



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“COMPUESTOS CICLOMETALADOS  
DE Pd(II) DEL TIPO  $[Pd(dmba)(\mu-SR)]_2$   
DERIVADOS DE LA N,N-DIMETIL  
BENCILAMINA (dmba) Y LIGANTES  
TIOLATO.**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN CATALÍTICA”**

**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:

**HÉCTOR MANUEL GAMA ROMERO**



MÉXICO, D. F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 Rodríguez Pérez

Vocal            Prof. Graciela Müller Carrera

Secretario      Prof. David Morales Morales

1er. Suplente   Prof. Margarita Chávez Martínez

2º. Suplente    Prof. Isela Del Villar Morales

Sitio en donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio 3, Departamento Química Inorgánica.  
Instituto de Química, UNAM.**

Asesor del Tema:

\_\_\_\_\_

Dr. David Morales Morales

Sustentante:

\_\_\_\_\_

Héctor Manuel Gama Romero

*A mis padres:  
Emilio Gama Bahena  
Bertha Romero Villa*

*Por todo el apoyo que me han dado sin medida, a pesar de las adversidades. Gracias por ayudarme a ser quien soy y por inculcarme que la mejor manera de triunfar es no dejarse caer, sino seguir siempre adelante dando lo mejor de mí.*

*A mi esposa:  
Yarek Martínez Mendoza*

*Gracias por todo tu apoyo y por ayudarme en los momentos más difíciles de mi vida sin esperar nada a cambio, gracias por ayudarme a ver la vida de diferente manera.*

*A mis hermanos:  
Oscar y Liliana Gama Romero  
Gracias por todo su apoyo y cariño.*

*Agradecimientos:*

*A David Morales Morales por todo lo que he aprendido académicamente y por que tú eres la prueba tangible de que la mejor forma de sobresalir es el trabajo fuerte y dedicado.*

*A toda mi familia por que siempre he recibido palabras de aliento.*

*A mí tía Rosa que toda su vida la ha dedicado a todos nosotros.*

*A mí tía Maty de quien he recibido un apoyo incondicional.*

*A todos mis compañeros del laboratorio 3: Viviana, Paty, Yunuem, Poncho, Moy, Juan Manuel, Valente, Basauri, Jimmi; especialmente a Fabiola, Galitos y Zaragoza por toda su ayuda y colaboración para que pudiera concluir de manera exitosa este trabajo.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Instituto de Química y a todos mis profesores de quienes he podido aprender y de los que no lo he hecho.*

*A los miembros del Jurado por su ayuda en el desarrollo de esta tesis.*

*A mis compañeros de trabajo: Miguelón y Vero, que a pesar del poco tiempo que llevo de conocerlos me han brindado su apoyo.*

*A todos mis ex-compañeros del PET-UNAM: Adolfo, Armando, Paty, Luisito, Isa, Gloria, José Luis que siempre me ayudaron y apoyaron.*

*A Fred Alonso López Durán y Efraín Zamora por todo su apoyo y por lo que me enseñaron de la Radiofarmacia.*

## ÍNDICE GENERAL

---

ÍNDICE GENERAL	6
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	10
ÍNDICE DE ESQUEMAS	11
ÍNDICE DE FIGURAS	13
ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS	14
RESUMEN	16
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	18
1.1 Introducción	19
1.2 Objetivos	21
1.3 Hipótesis	21
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	22
2.1 Paladacilos	23
2.1.1 Tipos de paladacilos	24
2.1.2 Métodos de preparación	27
2.2 Ligantes tiolato fluorados	28
2.3 Catálisis	32
2.3.1 Reacciones de acoplamiento C-C	34
2.3.2 Reacción de Heck-Mizoroki	36
2.3.3 Parámetro de Hammett	39
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.0 Introducción	42
3.1 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1</b> )	42
3.1.1 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1</b> )	43
3.1.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1</b> )	44
3.1.3 Difracción de rayos X de monocristal del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1</b> )	45
3.2 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ ( <b>2</b> )	47
3.2.1 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto	

	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b>	48
	3.2.2 Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b>	49
	3.2.3 Resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup> F del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b>	50
3.3	Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> <b>(3)</b>	52
	3.3.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> <b>(3)</b>	52
	3.3.2 Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> <b>(3)</b>	54
	3.3.3 Resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup> F del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> <b>(3)</b>	55
3.4	Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> <b>(4)</b>	57
	3.4.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> <b>(4)</b>	57
	3.4.2 Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> <b>(4)</b>	59
	3.4.3 Resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup> F del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> <b>(4)</b>	60
3.5	Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> <b>(5)</b>	61
	3.5.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> <b>(5)</b>	61
	3.5.2 Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> <b>(5)</b>	63
	3.5.3 Resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup> F del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> <b>(5)</b>	64
	3.5.4 Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> <b>(5)</b>	65
3.6	Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> <b>(6)</b>	67
	3.6.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto	
	[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> <b>(6)</b>	68

3.6.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> <b>(6)</b>	69
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS: EVALUACIÓN CATALÍTICA</b>	<b>70</b>
4.0 Introducción	71
4.1 Evaluación catalítica de los compuestos <b>2, 3, 4, 5, y 6</b> en la reacción de Heck-Mizoroki	71
4.2 Evaluación catalítica del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b> en la reacción de Heck-Mizoroki	73
4.2.1 Evaluación del efecto de las bases en la reacción entre bromobenceno y estireno, utilizando el compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b> como precursor catalítico	73
4.2.2 Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y compuestos 4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br en presencia del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b> como precursor catalítico	76
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	<b>79</b>
A futuro	81
<b>CAPÍTULO 6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>82</b>
6.1 Instrumentación	83
6.2 Reactivos y disolventes	84
6.3 Síntesis de compuestos	85
6.3.1 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> <b>(1)</b>	85
6.3.2 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b>	85
6.3.3 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> <b>(3)</b>	86
6.3.4 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> <b>(4)</b>	86
6.3.5 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> <b>(5)</b>	87
6.3.6 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> <b>(6)</b>	87
6.4 Catálisis	88
6.4.1 Reacción entre yodobenceno y estireno en presencia de los compuestos <b>(2), (3), (4), (5) y (6)</b>	88
6.4.2 Evaluación del efecto de las bases en la reacción entre bromobenceno y estireno en presencia del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <b>(2)</b>	89

6.4.3 Reacción entre estireno y compuestos 4-Br-Arilo en presencia del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ ( <b>2</b> )	89
BIBLIOGRAFÍA	90
APÉNDICE	92
Apéndice A. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ ( <b>1</b> )	93
Apéndice B. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]_2$ ( <b>5</b> )	96

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

° C	Grados Celsius
C-C	Enlace carbono-carbono
C-H	Enlace carbono-hidrógeno
C-M	Enlace carbono-metal
Pd-C	Enlace paladio-carbono
M-M	Enlace metal-metal
M-S	Enlace metal-azufre
M	Metal
X	Halógeno
SR	Tiofenolato
$\mu$ -SR	Puente tiofenolato
$\sigma_x$	Parámetro de Hammett
dmba	N,N-Dimetil bencilamina
h	Horas
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	Partes por millón
CG-Masas	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
M <sup>+</sup>	Ión molecular
m/z	Relación masa/carga
DMSO	Dimetil sulfóxido
MeOH	Metanol
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
<sup>i</sup> PrEtN	N,N'-diisopropiletilamina
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
pK <sub>a</sub>	Constante de acidez
mg	Miligramos
mmol	milimoles
mL	Militros
DMF	N,N'-dimetilformamida
Å	Amstrongs

---

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

---

<b>Esquema 2.1.1</b> Definición de paladaciclo de acuerdo al número de átomos donadores	24
<b>Esquema 2.1.1.1</b> Tipos de paladaciclos	24
<b>Esquema 2.1.1.2</b> Paladaciclos, isómeros geométricos del tipo CY puenteados por halógenos o acetato (X = Cl, Br, I, OAc, etc.)	24
<b>Esquema 2.1.1.3</b> Paladaciclos de tipo CY neutros dímeros (1), bis-ciclopaladio (2), o monoméricos (3), catiónicos (4), o aniónicos (5)	25
<b>Esquema 2.1.1.4</b> Tipos de carbono metalados; usualmente presentes en paladaciclos del tipo CY. Carbono metalado: $sp^3$ (1 y 2), $sp^2$ (3)	26
<b>Esquema 2.1.1.5</b> Ejemplo de paladaciclos que contienen anillos con tres (1), cuatro (2), cinco (3), seis (4), siete (5) y ocho (6) miembros	26
<b>Esquema 2.1.1.6</b> Paladaciclos tipo pinza: simétricos NCN (1 y 7) y PCP (2 y 3); no simétricos NNC (4 y 6), NCO (9), mezcla de SCN (5 y 8) y NCP (10), los cuales contienen diferentes tipos de carbonos metalados ( $sp^3$ y $sp^2$ ) y anillos de diferentes números de miembros (cinco y seis)	27
<b>Esquema 2.1.2.1</b> Método general para la generación de paladaciclos	28
<b>Esquema 2.2.1</b> Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos mediante catalizadores de paladio	29
<b>Esquema 2.2.2</b> Variedad estructural de especies con puentes $\mu$ -azufre	29
<b>Esquema 2.2.3</b> Representación general de estructuras <i>syn</i> / <i>anti</i> para compuestos dinucleares	30
<b>Esquema 2.2.4</b> Configuraciones geométricas de los tiolato puente	31
<b>Esquema 2.3.1</b> Principales reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos de paladio	33
<b>Esquema 2.3.1.1</b> Reacción de acoplamiento de Kumada	34
<b>Esquema 2.3.1.2</b> Reacción de acoplamiento de Stille	34
<b>Esquema 2.3.1.3</b> Reacción de acoplamiento de Negishi	35
<b>Esquema 2.3.1.4</b> Reacción de acoplamiento de Sonogashira	35
<b>Esquema 2.3.1.5</b> Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura	35
<b>Esquema 2.3.2.1</b> Síntesis de naproxeno®	36

<b>Esquema 2.3.2.2</b> Esquema general de la reacción de acoplamiento tipo Heck-Mizoroki	37
<b>Esquema 2.3.2.3</b> Ciclo catalítico aceptado de la reacción de Heck-Mizoroki involucrando especies Pd(II)/Pd(0)	38
<b>Esquema 2.3.3.1</b> Efecto electrónico del parámetro de Hammett	40
<b>Esquema 3.1.1</b> Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> (1)	42
<b>Esquema 3.2.1</b> Síntesis de compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> (2)	47
<b>Esquema 3.2.3.1</b> Posibles isómeros geométricos en disolución del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> (2)	51
<b>Esquema 3.3.1</b> Síntesis de compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> (3)	52
<b>Esquema 3.4.1</b> Síntesis de compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> (4)	57
<b>Esquema 3.5.1</b> Síntesis de compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -5-F)] <sub>2</sub> (5)	61
<b>Esquema 3.6.1</b> Síntesis de compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> (6)	67
<b>Esquema 4.1.1</b> Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y yodobenceno	71
<b>Esquema 4.2.1.1</b> Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y bromobenceno, evaluando el efecto de diferentes bases	73
<b>Esquema 4.2.2.1</b> Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y diferentes 4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	77
<b>Esquema 6.2.1.</b> Esquema de materias primas tiofenolato de plomo del tipo [Pb(SR) <sub>2</sub> ]	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 3.1.1.1</b> Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> (1) obtenido por la técnica de FAB <sup>+</sup>	43
<b>Figura 3.2.2.1</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25° C, 300 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> (1)	45
<b>Figura 3.1.3.1</b> Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)] <sub>2</sub> (1)	46
<b>Figura 3.2.1.1</b> Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> (2) obtenido por la técnica de FAB <sup>+</sup>	48
<b>Figura 3.2.2.1</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> /CDCl <sub>3</sub> , a 25° C, 300 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> (2)	50
<b>Figura 3.2.3.1</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> /acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25° C, 282 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> (2)	51
<b>Figura 3.3.1.1</b> Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> (3) obtenido por la técnica de FAB <sup>+</sup>	53
<b>Figura 3.3.2.1</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25° C, 300 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> (3)	54
<b>Figura 3.3.3.1</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 25 °C, 282 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> (3)	56
<b>Figura 3.3.3.2</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 45 °C, 282 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> (3)	56
<b>Figura 3.4.1.1</b> Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> (4) obtenido por la técnica de FAB <sup>+</sup>	58
<b>Figura 3.4.2.1</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25° C, 300 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> (4)	59
<b>Figura 3.4.3.1</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25 °C, 282 MHz del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> (4)	60
<b>Figura 3.5.1.1</b> Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> (5) obtenido por la técnica de FAB <sup>+</sup>	62

<b>Figura 3.5.2.1</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25° C, 300 MHz del compuesto Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	63
<b>Figura 3.5.3.1</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 25 °C, 282 MHz del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	64
<b>Figura 3.5.4.1</b> Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	65
<b>Figura 3.6.1.1</b> Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) obtenido por la técnica de FAB <sup>+</sup>	68
<b>Figura 3.6.2.1</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , a 25° C, 300 MHz del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	69

## ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS

---

<b>Tabla 2.3.3.1</b> Valores de parámetro de Hammett <sup>[29]</sup>	40
<b>Tabla 3.1.1.1</b> Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -Cl)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).	44
<b>Tabla 3.1.3.1</b> Distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -Cl)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).	47
<b>Tabla 3.2.1.1</b> Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>2</b> ).	49
<b>Tabla 3.3.1.1</b> Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub> ( <b>3</b> ).	53
<b>Tabla 3.4.1.1</b> Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub> ( <b>4</b> ).	58
<b>Tabla 3.5.1.1</b> Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ).	62
<b>Tabla 3.5.4.1</b> Distancias y ángulos de enlace de compuesto [Pd(dmba)( <i>μ</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ).	66

<b>Tabla 3.6.1.1</b> Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ).	68
<b>Tabla 4.1.1</b> Productos obtenidos de la reacción de Heck-Mizoroki entre yodobenceno y estireno, para los diferentes compuestos de paladio utilizados.	72
<b>Tabla 4.2.1.1</b> Productos obtenidos de la reacción de Heck-Mizoroki entre bromobenceno y estireno, para el uso de diferentes bases.	74
<b>Grafico 4.2.1.1</b> Relación porcentaje de conversión total (%) vs radio iónico (pm).	75
<b>Tabla 4.2.1.2</b> Solubilidad de algunos carbonatos en agua.	76
<b>Tabla 4.2.2.1</b> Productos obtenidos para los diferentes sustratos cuantificados y determinados por CG-Masas.	77
<b>Grafica 4.2.2.1</b> Efecto de sustituyente en posición “ <i>para</i> ” en el porcentaje de conversión.	78
<b>Tabla 6.4.1.1</b> Cantidades de sustratos utilizados para reacción de Heck-Mizoroki entre yodobenceno y estireno.	88

## **Resumen**

## Resumen

Se realizó la síntesis de los compuestos diméricos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$  (**3**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]_2$  (**4**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F}))]_2$  (**5**) y  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]_2$  (**6**) a través de reacciones de metátesis entre el compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$  (**1**) y los compuestos  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$  donde  $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$  y  $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ . Las especies así obtenidas fueron caracterizadas por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>, RMN de <sup>1</sup>H y RMN de <sup>19</sup>F (compuestos **2**, **3**, **4** y **5**) y para el caso del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]_2$  (**5**) adicionalmente por difracción de rayos-X de monocristal.

