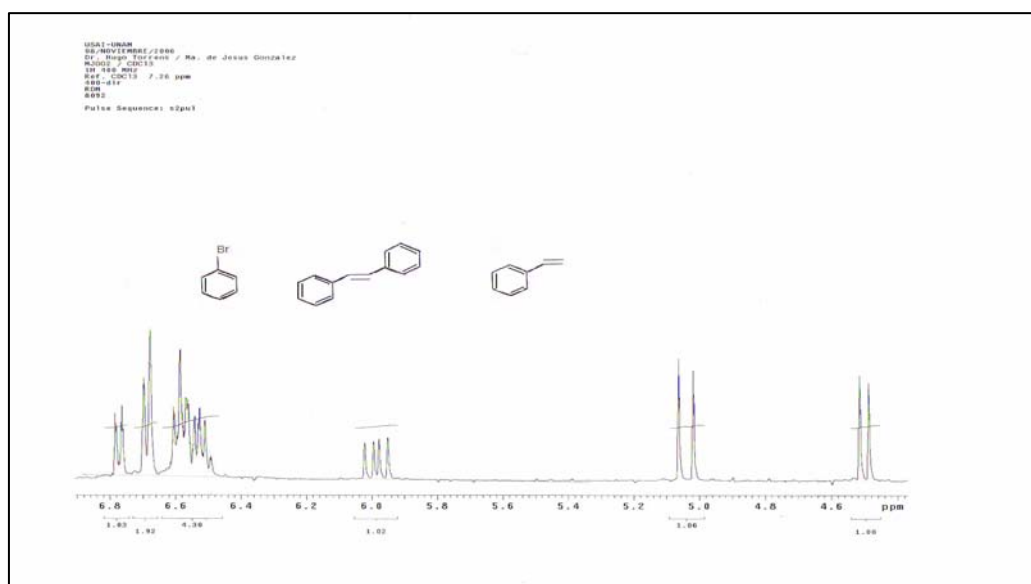


Espectro de masas del 2-fluoroestilbeno

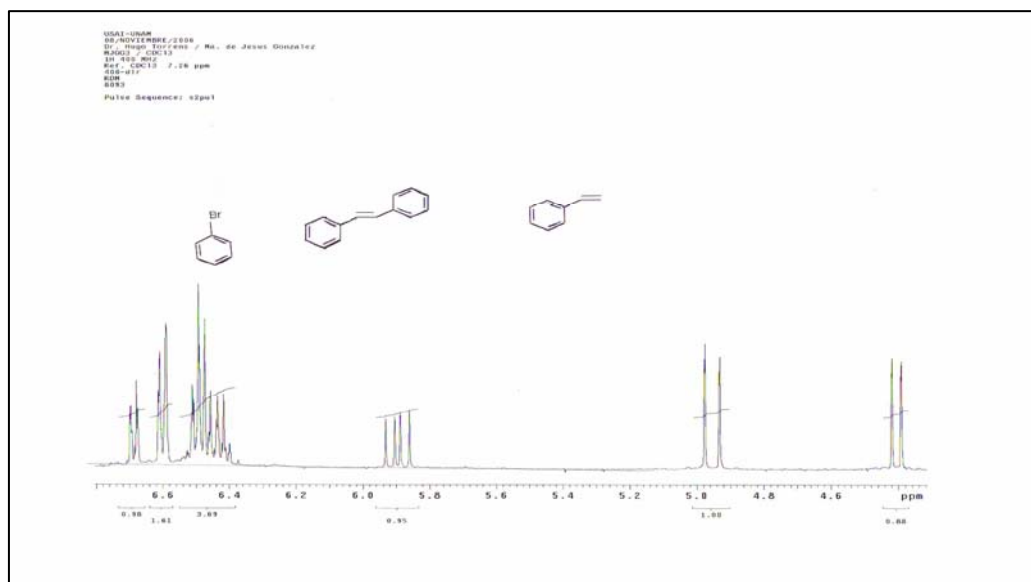
Anexo B Espectros de RMN ^1H



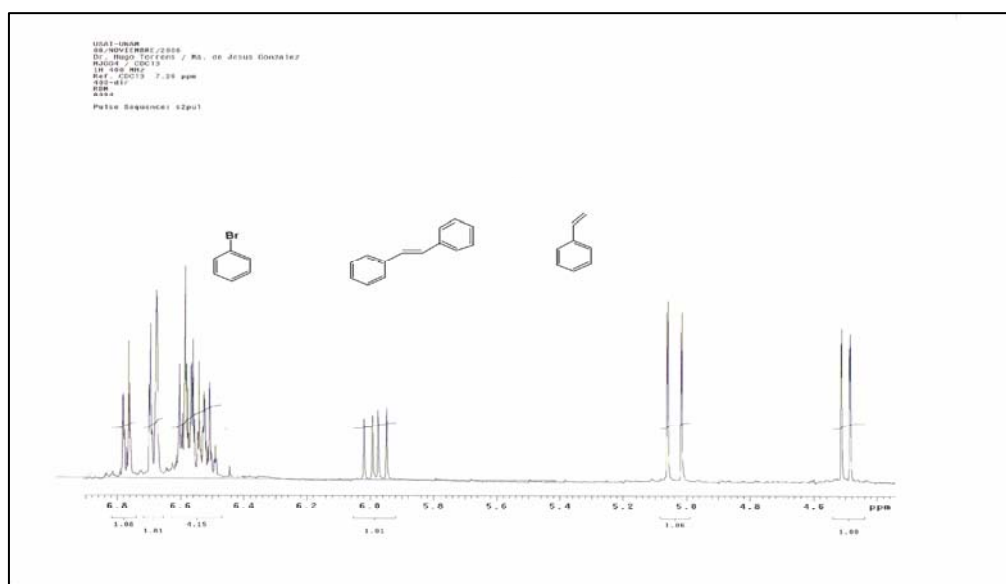
Espectro de la muestra 1, t=0 h



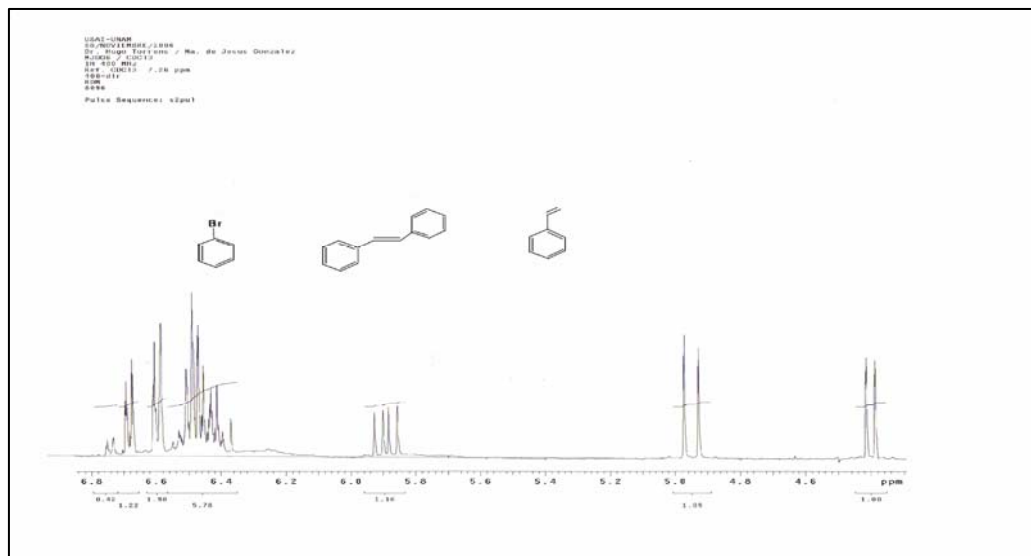
Espectro de la muestra 2, t=2 h



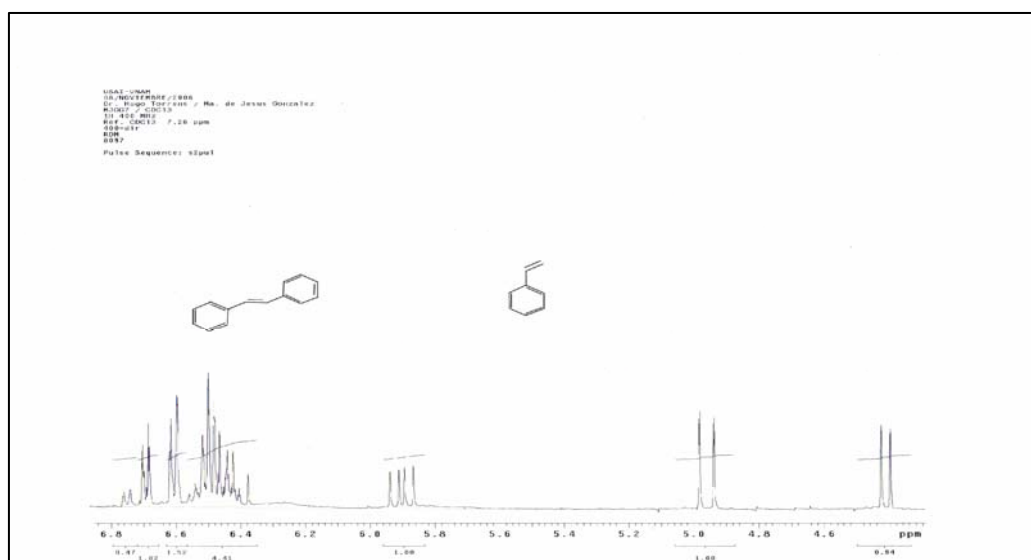
Espectro de la muestra 3, t=4 h



Espectro de la muestra 4, t=6h



Espectro de la muestra 6, t=20h



Espectro de la muestra 7, t=24h

7. Bibliografía

- [1] *Green Catalysis: Hydroxycarbonylation of Aryl Halides in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Phosphine-Palladium Complex*
Yasuhiro Uozumi and Toshihiro Watanabe
J. Org. Chem.; **1999**; 64(18) pp 6921 - 6923;