De manera complementaria, se evaluó la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en reacciones de Heck-Mizoroki entre yodobenceno y estireno con la finalidad de evaluar el efecto de los ligantes bencentiolatos en el proceso catalítico, llevándose a cabo un estudio más detallado de la actividad catalítica con el compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**), que resultó ser el más activo de la serie en este proceso catalítico con diferentes bases y diferentes bromobenzenos *para*-sustituídos.

# **CAPITULO 1**

## **Introducción**

## 1.1 Introducción

Los paladaciclos son una clase de compuestos organopaladio muy popular y que como consecuencia han sido ampliamente estudiados. Esto debido en gran parte a que se ha observado que estos compuestos son intermediarios importantes en síntesis orgánica, además de poseer propiedades físicas únicas, entre las que destacan su estabilidad al aire y aún más su alta estabilidad térmica, hecho que los hace compuestos ideales para su aplicación como precursores catalíticos. Debido al desarrollo de los paladaciclos, estos han llegado a ser protagonistas importantes en el desarrollo que la catálisis homogénea ha experimentado en años recientes, habiendo contribuido de manera notable al desarrollo de métodos eficientes para reacciones de acoplamiento C-C.

Debido a la facilidad con la que estos compuestos son sintetizados, es posible modular sus propiedades electrónicas y estéricas con sólo cambiar el tamaño del anillo del metalaciclo ó los sustituyentes en el átomo donador. Esta versatilidad les confiere un mayor potencial de aplicación comparados con otro tipo de compuestos cuyas síntesis resultan complicadas.

Hoy en día, los paladaciclos encuentran gran aplicación en síntesis orgánica (industria farmacéutica, agroquímica, en producción de saborizantes, etc.), síntesis de semiconductores, así como en la obtención de nuevos materiales (en cristales líquidos), en química bioorganometálica, y más recientemente, estas especies han tenido un renacimiento como resultado de su cada vez más impresionante aplicación en catálisis homogénea mediada por compuestos organometálicos<sup>[1]</sup>. Siendo por ejemplo muy importante en la última década los catalizadores a base de paladio que son empleados de manera profusa en reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo, convirtiéndose en una herramienta poderosa en síntesis orgánica<sup>[3]</sup>.

Además de todas estas aplicaciones, el éxito que el *cis*-platín [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ha tenido como agente anticancerígeno, ha incitado a investigar complejos alternativos que contengan metales como potenciales candidatos a fármacos<sup>[2]</sup>. Complejos organometálicos y complejos metálicos de transición, incluyendo a los paladacilos que actualmente son atractivos como potenciales agentes anticancerígenos.

Por todo lo anterior la investigación actual que involucra paladacilos para su potencial aplicación en catálisis, busca innovar en el diseño de nuevos catalizadores, los cuales brinden una mayor selectividad y mejores rendimientos como consecuencia de una mayor estabilidad del catalizador.

## 1.2 Objetivos

- Explorar la reactividad del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$  (**1**) frente a los compuestos tiolatos  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$  donde  $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$  y  $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$  en reacciones de metátesis.
- Evaluar la actividad catalítica de los compuestos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SR})]_2$  en reacciones de acoplamiento C-C. De manera particular en la reacción de Heck-Mizoroki.
- Establecer tendencias de reactividad en base al sustituyente SR presente en el precursor catalítico empleado, la base y los sustituyentes en posición *para* del halobenceno.

## 1.3 Hipótesis

- Los compuestos del tipo  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SR})]_2$ , presentaran actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C Heck-Mizoroki; sirviendo los grupos SR como dosificadores de densidad electrónica hacia el metal y por lo tanto siendo decisivos en la reactividad del compuesto.

## **A futuro.**

Una vez conocida la tendencia de la actividad catalítica de los compuestos de Pd(II) de fórmula general  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Ar}_F)_2]$  se puede innovar en el diseño de nuevos precursores catalíticos, considerando que la actividad catalítica de este tipo de paladaciclos puenteados por tiolatos fluorados puede ser modificada con la variación de densidad electrónica (electronegatividad) de los tiolatos fluorados. Así, entonces una vez establecida la tendencia general de estos compuestos podríamos sintetizar precursores catalíticos selectivos, obteniendo así, un producto deseado con el mayor rendimiento y que es en general una meta que se busca en la síntesis a nivel industrial.

Por otro lado, dada la actividad mostrada por esta serie de compuestos en la reacción de Heck-Mizoroki, los complejos sintetizados también pueden ser empleados en otras reacciones de acoplamiento cruzado C-C, C-S y C-N de potencial relevancia industrial.

## **CAPÍTULO 2**

### **Antecedentes**

## 2 Antecedentes

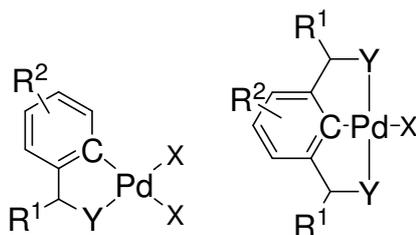
### 2.1 Paladaciclos

Los compuestos de organopaladio presentan una de las químicas más ricas y variadas en química organometálica, hecho que los hace ser de los compuestos más disponibles debido a la facilidad con que son preparados. El fácil intercambio redox entre sus estados de oxidación estables Pd(II)/Pd(0) es probablemente la característica más importante, responsable de la riqueza química de los compuestos de paladio. Además, su compatibilidad con la mayoría de grupos funcionales orgánicos también lo diferencia de muchos otros complejos metálicos de transición. En general los compuestos organopaladio contienen un enlace intramolecular metal-carbono estabilizado por un átomo donador, siendo los paladaciclos ó compuestos ciclopaladados, una de las clases más populares de derivados de organopaladio<sup>[4]</sup>.

Desde su descubrimiento a mediados de la década de los años 1960's, los paladaciclos han sido un tema interesante de investigación, identificados primero como intermediarios importantes frecuentemente encontrados en muchas reacciones promovidas por paladio<sup>[6]</sup>, síntesis orgánica y más recientemente debido a sus propiedades físicas únicas<sup>[5]</sup>.

Así, en años recientes el estudio de la síntesis y aspectos estructurales de los paladaciclos; así como, sus aplicaciones como auxiliares quirales, como agentes mesogénicos y fotoluminiscentes, y sus aplicaciones biológicas se ha incrementado de manera considerable. Además, el conocimiento y aplicabilidad de paladaciclos como precursores catalíticos también ha sido motivo de un sin número de estudios en los últimos años.

Así, en general un paladaciclo (Esquema 2.1.1) puede ser definido como un compuesto de paladio, el cual contiene un enlace paladio-carbono intramolecular estabilizado por uno ó dos átomos neutros (Y), donde el fragmento orgánico actúa como un ligante aniónico donador de cuatro electrones (CY) ó como un ligante aniónico donador de seis electrones<sup>[5]</sup> (YCY).



Y = NR<sub>2</sub>, NR, PR<sub>2</sub>, AsR<sub>2</sub>, SR, SeR, etc.

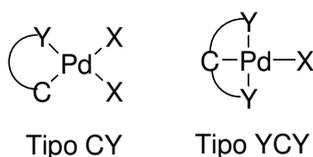
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = alquil, aril, etc.

X = Cl, Br, I, OTf, OAc, disolvente, etc.

**Esquema 2.1.1** Definición de paladaciclo de acuerdo al número de átomos donadores.

### 2.1.1 Tipos de paladaciclos.

Los paladaciclos se pueden clasificar en dos grandes grupos: donadores aniónicos de cuatro electrones ó donadores de seis electrones, a los cuales en adelante abreviaremos como CY y YCY respectivamente (Esquema 2.1.1.1).



#### Esquema 2.1.1.1 Tipos de paladaciclos

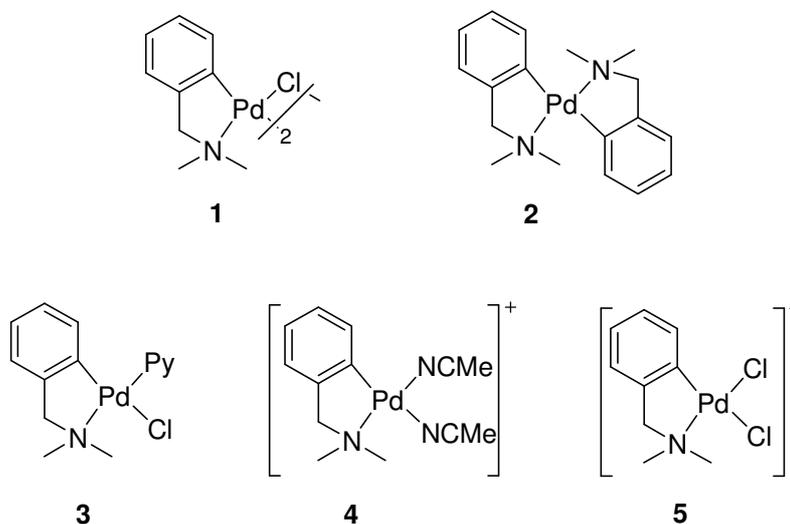
Los paladaciclos usualmente son dímeros puenteados por halógenos o acetato, se presentan como dos isómeros geométricos (conformaciones *cisoide* y *transoide*, esquema 2.1.1.2) <sup>[7]</sup>.



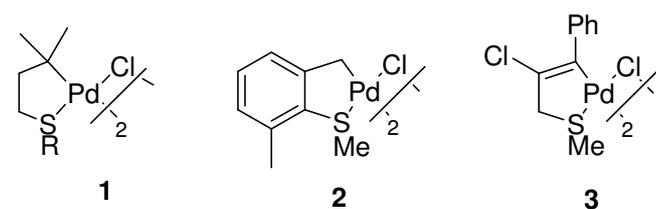
**Esquema 2.1.1.2** Paladaciclos, isómeros geométricos del tipo CY puenteados por halógenos o acetato (X = Cl, Br, I, OAc, etc.).

Los paladaciclos CY pueden ser dímeros neutros (**1**), bis-ciclopaladatos (**2**), ó monoméricos (**3**), catiónicos (**4**), ó aniónicos (**5**) dependiendo de la naturaleza de los otros ligantes X (Esquema 2.1.1.3).

La posición del enlace C-H a ser activado con respecto al átomo donador Y, así como la hibridación del átomo de carbono en el enlace C-H ha ser metalado, indudablemente afectan el proceso de metalación debido a la energía considerablemente diferente involucrada en la activación de enlaces aromáticos y alifáticos C-H. Sin embargo, este factor no es crucial en el proceso, ya que existen muchos otros factores determinantes en el proceso de metalación<sup>[5]</sup>. Así el carbono metalado es usualmente un carbono aromático  $sp^2$  y menos comúnmente un carbono  $sp^3$  (alifático ó bencílico) o un carbono  $sp^2$  vinílico (Esquema 2.1.1.4)<sup>[7]</sup>. Mientras que el átomo donador puede provenir de grupos funcionales diversos, como: azobencenos, aminas, iminas, oximas, fosfinas, tioeteres, oxazolinas, tiocetonas, amidas, arsénico conteniendo diferentes ligantes, diferentes heterociclos incluyendo carbenos heterocíclicos NHC, selenoeteres, etc.<sup>[5]</sup>

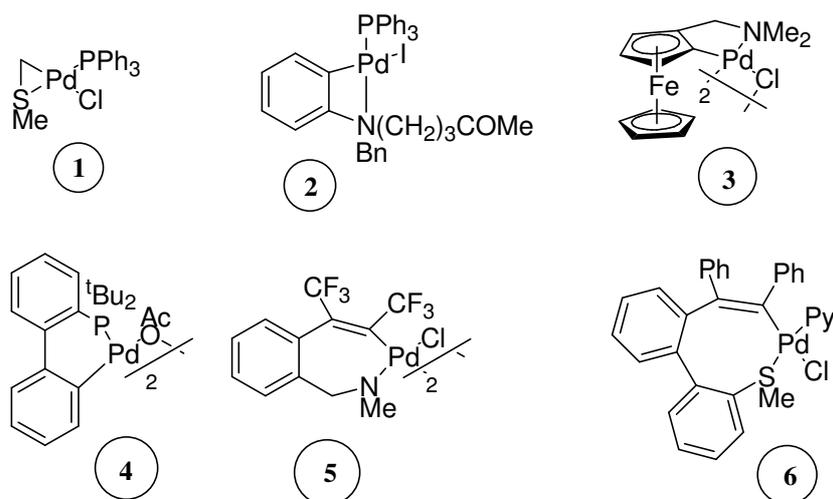


**Esquema 2.1.1.3** Paladaciclos de tipo CY neutros dímeros (**1**), bis-ciclopaladio (**2**), o monoméricos (**3**), catiónicos (**4**), o aniónicos (**5**).



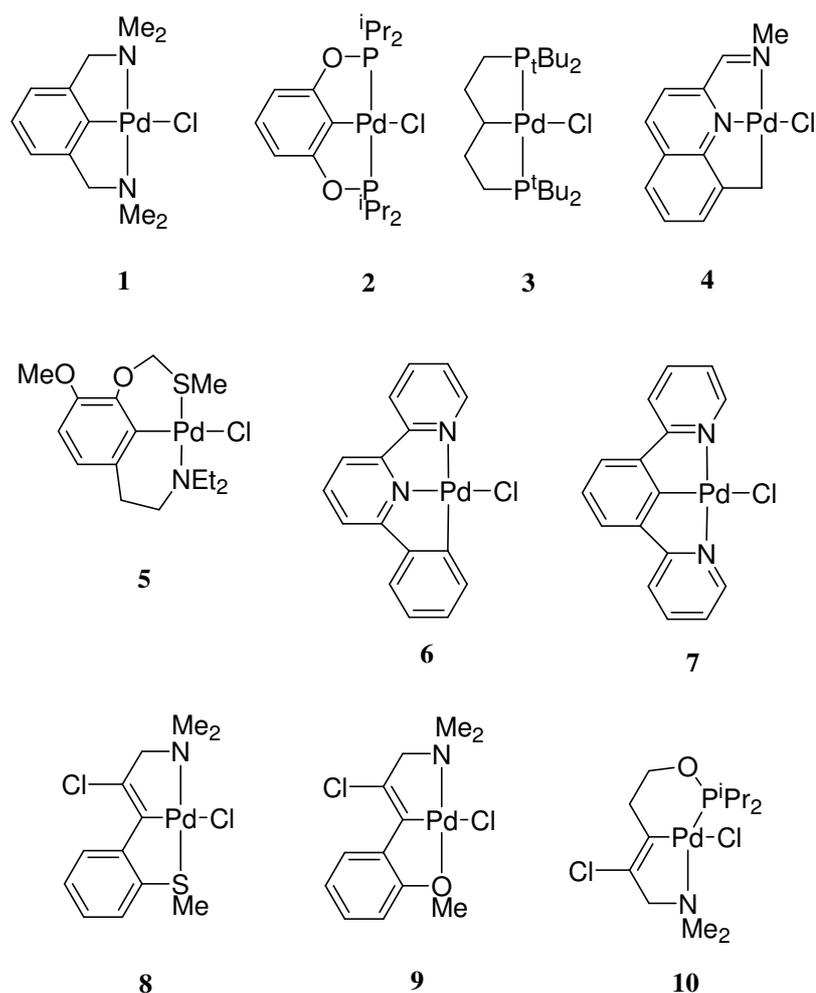
**Esquema 2.1.1.4** Tipos de carbono metalados; usualmente presentes en paladaciclos del tipo CY. Carbono metalado:  $sp^3$  (**1 y 2**),  $sp^2$  (**3**).

Los paladaciclos más comunes son derivados de aminas terciarias e iminas, que por lo general forman anillos de cinco ó seis miembros. En general los paladaciclos que forman anillos de tres y cuatro miembros no son estables, aunque existen algunos compuestos de este tipo que han podido ser aislados y caracterizados<sup>[7]</sup> (Esquema 2.1.1.5).



**Esquema 2.1.1.5** Ejemplo de paladaciclos que contienen anillos con tres (**1**), cuatro (**2**), cinco (**3**), seis (**4**), siete (**5**) y ocho (**6**) miembros.

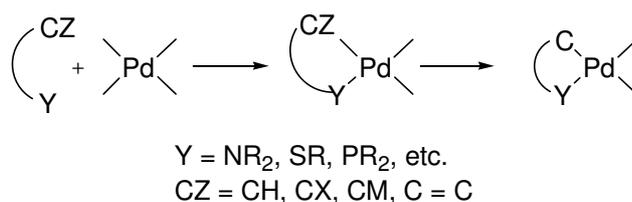
Los paladaciclos YCY, comúnmente denominados compuestos tipo pinza son usualmente simétricos presentando dos anillos de cinco miembros iguales, y menos comúnmente anillos de seis miembros o asimétricos<sup>[7]</sup> (combinación de anillos de cinco y seis miembros) (Esquema 2.1.1.6).



**Esquema 2.1.1.6** Paladaciclos tipo pinza: simétricos NCN (**1** y **7**) y PCP (**2** y **3**); no simétricos NNC (**4** y **6**), NCO (**9**), mezcla de SCN (**5** y **8**) y NCP (**10**), los cuales contienen diferentes tipos de carbonos metalados ( $sp^3$  y  $sp^2$ ) y anillos de diferentes números de miembros (cinco y seis).

### 2.1.2 Métodos de preparación.

Existen diversos métodos para la preparación de paladaciclos (activación C-H, adición oxidativa, transmetalación ó adición nucleofílica sobre un enlace insaturado), a través de los cuales se forma frecuentemente un anillo de cinco ó seis miembros como resultado de la formación de un enlace Pd-C estable, asistido por la coordinación de un átomo donador vía su par electrónico libre<sup>[7]</sup> (Esquema 2.1.2.1).

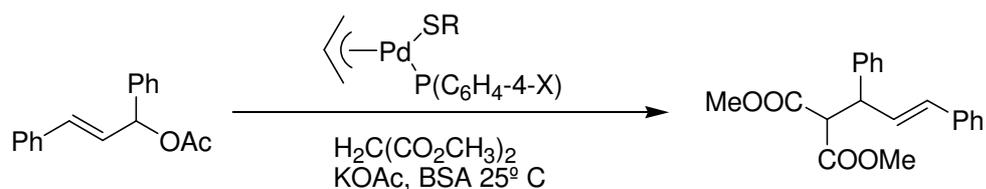


### Esquema 2.1.2.1 Método general para la generación de paladaciclos.

Se ha encontrado que las bencilaminas son compuestos que al hacerse reaccionar con compuestos de Pd(II) dan lugar a la formación de dímeros vía ciclometalación. En general los productos son dímeros ciclopaladados de fórmula general  $[Pd(L)(\mu-X)]_2$ , donde X = halogenuro ó  $^-OAc$ , L = bencilaminas<sup>[8]</sup>. A pesar de que se conocen ejemplos con bencilaminas primarias, el método funciona de manera eficiente y en altos rendimientos con bencilaminas terciarias. La formación del enlace  $\sigma$  C-M también ocurre de la reacción de compuestos de Pd(II) y Bases de Schiff.

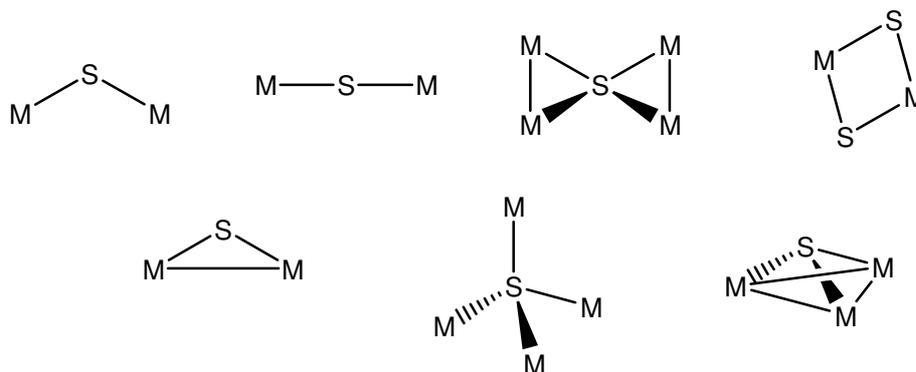
## 2. 2 Ligantes bencentiolato fluorados.

Los ligantes bencentiolato fluorados son de los compuestos azufrados más empleados, ya que se tiene la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas y estéricas con sólo cambiar el número de sustituyentes y la posición (átomos de flúor) de estos en el anillo aromático, esta propiedad le confiere a estos compuestos una ventaja sobre algunos otros ligantes, además de ser estables en condiciones atmosféricas. Debido a estas características, estos ligantes han sido empleados para la modulación fina de propiedades electrónicas en catálisis y química supramolecular. Un claro ejemplo de estos compuestos son los complejos del tipo  $[(\eta^3-C_3H_5)Pd(\mu-SR)]_2/PR_3$ , donde  $^-SR = ^-SC_6F_4-4-H, ^-SC_6F_5, ^-SC_6H_4-4-F, ^-SC_6H_4-3-F, ^-SC_6H_4-2-F$  y  $PR_3 = P(SC_6H_4-4-X)_3$  (X = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, F, Cl) que son sistemas eficientes en reacciones de alquilación alílica de (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos (Esquema 2.2.1)<sup>[15]</sup>.



**Esquema 2.2.1** Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos mediante catalizadores de paladio.

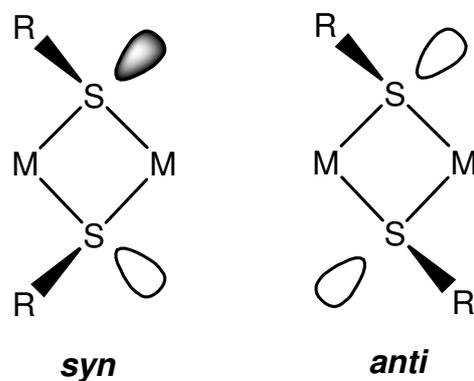
Existe un sin número de compuestos organometálicos, orgánicos, de interés biológico, etc., en los que el átomo de azufre actúa como ligante puente, siendo muy común que en presencia de éste se formen complejos insolubles (polímeros)<sup>[9]</sup>, debido a la tendencia general de los grupos  $\text{SH}$  y  $\text{SR}$  a formar puentes  $\mu_2$ <sup>[10]</sup> (Esquema 2.2.2).



**Esquema 2.2.2** Variedad estructural de especies con puentes  $\mu$ -azufre.

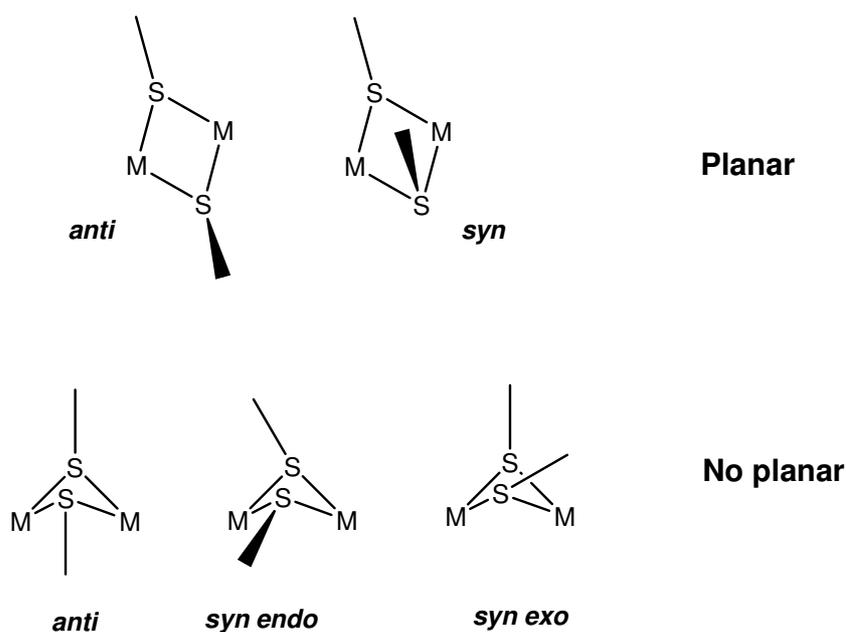
Los compuestos dinucleares puenteados por azufre se pueden obtener en configuración *syn* ó *anti* (Esquema 2.2.3). Este fenómeno es debido al proceso conocido como inversión de azufre<sup>[11]</sup>, en donde el par de electrones libres del azufre se invierte en el enlace  $\text{M}-(\mu\text{-SR})\text{-M}$ ; esto puede ocurrir a través de un mecanismo disociativo, en donde un enlace dativo entre el azufre hibridizado  $sp^3$  y un átomo

metálico se rompe, entonces ocurre la rotación del enlace metal-azufre remanente y posteriormente la regeneración del enlace M-S con un par diferente de electrones.



**Esquema 2.2.3** Representación general de estructuras *syn* /*anti* para compuestos dinucleares.

Estudios recientes<sup>[32]</sup> muestran que la tendencia general se dirige hacia una estructura planar en los anillos de los puentes, como podría esperarse de la consideración de interacciones *intra* anillo 1,3- no enlazados y la deformación del ángulo de enlace entre el metal y el ligante. Se ha sugerido<sup>[12]</sup> que los puentes  $M(\mu-SR)_2M$  pueden doblarse intrínsecamente, adoptando una estructura de “mariposa” en ausencia de impedimento estérico u otros efectos. Las interacciones M-M también pueden provocar que se doble este puente cuando se presentan distribuciones asimétricas voluminosas en el puente ó en los ligantes terminales. Una orientación *anti* en los sustituyentes del tiolato normalmente permite la planaridad, considerando que los isómeros *syn* pueden doblarse ligeramente como resultado del efecto estérico de los ligantes puenteando (Esquema 2.2.4).



**Esquema 2.2.4** Configuraciones geométricas de los tiolato puente.

La marcada tendencia de los ligantes tiolato a formar puentes entre dos metales da lugar a compuestos dinucleares, trinucleares e incluso compuestos poliméricos insolubles. La especie formada dependerá del metal y de los otros ligantes unidos a éste; así como, del sustituyente R del ligante tiolato, de tal manera que la formación de polímeros se verá favorecida con la presencia de ligantes débilmente enlazados al metal ó por sustituyentes alquílicos con poco impedimento estérico ó arilos muy básicos presentes en el azufre. La tendencia de los metales del grupo 10, a formar estructuras poliméricas es la siguiente: Pt<Pd<Ni<sup>[13]</sup>.

### 2.3 Catálisis.

Un catalizador es una especie que acelera una reacción termodinámicamente posible a través de una ruta alternativa de baja energía. Si existen otras rutas alternativas el catalizador puede mejorar la selectividad del producto, acelerando sólo una de las secuencias de la reacción que se encuentran en posible competencia <sup>[14]</sup>.

En general los catalizadores son clasificados como homogéneos ó heterogéneos. Los catalizadores homogéneos son solubles en el medio de reacción y los heterogéneos son insolubles. Ambos tipos tienen ventajas y desventajas. Los catalizadores heterogéneos se separan con facilidad de los productos de reacción, pero generalmente requieren para su mejor funcionamiento de temperaturas y presiones más altas, razón por la cual generalmente se obtiene una mezcla de productos; es decir, se tiene una selectividad baja.