- [2] *An Air and Thermally Stable One-Component Catalyst for the Amination of Aryl Chlorides*
Danilo Zim and Stephen L. Buchwald
Org. Lett.; **2003**; 5(14) pp 2413 - 2415;
- [3] *Activation and Reactivity of (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes in Cross-Coupling Reactions*
Mihai S. Viciu, Romain F. Germaneau, Oscar Navarro-Fernandez, Edwin D. Stevens, and Steven P. Nolan
Organometallics; **2002**; 21(25) pp 5470 - 5472;
- [4] *Cross-Coupling of Aryl Halides and Allyl Acetates with Arylboron Reagents in Water Using an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst*
Yasuhiro Uozumi, Hiroshi Danjo, and Tamio Hayashi
J. Org. Chem.; **1999**; 64(9) pp 3384 - 3388.
- [5] *Palladium-Catalyzed α -Arylation of Ketones*
Michael Palucki and Stephen L. Buchwald
J. Am. Chem. Soc.; **1997**; 119(45) pp 11108 - 11109
- [6] *Catalytic asymmetric synthesis of optically active 2-alkanols via hydrosilylation of 1-alkenes with a chiral monophosphine-palladium catalyst*
Yasuhiro Uozumi and Tamio Hayashi
J. Am. Chem. Soc.; **1991**; 113(26) pp 9887 - 9888;
- [7] *Palladium-catalyzed regio- and stereoselective cyclized coupling of lithium alkynoates with allyl halides*
Naoto Yanagihara, Claude Lambert, Koji Iritani, Kiiro Utimoto, and Hitosi Nozaki
J. Am. Chem. Soc.; **1986**; 108(10) pp 2753 - 2754;
- [8] *Transmetalation of Palladium Enolate and Its Application in Palladium-Catalyzed Homocoupling of Alkynes: A Room-Temperature, Highly Efficient*