En contraste los catalizadores homogéneos deben separarse del producto, pero funcionan a temperaturas y presiones bajas y en general su selectividad es bastante buena.

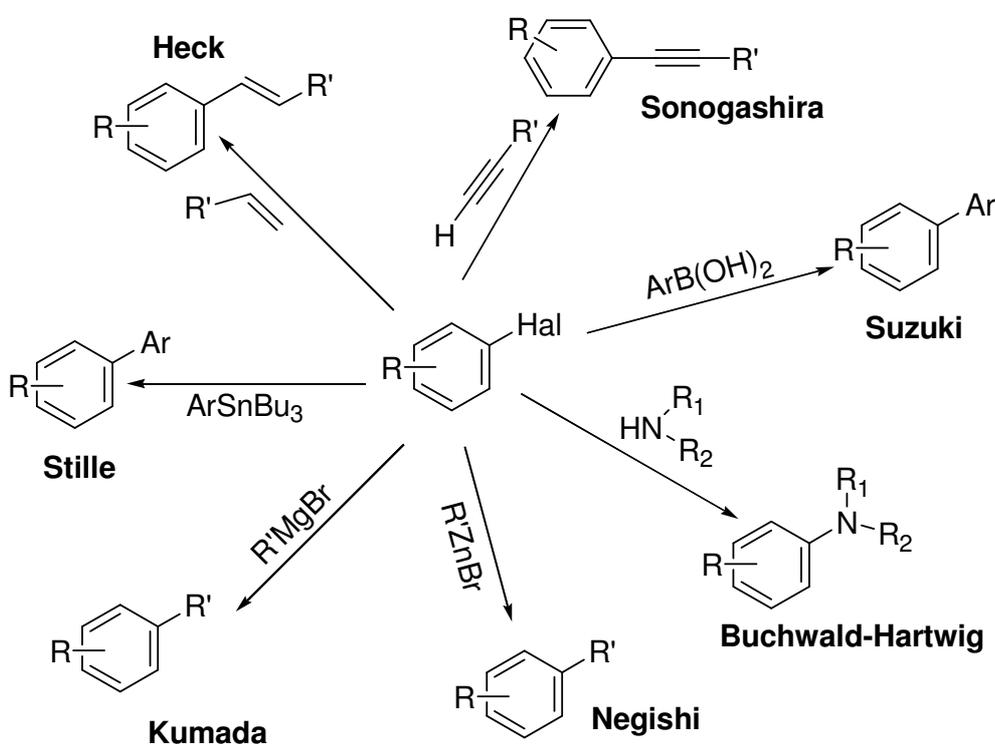
Una de las ventajas más importantes que tienen los catalizadores homogéneos, es la baja reducción de su actividad en comparación con el desgaste que llegan a sufrir los catalizadores heterogéneos, razón por la cual en catálisis heterogénea se requiere de un proceso para eliminar las impurezas generadas del desgaste de los catalizadores utilizados; además de ello, se requiere del empleo de diversas técnicas para regenerar el catalizador, cuando esto es posible.

Sin embargo la catálisis heterogénea presenta algunas desventajas notables frente a la catálisis en fase homogénea, siendo una de las más significantes los altos costos debidos a la dificultad de regeneración del catalizador; además del alto costo para separar al catalizador del medio de reacción. Estos factores son decisivos para la elección del catalizador más adecuado. Es debido a estas razones que se busca innovar en el diseño de nuevos catalizadores los cuales brinden una mayor selectividad, mayor conversión, mayor facilidad de separación del producto y una de

las características principales para este tipo de compuestos, es una mayor estabilidad del catalizador.

Así, en los últimos años ha tenido un gran impulso el empleo de catalizadores basados en metales de transición para su aplicación en catálisis homogénea, ya que empleo permite llevar a cabo transformaciones en condiciones suaves con una alta selectividad y con buenos rendimientos. Dentro de las transformaciones más importantes para las cuales han sido utilizados estas especies encontramos las reacciones de acoplamiento C-C tales como: Heck-Mizoroki<sup>[21,22]</sup>, Sonogashira<sup>[17]</sup>, Suzuki-Miyaura<sup>[18]</sup>, Negishi<sup>[17]</sup>, Kumada<sup>[17]</sup>, Stille<sup>[17]</sup>.

Las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo son pasos clave en muchas síntesis de compuestos orgánicos de potencial relevancia a nivel industrial. Varias reacciones de acoplamiento son mediadas por catalizadores a base de paladio<sup>[16]</sup> (Esquema 2.3.1).

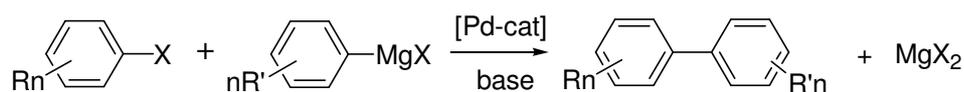


**Esquema 2.3.1** Principales reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos de paladio.

### 2.3.1 Reacciones de acoplamiento C-C.

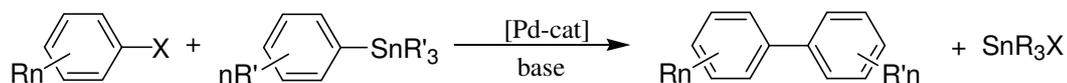
Las reacciones de acoplamiento  $C_{\text{Arilo}}-C_{\text{Arilo}}$  han emergido recientemente como metodologías importantes en la preparación de algunas moléculas orgánicas complejas, tales como, compuestos con actividad farmacológica. Dentro de estas reacciones las más utilizadas son la reacción de Heck-Mizoroki, Suzuki-Miyaura, Sonogashira y Stille; dentro de las cuales destacan la reacción de Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura.

La reacción de Kumada consiste básicamente en hacer reaccionar un halogenuro de arilo con un reactivo de Grignard, la reacción ocurre en presencia de una base y es catalizada por compuestos de paladio (Esquema 2.3.1.1)<sup>[17]</sup>.



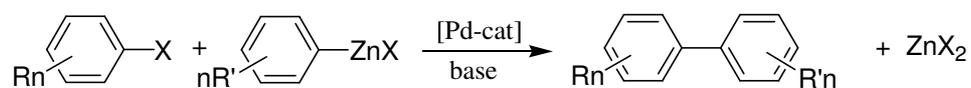
**Esquema 2.3.1.1** Reacción de acoplamiento de Kumada.

La reacción de Stille consiste en general en el acoplamiento de un halogenuro de arilo y un compuesto de estaño (Esquema 2.3.1.2)<sup>[17]</sup>.



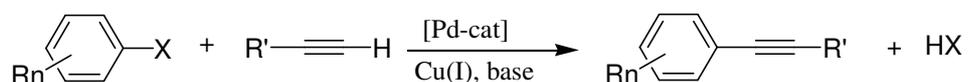
**Esquema 2.3.1.2** Reacción de acoplamiento de Stille.

La reacción de Negishi consiste en el acoplamiento de halogenuros de arilo con reactivo organozinc, la reacción se lleva a cabo en presencia de catalizador de paladio y una base (Esquema 2.3.1.3)<sup>[17]</sup>.



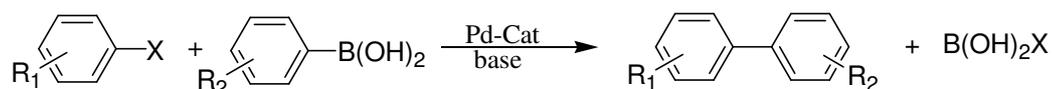
**Esquema 2.3.1.3** Reacción de acoplamiento de Negishi.

La reacción de Sonogashira consiste en el acoplamiento  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{alquino/arilo}}$  entre un halogenuro de arilo y un compuesto derivado de acetileno (Esquema 2.3.1.4)<sup>[17]</sup>.



**Esquema 2.3.1.4** Reacción de acoplamiento de Sonogashira.

La reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre halogenuros de arilo y compuestos organoboranos, es mediada por una variedad de precursores catalíticos de paladio (Esquema 2.3.1.5). La reacción de Suzuki-Miyaura es un método muy eficaz para la formación de compuestos biarílicos<sup>[18]</sup>.

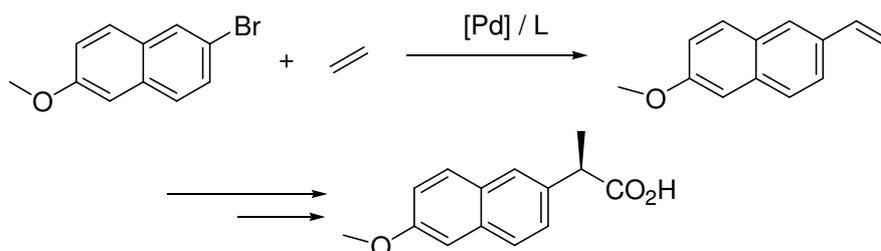


**Esquema 2.3.1.5** Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

### 2.3.2 Reacción de Heck-Mizoroki.

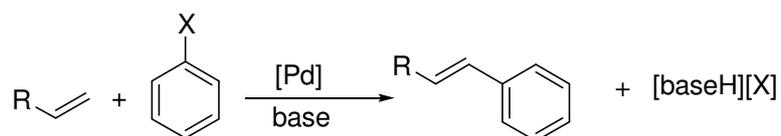
El uso de paladacilos como precursores catalíticos es relativamente reciente, la primer aplicación fue reportada a mediados de la década de los años 1980's con la hidrogenación de enlaces C=C con un ciclopaladato derivado de la trifenilfosfina<sup>[19]</sup>, seguido por el uso de paladacilos derivados de azobenceno, hidrazobencenos, o N,N-dimetilbencilamina en la reducción selectiva de compuestos nitro-aromáticos, nitro-alquenos, nitrilos, alquinos, alquenos, y compuestos carbonílicos aromáticos<sup>[20]</sup>.

Debido al enorme potencial sintético para la generación de enlaces carbono-carbono y la tolerancia hacia una gran variedad de grupos funcionales, la reacción de Mizoroki-Heck<sup>[21,22]</sup> ha recibido una atención particular en la década pasada. Razón por la cual la reacción de Heck-Mizoroki hoy en día se ha convertido en una reacción fundamental en síntesis orgánica. Un claro ejemplo de la importancia de la reacción de Heck-Mizoroki, la encontramos en la síntesis del Naproxeno®. Para sintetizar este se hace reaccionar 2-bromo-6-metoxi naftaleno con etileno en presencia de un catalizador a base de paladio; obteniéndose como producto el 2-metoxi-6-vinil naftaleno, el cual es sometido a una reacción de hidrocarboxilación catalizada por paladio, obteniéndose así el Naproxeno®<sup>[23]</sup> (Esquema 2.3.2.1).



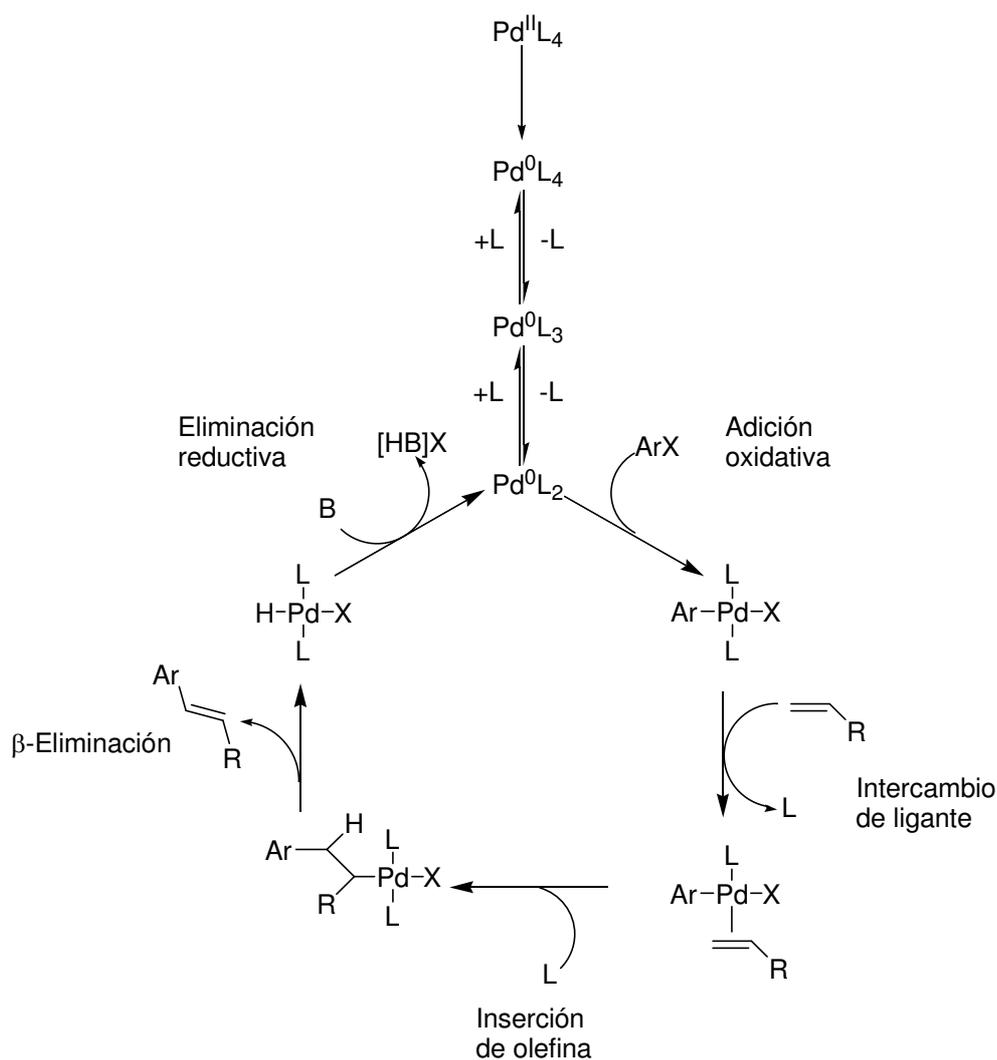
**Esquema 2.3.2.1** Síntesis de naproxeno®.

En general la reacción de Heck-Mizoroki consiste en el acoplamiento de una  $\alpha$ -olefina con un halobenceno. La arilación de dobles enlaces C=C (Reacción de Heck-Mizoroki)<sup>[1]</sup> es mediada por una variedad de precursores catalíticos de Pd(II) y Pd(0) (Esquema 2.3.2.2).



**Esquema 2.3.2.2** Esquema general de la reacción de acoplamiento tipo Heck-Mizoroki.

El ciclo catalítico general descrito para la reacción de Heck-Mizoroki en la mayoría de los textos de química orgánica involucra un postulado molecular donde las especies intermediarias, en el ciclo catalítico se encuentran en estados de oxidación de Pd(0) y Pd(II). Usualmente se utiliza un precatalizador de Pd(II), y se propone que este precatalizador es reducido a Pd(0) *in situ*, permitiendo entonces la adición oxidativa del halogenuro de arilo formando un intermediario de Pd(II) como se muestra en el esquema 2.3.2.3. Al complejo de Pd(II) puede enlazarse la olefina, insertándose en el enlace Pd-arilo, generando un nuevo enlace carbono-carbono. La  $\beta$ -eliminación da como resultado los productos de acoplamiento C-C, generando una especie  $\text{L}_2\text{PdHX}$ . En general ha sido propuesto que la base remueve el fragmento HX de esta especie generando el intermediario  $\text{L}_2\text{Pd}(0)$ , aunque se ha sugerido que el equilibrio entre  $\text{XPdH}$  y Pd es rápido y puede no necesitar de la base<sup>[25]</sup>.



**Esquema 2.3.2.3** Ciclo catalítico aceptado de la reacción de Heck- Mizoroki involucrando especies Pd(II)/Pd(0).

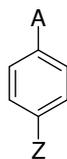
Alternativamente, Amatore y Jutand han obtenido recientemente evidencia experimental importante que demuestra la existencia de un ciclo catalítico en el cual intervienen especies ani3nicas<sup>[26]</sup>. De igual forma, Jensen y Morales-Morales<sup>[27]</sup> han propuesto un mecanismo de reacci3n alternativo que involucra especies de Pd(II) y Pd(IV).

### 2.3.3 Parámetro de Hammett.

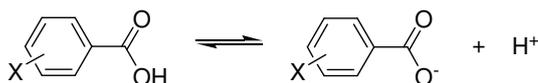
En 1935, Hammett postuló que el efecto de sustituyentes en la ionización de ácidos benzoicos podría usarse como un modelo para estimar los efectos electrónicos de dichos sustituyentes en otros sistemas de reacción similares. Este hecho ha resultado ser una contribución enorme para elucidar mecanismos de reacción orgánicos y bioquímicos. Los valores de parámetro de Hammett  $\sigma_m$  y  $\sigma_p$  reflejan la magnitud a que los sustituyentes en posición *meta* y *orto* de un anillo fenílico interactúan con el sitio de reacción a través de una combinación de efectos por resonancia y efectos inductivos<sup>[28]</sup>.

Posterior a la primera descripción del parámetro de Hammett como una medida del efecto del sustituyente en el  $pK_a$  del ácido benzoico sustituido en disolución acuosa, el parámetro de Hammett ( $\sigma_x$ ) ha sido correlacionado a muchas reacciones químicas y equilibrios en química orgánica. En esencia, el parámetro de Hammett es un descriptor cuantificado de la habilidad de un grupo funcional a afectar la distribución de la densidad electrónica de un grupo arilo. Un grupo funcional que es electroattractor representa un parámetro de Hammett positivo y un grupo que es electrodonador un parámetro negativo<sup>[29]</sup>.

En general el parámetro de Hammett ó efecto de sustituyente ( $\sigma_x$ ) cuantifica los efectos electrónicos en una reacción química y equilibrios iónicos a través de la determinación del efecto del grupo Z en la reactividad del grupo A<sup>[14]</sup> (Esquema 2.3.3.1).  $\sigma_x$  es determinado en base a la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico.



Efecto del sustituyente Z sobre A



Equilibrio ácido/base del ácido benzoico sustituido

### Esquema 2.3.3.1 Efecto electrónico del parámetro de Hammett.

Los valores de  $\sigma_x$  fueron definidos por Hammett a partir de las constantes de ionización del ácido benzoico como sigue:

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

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 sustituido en las posiciones *meta* o *para* <sup>[30]</sup>. En la tabla 2.3.3.1 se muestran algunos valores del parámetro de Hammett.

**Tabla 2.3.3.1** Valores de parámetro de Hammett<sup>[29]</sup>.

Sustituyente	Valor de $\sigma$
-OMe	-0,27
-Me	-0,17
-H	0,0
-Cl	0,23
-CHO	0,42
-COMe	0,50

## **CAPÍTULO 3**

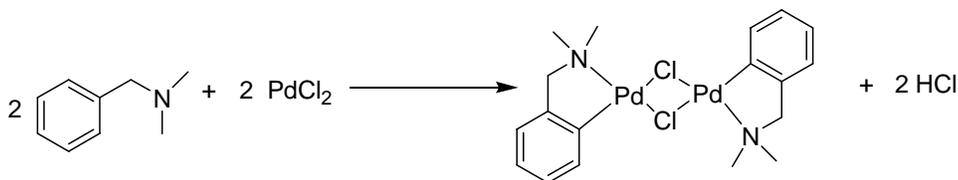
### **Resultados y discusión**

### 3.0 Introducción

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y sus derivados con diferentes bencentiolatos. La obtención de los compuestos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**2**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**) y  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (**6**), fue posible vía reacciones de metátesis entre el compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y las diferentes sales de plomo  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$  donde  $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$  y  $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ .

### 3.1 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**).

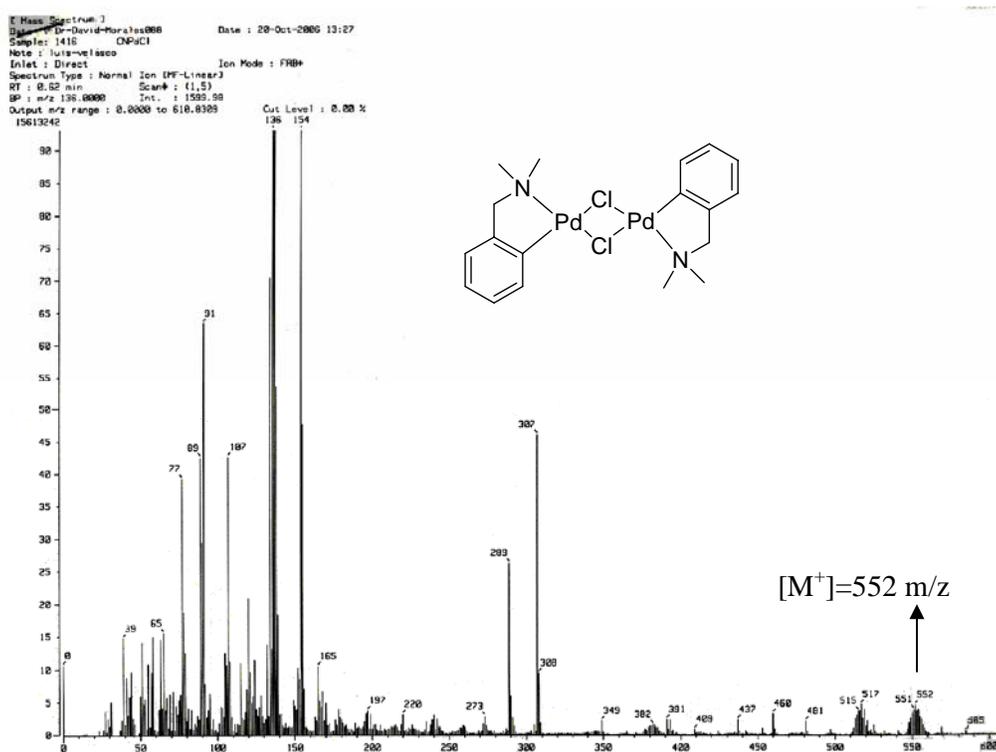
El compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  fue sintetizado a partir de  $\text{PdCl}_2$  y N,N-dimetil bencilamina (Esquema 3.1.1), de acuerdo al método descrito en la literatura<sup>[8]</sup>. El producto es un sólido cristalino de color amarillo-café, obtenido en un rendimiento de 30.34% con respecto al  $\text{PdCl}_2$ .



**Esquema 3.1.1** Síntesis del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**).

### 3.1.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd(dmba)(μ-Cl)]<sub>2</sub> (1).

La figura 3.1.1.1 muestra el espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto dimérico [Pd(dmba)(μ-Cl)]<sub>2</sub> (1). En el espectro se identifican algunos de fragmentos característicos de la molécula, distinguiéndose el ión molecular [M<sup>+</sup>]= 552 m/z. La tabla 3.1.1.1 muestra algunos de los fragmentos característicos de esta molécula.



**Figura 3.1.1.1** Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)(μ-Cl)]<sub>2</sub> (1) obtenido por la técnica de FAB<sup>+</sup>.

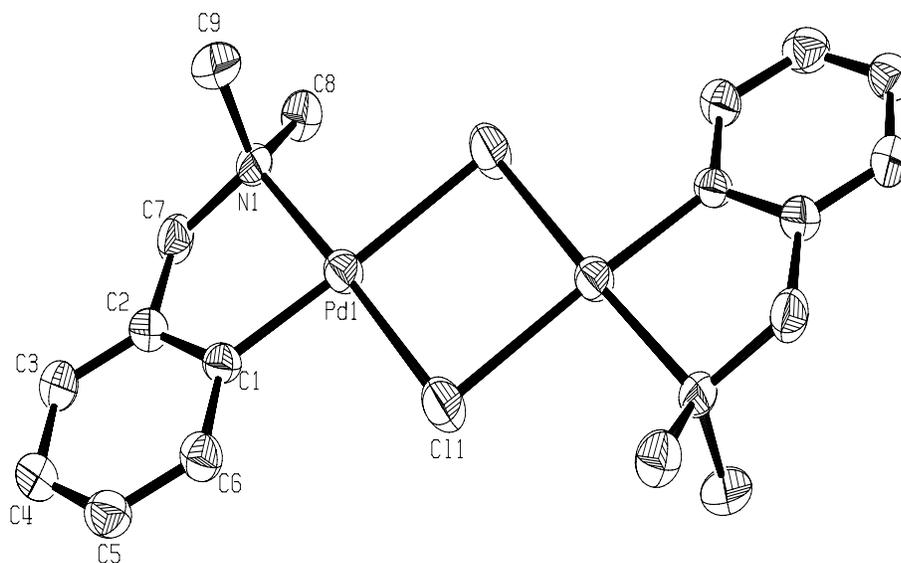
**Tabla 3.1.1.1** Fragmentos característicos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$  (**1**).

<b>Fragmento</b>	<b>Relación masa/carga (m/z)</b>
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2^+$	552
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-Cl})]^+$	517
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]^+$	382
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]^+$	276
$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})]^+$	143
$[\text{Pd}]^+$	107

### 3.1.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**).

En la figura 3.1.2.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el cual se observan las señales características del compuesto a una baja intensidad debido a la baja solubilidad del compuesto, en el observamos un doblete entre 2.7 y 2.67 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, la señal correspondiente al metileno se observa en 4.03 ppm; se observa un multiplete centrado a 7.45 ppm correspondiente al  $\text{H}^5$  del anillo aromático, se observa de 7.48 a 7.52 ppm un multiplete correspondiente al  $\text{H}^4$  y finalmente se tiene un multiplete de 6.9-7 ppm correspondiente a  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^6$ .





**Figura 3.1.3.1** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**).

En la figura 3.1.3.1 podemos observar que la geometría del paladio es cuadrada ligeramente distorsionada, con los dos ligantes ciclometalados en conformación *trans* formando anillos de cinco miembros.

Las longitudes de enlace mostradas en la tabla 3.1.3.1, indican que existe una diferente influencia *trans* ejercida por el átomo de nitrógeno y por el carbono del fenilo.

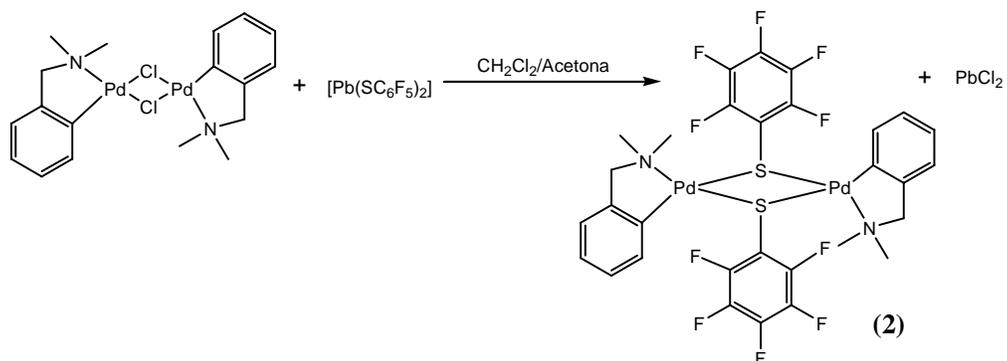
**Tabla 3.1.3.1** Distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (**1**).

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Enlace	Ángulo de enlace [°]
Pd(1)-C(1)	1,959	C(1)-Pd(1)-N(1)	82,61
Pd(1)-N(1)	2,077	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	94,85
Pd(1)-Cl(1)	2,3306	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	177,46
		C(1)-Pd(1)-Cl(1) #1	177,39

Los datos cristalográficos completos de este compuesto se muestran en el apéndice A.