Route To Make Diynes

Aiwen Lei, Manisha Srivastava, and Xumu Zhang

J. Org. Chem.; **2002**; 67(6) pp 1969 - 1971

[9] *N, N-Dimethyl- β -alanine as an Inexpensive and Efficient Ligand for Palladium-Catalyzed Heck Reaction*, *Organic Letters*, **2006**, 10.1021/ol060585n.

[10]

Molton, c. J.; Shaw, B. I. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1020-1024

[11] *Palladium Pincer Complexes with Reduced Bond Angle Strain: Efficient Catalysts for the Heck Reaction*, *POSCTECH*, 790-784, **2006**.

[12] *Stereoselective Preparation of (E)- and (Z)- α -Fluorostilbenes via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of High E/Z Ratio and (Z)-1-Bromo-1-fluoroalkenes*, *J. Org. Chem*, 10.1021/jo06008i, **2006**.

[13] *Van der Boom, M. E.; Misltein, D. Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759-1792

[14] *Pincer Complexes. Applications in Catalysis*, *David Morales-Morales, Rev. Soc. Quím, México*, **2004**, 48, 338-346

[15] *Suzuki, A. J. Organomet. Chem.* **1999**, 121, 2457-2483

[16] *Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L.; New J. chem.* 2000, 287, 1492

[17] *Zim, D.; Gruber, A. S. Ebeling, G.; dupont, j.; Monteiro, A. L. Org. Lett.* **2000**, 2, 2881-2884

[18] *Lee, D. W.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. Organometallics* **1998**, 17, 1-3

[19] *Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Crammer, R. E.; Jensen, C. M., J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840-841 .

[20] *Dehydrogenation of n-Alkanes Catalyzed by Iridium "Pincer" Complexes: Regioselective Formation of α -Olefins*

Fuchen Liu, Esther B. Pak, Bharat Singh, Craig M. Jensen, and Alan S. Goldman

J. Am. Chem. Soc.; **1999**; 121(16) pp 4086 - 4087;

[21] *Liu, F.; Goldman, A. S. Chem Commun.* **1999**, 655-656.

[22] *Xu, W.; Rosini, G. P.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W. C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. Chem Commun*, **1997**, 2273-2274

[23] *Haenel, M. W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W. C.; Fan, H. J.; Hall, M. B. Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3596

- [24] Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A. *Gladioli, s., van Koten, G. Angew. Chem Int. Ed.* **2000**, 39,743-745.
- [25] Naota, T. Takaya, H.; Murahashi, S. I. *Chem Rev.* **1998**, 98, 2599
- [26] Dani, P.; Albrecht, M.; Van Klink, G.P. M.; Van Koten, G. *Organometallics* **2000**, 19, 4468.
- [27] Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T.; *J. Am Chem. Soc.* **1986**, 108, 6405-6406
- [28] Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F. *Organometallics* **1994**, 13, 1607
- [29] Zhang, X.; Longmire, J. M.; M Shang, M. *Organometallics* **1998**, 17, 4374-4379
- [30] Stark, M. A.; Richards, C. J. *Organometallics* **2000**, 19, 1282-1291
Morales-Morales D.; Cramer, R. E.; Jensen, C. J. *Organomet. Chem.* **2002**, 654,44
- [31] Gimenez, R.; Swager, T. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 166,265-273
- [32] Longmire, J. M.; zhang, X. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1725-1728
- [33] Grube, G. H.; Elliot, E. L., Steffens, R. J.; Jones, C. S., Baldrige, K. K.; Siegel, J S. *Org. Lett.* **2003**, 5, 713-716
- [34] Wallner, O. A.; Szabó, K. *J. Org. Lett.* **2004**, 6, 1829-1831
- [35] Gottker-Schnetmann, I.; White, P.; Brokhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1804-1811.
- [36] Meijer, M. D.; Mulder, B.; Van Klink, P. M. G.; van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 352, 247-252.
- [37] Koridze, A. A.; Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M. V.; Doulgushin, F. M.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*; **2003**, 52, 2754-2756.
- [38] Takenaka, K.; Uozumi, Y. *Org. Lett.* **2004**, ASAP.
- [39] Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives
Richard F. Heck
J. Am. Chem. Soc.; **1968**; 90(20) pp 5518 - 5526;
- [40] *Catálisis homogénea en química de polímeros*
- [41] Bôhm, V. P. W.; *A. Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 4191-4197