#### 4.2 Síntesis del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (**2**).

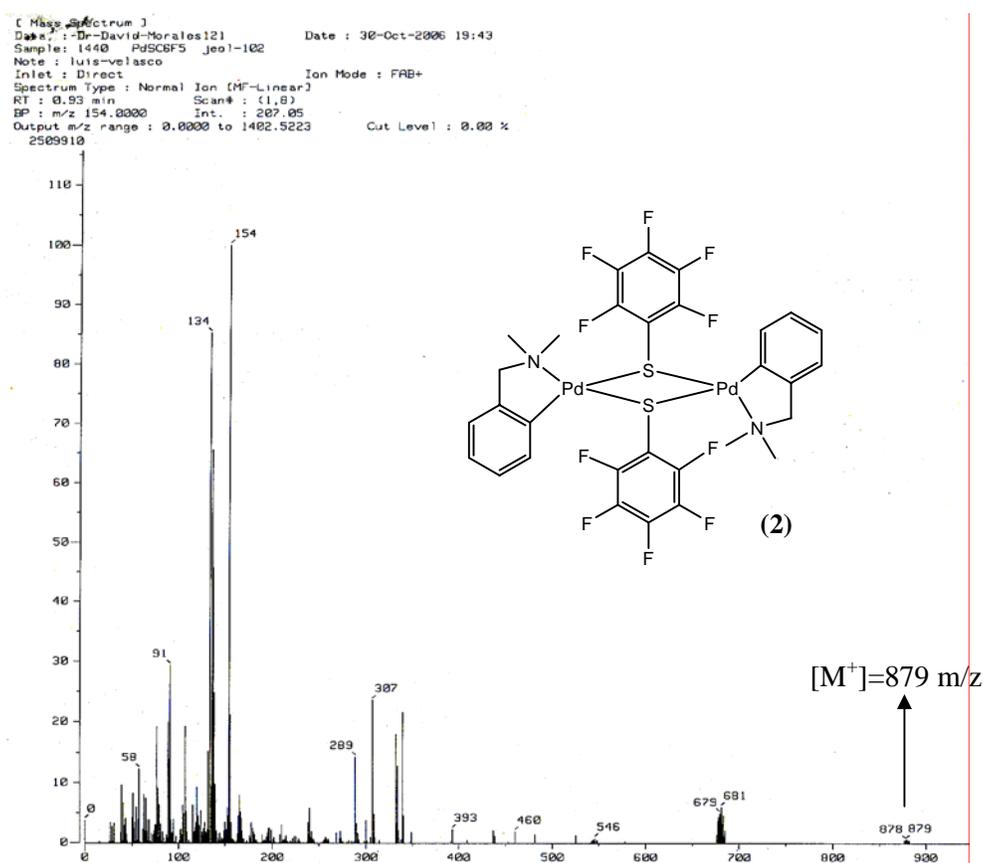
El compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (**2**) se sintetizó a partir de [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> y [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (Esquema 3.2.1). El compuesto (**2**) se obtuvo como un sólido cristalino rojizo, con un rendimiento de 50.19% con respecto al compuesto (**1**).



**Esquema 3.2.1** Síntesis de compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (**2**).

### 3.2.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd(dmba)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (2).

La figura 3.2.1.1 muestra el espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto dimérico [Pd(dmba)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (2). En el espectro se identifican los fragmentos característicos de la molécula (tabla 3.2.1.1), de los cuales se distingue el ión molecular en [M<sup>+</sup>]=879 m/z.



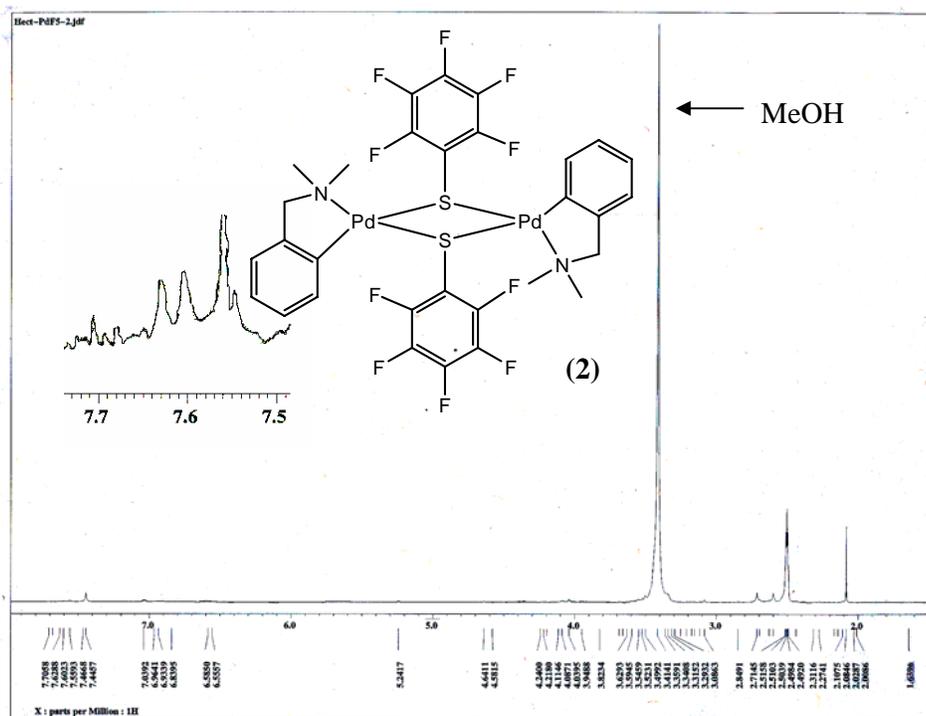
**Figura 3.2.1.1** Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (2) obtenido por la técnica de FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 3.2.1.1** Fragmentos característicos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (2).

Fragmento	Relación masa/carga (m/z)
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2^+$	879
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^+$	680
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^+$	546
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^+$	439
$[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^+$	306
$[\text{Pd}]^+$	107

### 3.2.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (2).

En la figura 3.2.2.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el cual se observan las señales características del compuesto a una baja intensidad debido a la baja solubilidad del compuesto, en el espectro se observa una señal a 2.71 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, la señal correspondiente al metileno se observa en 4.04 ppm; las señales de los protones del anillo aromático de la amina se encuentran entre 7.04-7.6 ppm como un multiplete. Se observa además la señal del disolvente deuterado (DMSO- $d_6$ ) a 2.5 ppm.

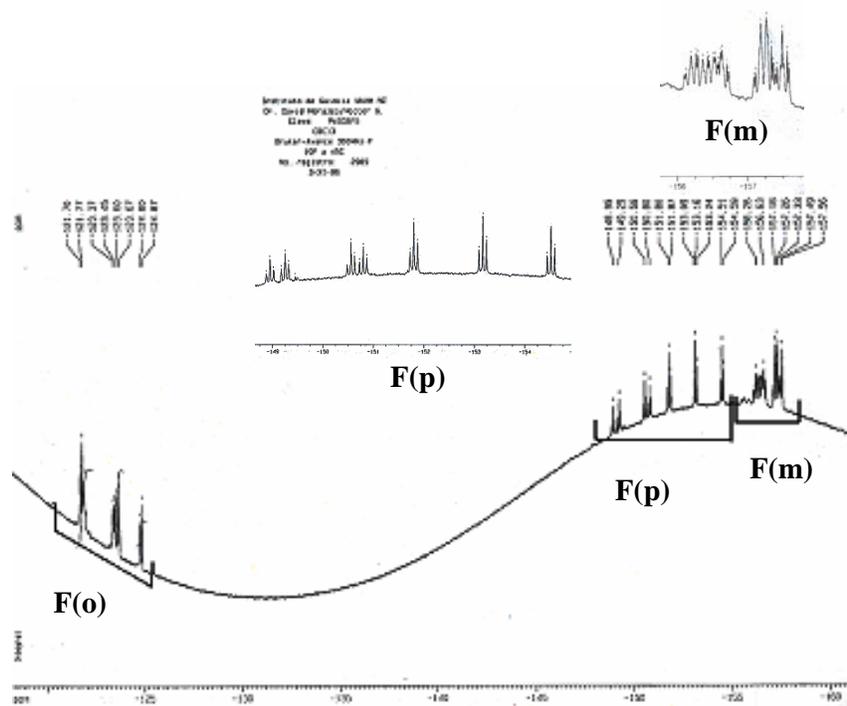


**Figura 3.2.2.1** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6/\text{CDCl}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$ , 300 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (2).

### 3.2.3 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

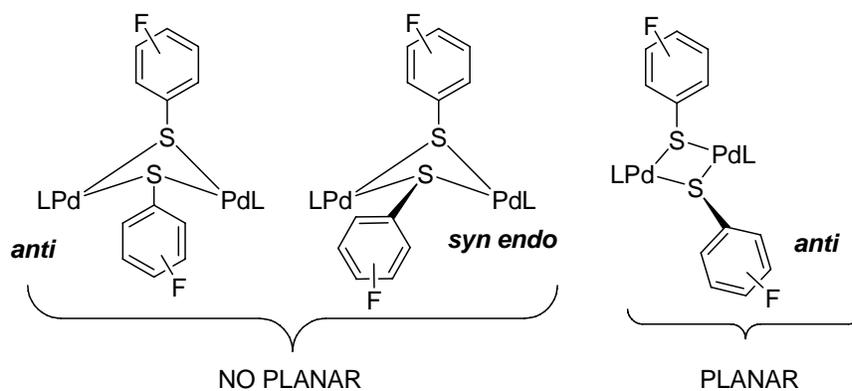
En la figura 3.2.3.1 se observa el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  a  $45^\circ\text{C}$ , correspondiente al compuesto (2), en este se observan varias señales entre las cuales podemos distinguir las señales correspondientes a los átomos de flúor que se encuentran ubicados en las posiciones *para* (serie de multipletes observados de -148.5 a -155 ppm), *meta* (multipletes entre -155.8 a -157.8 ppm) y *orto* (multipletes entre -121 a 125.2 ppm), varias de estas señales que son observadas pueden ser atribuidas a los diferentes posibles isómeros que se encuentren presentes en la disolución del compuesto (2), razón por la cual se considera que la molécula se encontraba en un rápido equilibrio dimérico, razón por la cual el anillo del sustituyente bencilolato fluorado se mueve haciendo manifiestas las diferentes

señales para los distintos isómeros, estos posibles isómeros podrían ser los compuestos presentados en el esquema 3.2.3.1.



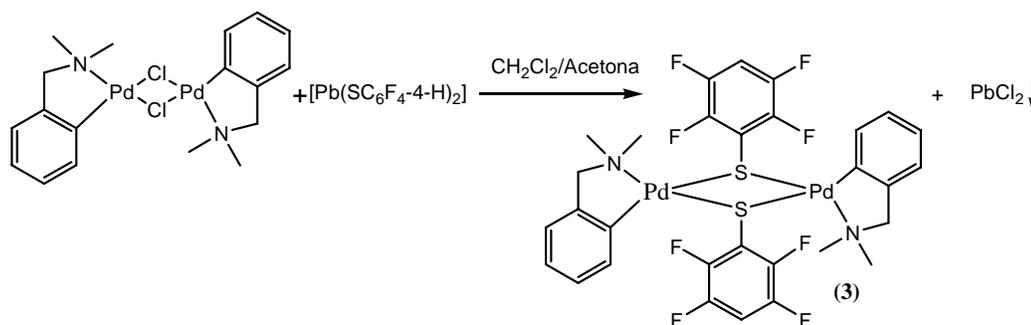
**Figura 3.2.3.1** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3/\text{acetona-}d_6$ , a  $45^\circ\text{C}$ , 282 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**2**).

**Esquema 3.2.3.1** Posibles isómeros geométricos en disolución del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**2**).



### 3.3 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]_2$ (**3**).

El compuesto  $\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$  (**3**) fue sintetizado a partir de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (Esquema 3.3.1). El producto obtenido posteriormente a su purificación es un sólido cristalino de color naranja, con un rendimiento de 23.1% con respecto al compuesto (**1**).

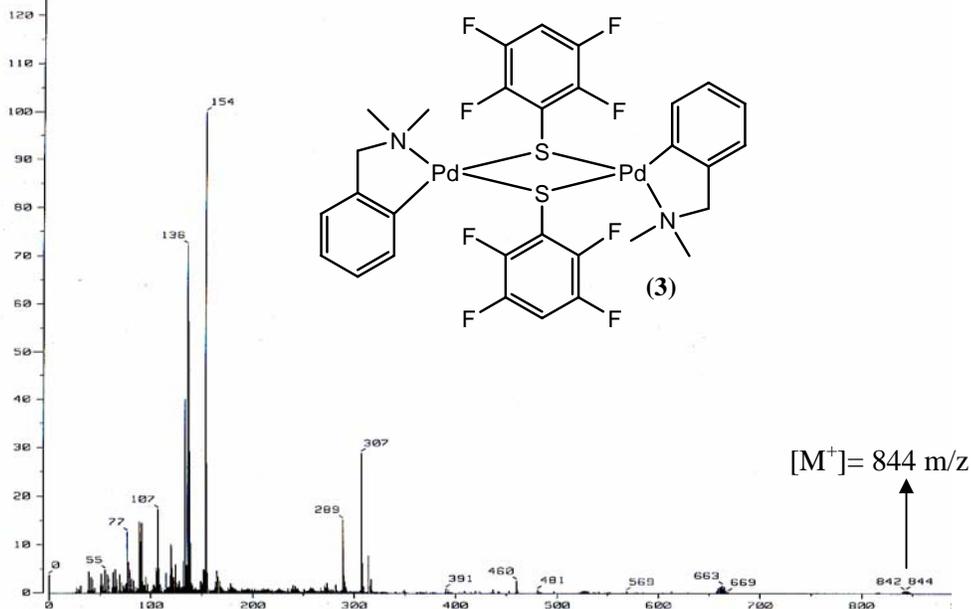


**Esquema 3.3.1** Síntesis de compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]_2$  (**3**).

#### 3.3.1 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]_2$ (**3**).

La figura 3.3.1.1 muestra el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  del compuesto dimérico  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]_2$  (**3**). En el espectro se identifican los fragmentos característicos de la molécula, en este se observa el ión molecular  $[\text{M}^+] = 844$  m/z. La tabla 3.3.1.1 muestra algunos de los fragmentos de la molécula.