- [42] Sundermann, A.; Uzan, O.; Martin, J. M. L. *Chem- Eur. J.* **2001**, *7*, 1703-1711
- [43] Hermann, W. A.; Brossmer, C.; Riermeier, T. H.; Ofele, K. Beller, M. *Chem.-Eur J.* **1997**,*3*,1357-1364
- [44]A Theoretical Study of the Heck Reaction: N-Heterocyclic Carbene versus Phosphine Ligands, Tsung Lee, M. Man Lee, H. Hu. C.-H., *AQm. Chem. Soc.* 10.1021/om060651p.
- [45] Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**,*690*, 5451-5457 [35] Bedford, R. B. Draper, S. M.; Scully, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745-747.
- [46] Amatore, C.; Jutand, a.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314-321.
- [47] Ohff, M.; Ohff, A.; Van der Bomm, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687-11688
- [48] Beller, M.; Zapf, A. *Synlett* **1998**,792-794.
- [49] Morales-Morales, D. ; Rendón, R.;Yung, C. Jensen, c. M. *Chem Común.* **2000**, 1619-1620.
- [50] Miyazaki, F.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7379-7983.
- [51] Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201-202 .
- [52] Arroyo, M.; Cervantes, R. Gómez Benítez, V.; López, P.; Toscazo, R. a.; Morales-MoralesD.; Torrens, H., *Síntesis-Stuttgart.* **2003**, **1565-1568**
- [57] Tridentate SCS Palladium(II) Complexes: New, Highly Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction
David E. Bergbreiter, Philip L. Osburn, and Yun-Shan Liu
J. Am. Chem. Soc.; **1999**; 121(41) pp 9531 - 9538
- [58] Fluoro-Substituted 2,6-Bis(imino)pyridyl Iron and Cobalt Complexes: High-Activity Ethylene Oligomerization Catalysts
Yaofeng Chen, Changtao Qian, and Jie Sun
Organometallics; **2003**; 22(6) pp 1231 - 1236
- [59] A Ruthenium(II) Complex Stabilized by a Highly Fluorinated PCP Pincer Ligand
Marcella Gagliardo, Preston A. Chase, Martin Lutz, Anthony L. Spek, Frantisek Hartl, Remco W. A. Havenith, Gerard P. M. van Klink, and Gerard van Koten
Organometallics; **2005**; 24(19) pp 4553 - 4557

[60] *Ruthenium Alkylidenes: Fast Initiators for Olefin Metathesis*

Joseph E. Williams, Mary J. Harner, and Michael B. Sponsler

Organometallics; **2005**; 24(9) pp 2013 - 2015;

[61] *Tridentate SCS Palladium(II) Complexes: New, Highly Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction*

David E. Bergbreiter, Philip L. Osburn, and Yun-Shan Liu

J. Am. Chem. Soc.; **1999**; 121(41) pp 9531 - 9538;

[62] *Tridentate SCS Palladium(II) Complexes: New, Highly Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction*

David E. Bergbreiter, Philip L. Osburn, and Yun-Shan Liu

J. Am. Chem. Soc.; **1999**; 121(41) pp 9531 - 9538;

[63] *Síntesis y caracterización de compuestos de Pd(II) utilizando ligantes fluoroazufrados tipo pinza (SCS), Castillejos mosqueda, Sandra Leticia, Tesis, 2006.*