[ Mass Spectrum ]  
 Data: Dr-David-Nerales122 Date: 30-Oct-2006 19:48  
 Sample: 1441 PdSC6F4H Jeol-102  
 Note: luis-velasco  
 Inlet: Direct Ion Mode: FAB+  
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]  
 RT: 0.93 min Scan#: (2,7)  
 BP: m/z 154.0000 Int.: 1580.02  
 Output m/z range: 0.0000 to 1412.7536 Cut Level: 0.00 %  
 20446304



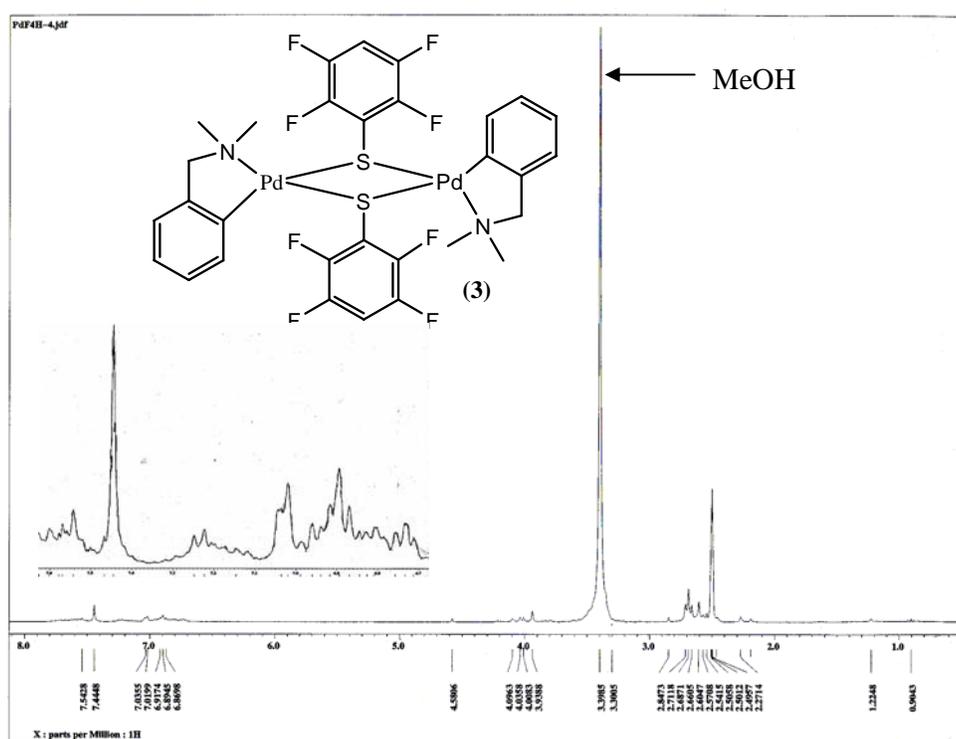
**Figura 3.3.1.1** Espectro de masas del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (3) obtenido por la técnica de FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 3.3.1.1** Fragmentos característicos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (3).

Fragmento	Relación masa/carga (m/z)
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]^+$	844
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]^+$	663
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]^+$	529
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]^+$	395
$[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]^+$	288
$[\text{Pd}]^+$	107

### 3.3.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

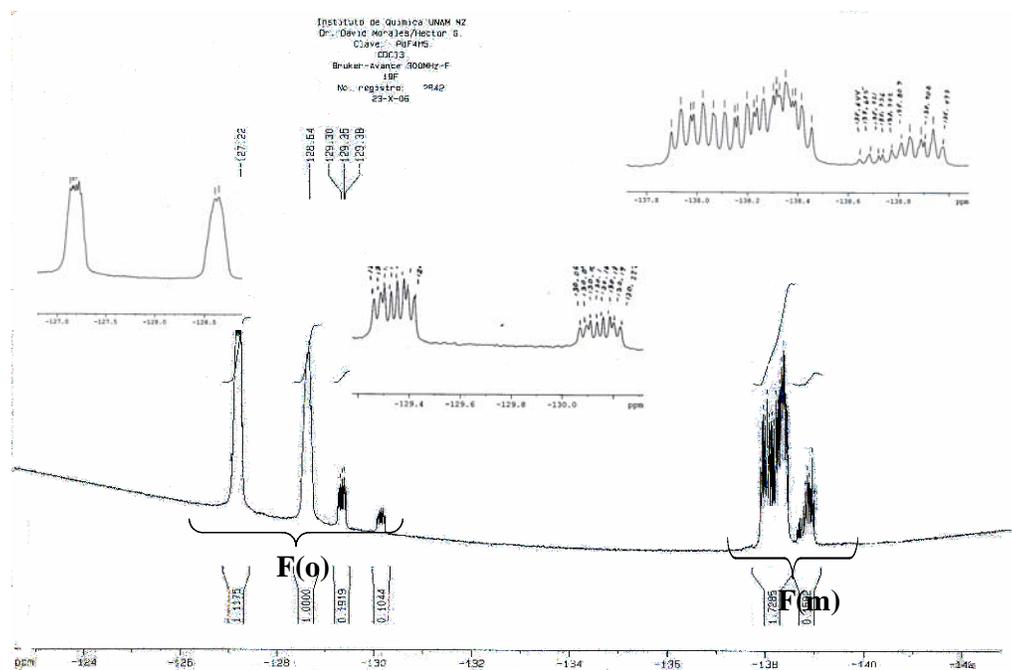
En la figura 3.3.2.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el cual se observan las señales características del compuesto a una baja intensidad debido a la baja solubilidad del compuesto, en el espectro se observa un multiplete centrado a 2.69 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, la señal correspondiente al metileno se observa a 3.9 ppm; las señales de los protones del anillo aromático de la amina se encuentran entre 6.9-7.1 ppm; la señal correspondiente al protón del anillo del ligante bencentiolato fluorado se observa de 6.7 a 6.8 ppm. Se observa la señal del disolvente deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ ) en 2.5 ppm, se observa una señal intensa a 3.4 ppm atribuida a disolvente remanente ( $\text{MeOH}$ ).



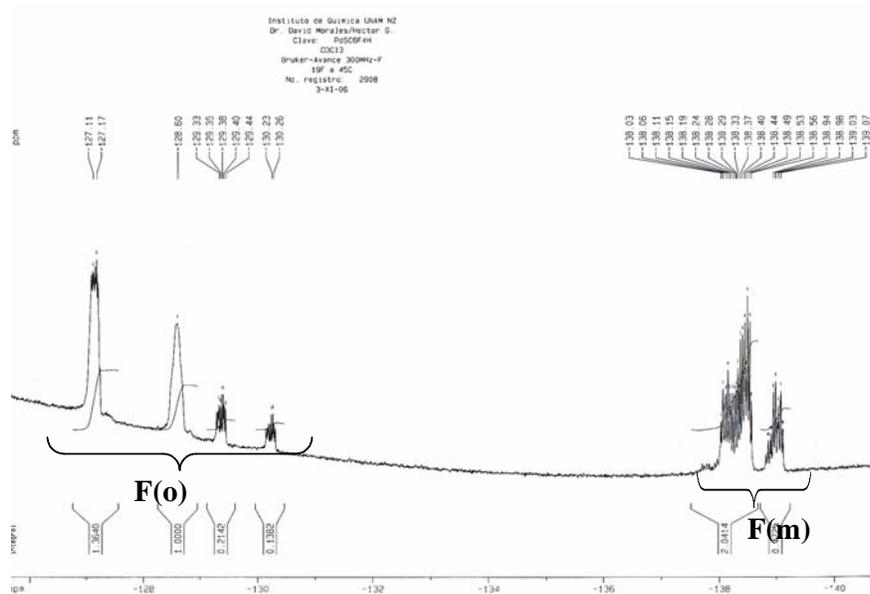
**Figura 3.3.2.1** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ , a  $25^\circ\text{C}$ , 300 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**).

### 3.3.3 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la figura 3.3.3.1 se observan las señales correspondientes a los diferentes átomos de flúor (posiciones *orto* y *meta*) del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**). En el espectro observamos varios multipletes los cuales corresponden al átomo de flúor en posición *orto*, estas señales van de -127 a -131 ppm; para el átomo de flúor en la posición *meta* se observan multipletes, estos multipletes se observan de -137 a -140 ppm, varias de estas señales observadas en el espectro podrían ser atribuidas a diferentes isómeros geométricos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**) presentes en la disolución de este. Para confirmar la aparición de las señales la cuales suponemos que podrían pertenecer a diferentes isómeros geométricos se realizó el estudio de resonancia a 45° C (figura 3.3.3.2) para conocer el comportamiento de la molécula; sin embargo, no se observa una clara diferencia entre los espectros determinados a 25° C y 45° C, se consideró que si las señales adicionales que se observaban eran debidas al movimiento del azufre puente se podría variar el número de estas con un aumento de temperatura, con lo cual se haría que la velocidad de movimiento del azufre puente se incrementara y así hacer que su velocidad fuera tal que sólo se observara una señal para cada átomo de flúor ubicado en el anillo bencenolato fluorado.



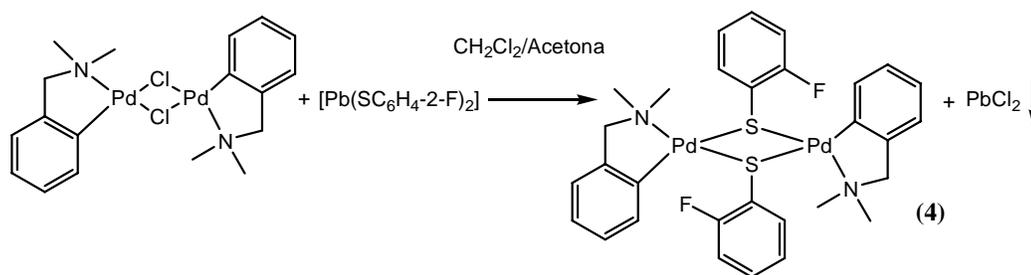
**Figura 3.3.3.1** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 282 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$  (**3**).



**Figura 3.3.3.2** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 282 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$  (**3**).

### 3.4 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (**4**).

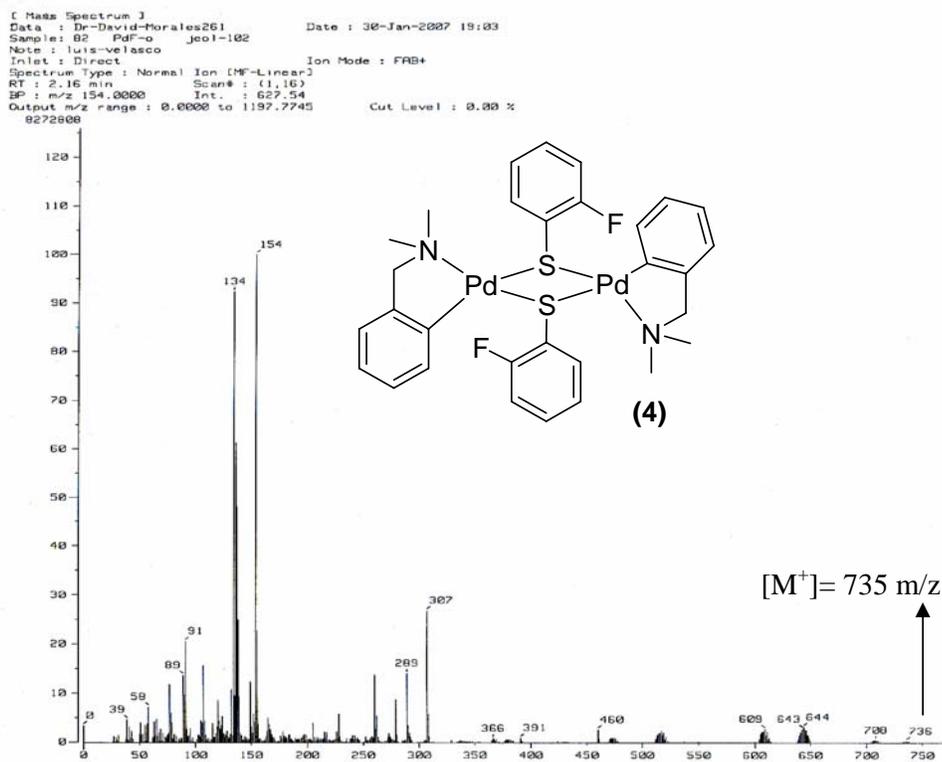
El compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**) fue sintetizado de manera análoga a (**2**) y (**3**) a partir de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (Esquema 3.4.1). El producto obtenido posteriormente a su purificación es un sólido cristalino amarillo, con un rendimiento de 30.7% con respecto al compuesto (**1**).



**Esquema 3.4.1** Síntesis de compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**).

#### 3.4.1 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (**4**).

La figura 3.4.1.1 muestra el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  del compuesto dimérico  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**). En el espectro se puede identificar al ión molecular en  $[\text{M}^+] = 735$  m/z, así como algunos de los fragmentos característicos de la molécula. La tabla 3.4.1.1 muestra algunos de los fragmentos más importantes de la molécula observados en el espectro.



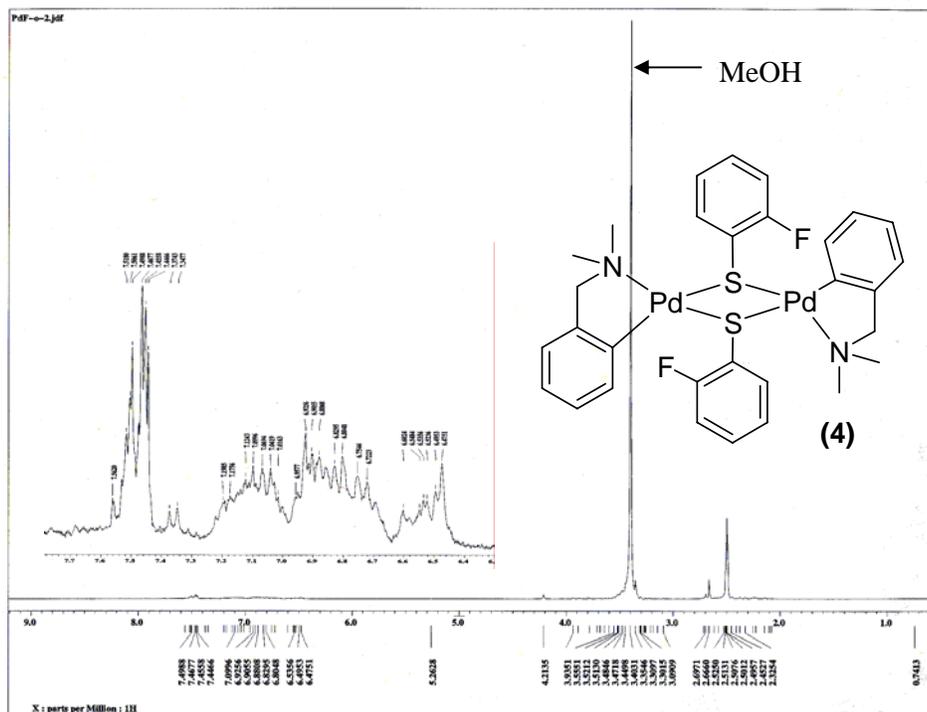
**Figura 3.4.1.1** Espectro de masas del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (4) obtenido por la técnica de FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 3.4.1.1** Fragmentos característicos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (4).

Fragmento	Relación masa/carga (m/z)
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]^+$	735
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]^+$	608
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]^+$	474
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]^+$	340
$[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]^+$	234
$[\text{Pd}]^+$	107

### 3.4.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]_2$ (4).

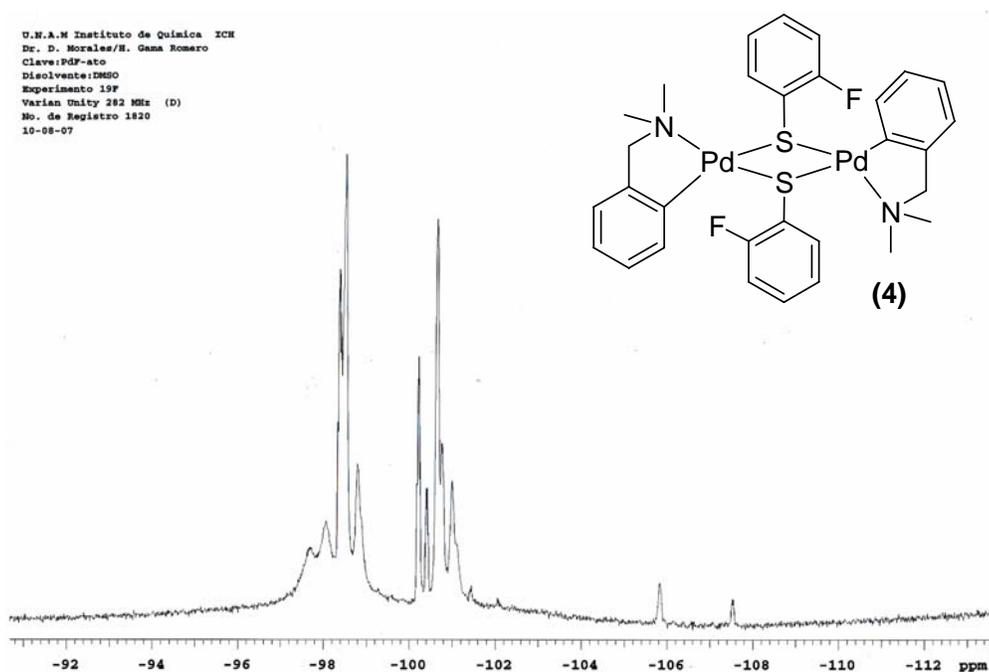
En la figura 3.4.2.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el cual se observan las señales características del compuesto a una baja intensidad debido a la baja solubilidad del compuesto, en el espectro se observa un doblete a 2.66 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, la señal correspondiente al metileno unido al átomo de nitrógeno y al anillo aromático se observa a 4.21 ppm; las señales de los protones del anillo aromático de la amina se encuentran entre 6.7-7.2 ppm; las señales correspondientes a los protones del anillo del ligante bencientolato fluorado se observan como un multiplete de 7.4 a 7.6 ppm. Se observa la señal del disolvente deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ ) en 2.5 ppm, se observa una señal intensa a 3.4 ppm atribuida a impurezas debidas a MeOH.



**Figura 3.4.2.1** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ , a  $25^\circ\text{C}$ , 300 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]_2$  (4).

### 3.4.3 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (**4**).

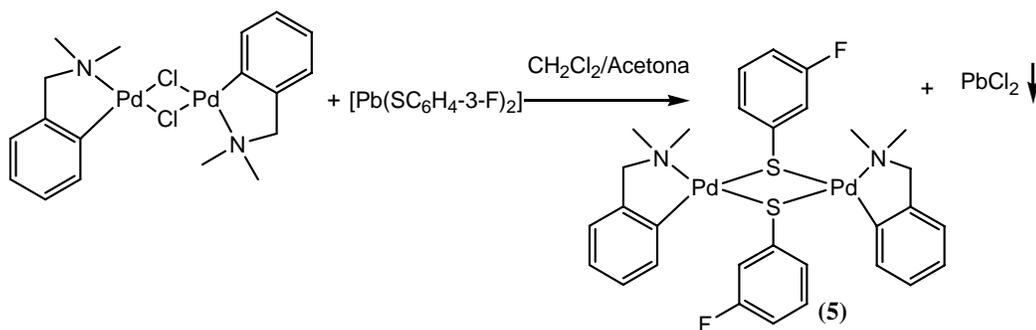
En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la figura 3.4.3.1 se observan dos multipletes, los cuales corresponden al átomo de flúor que se encuentra en la posición *orto* del anillo del benciotolato del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**). En el espectro estos dos multipletes se observan de -96.5 a -102 ppm, estas señales observadas en el espectro podrían ser atribuidas a diferentes isómeros geométricos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**) presentes en la disolución de este. Asumimos que se observan dos series de multipletes debido al movimiento del azufre puente.



**Figura 3.4.3.1** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ , a 25 °C, 282 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**).

### 3.5 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$ (**5**).

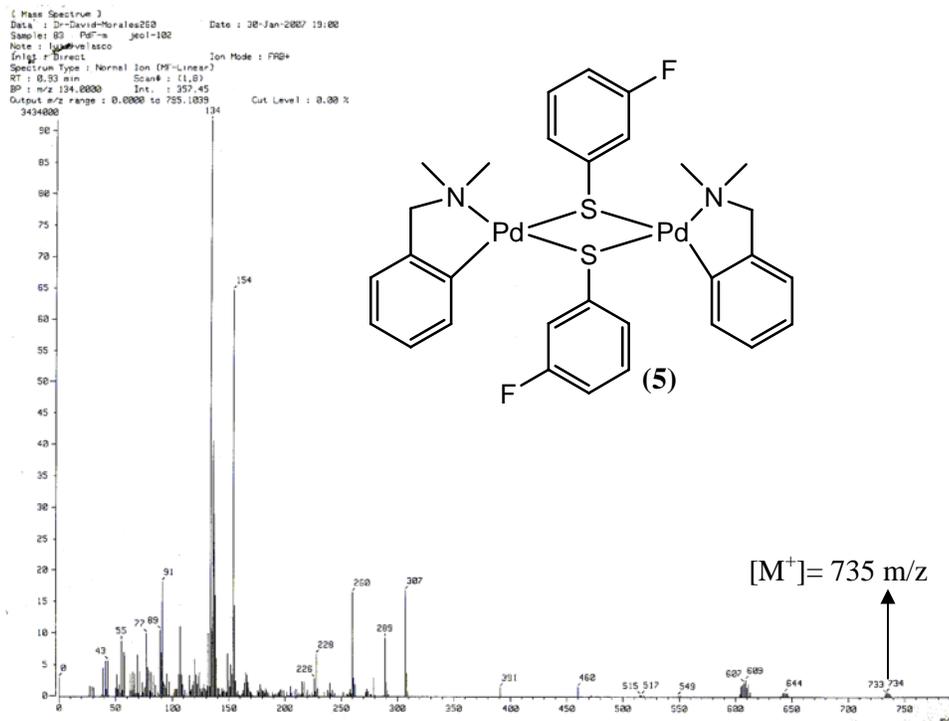
El compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**4**) fue sintetizado a partir de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (Esquema 3.5.1). El producto obtenido posteriormente a su purificación es un sólido cristalino naranja, con un rendimiento de 28.9% con respecto al compuesto (**1**).



**Esquema 3.5.1** Síntesis de compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**).

#### 3.5.1 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$ (**5**).

La figura 3.5.1.1 muestra el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  del compuesto dimérico  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**). En el espectro se puede identificar al ión molecular en  $[\text{M}^+] = 735$  m/z, así como algunos de los fragmentos característicos de la molécula. La tabla 3.5.1.1 muestra algunos de los fragmentos de la molécula.



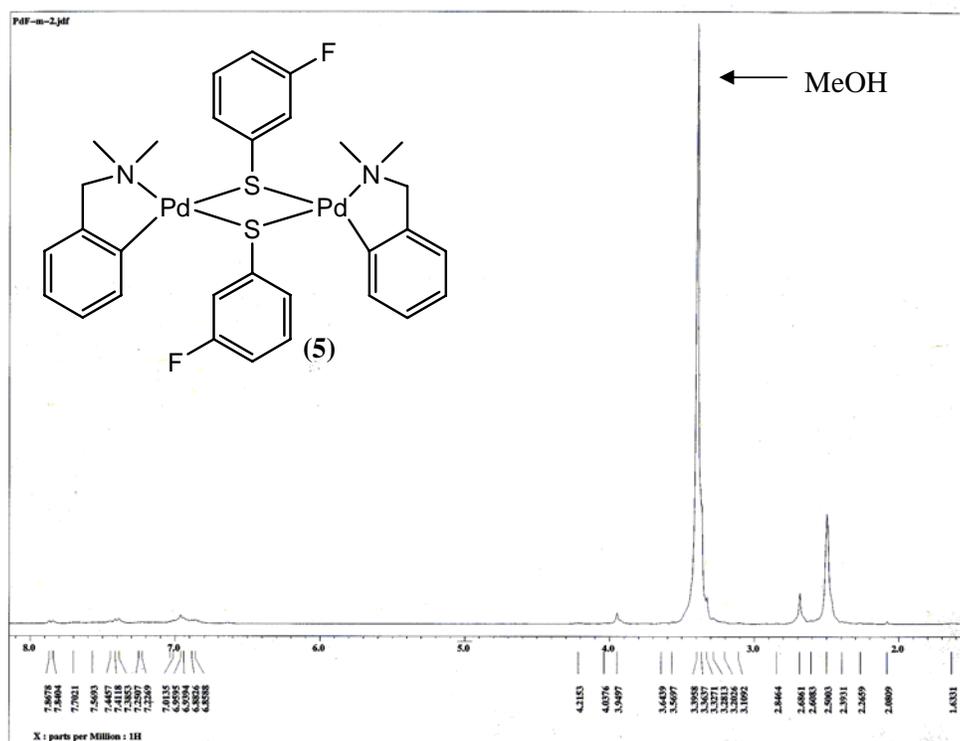
**Figura 3.5.1.1** Espectro de masas del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (5) obtenido por la técnica de  $\text{FAB}^+$ .

**Tabla 3.5.1.1** Fragmentos característicos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (5).

Fragmento	Relación masa/carga (m/z)
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]^+$	735
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]^+$	608
$[\text{Pd}_2(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]^+$	474
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]^+$	340
$[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]^+$	234
$[\text{Pd}]^+$	107

### 3.5.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]_2$ (**5**).

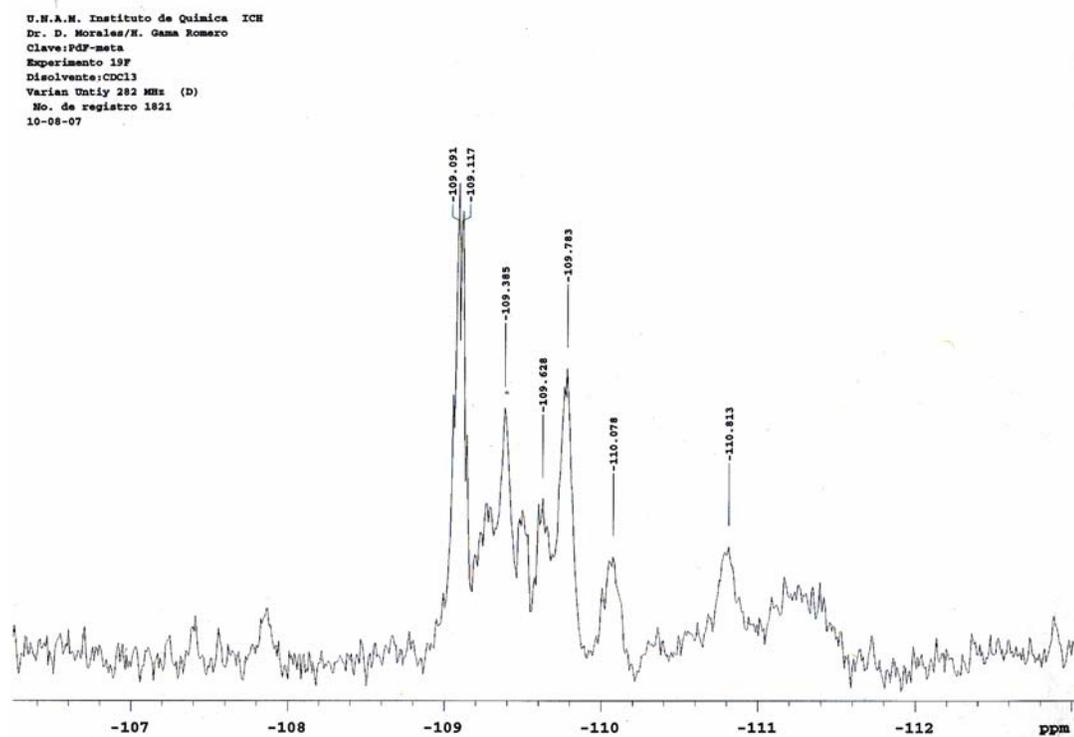
En la figura 3.3.2.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el cual se observan las señales características del compuesto a una baja intensidad debido a la baja solubilidad del compuesto, en el espectro se observa un doblete a 2.68 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, la señal correspondiente al metileno unido al átomo de nitrógeno y al anillo aromático se observa a 3.95 ppm; las señales de los protones del anillo aromático de la amina se encuentran entre 6.7 y 7.1 ppm; las señales correspondientes a los protones del anillo del ligante bencientolato fluorado se observan como multipletes entre 7.38 y 7.86 ppm. Se observa la señal del disolvente deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ ) a 2.5 ppm, se observa una señal intensa a 3.4 ppm atribuida a impureza debida a MeOH.



**Figura 3.5.2.1** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ , a  $25^\circ\text{C}$ , 300 MHz del compuesto  $\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2$  (**5**).

### 3.5.3 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$ (**5**).

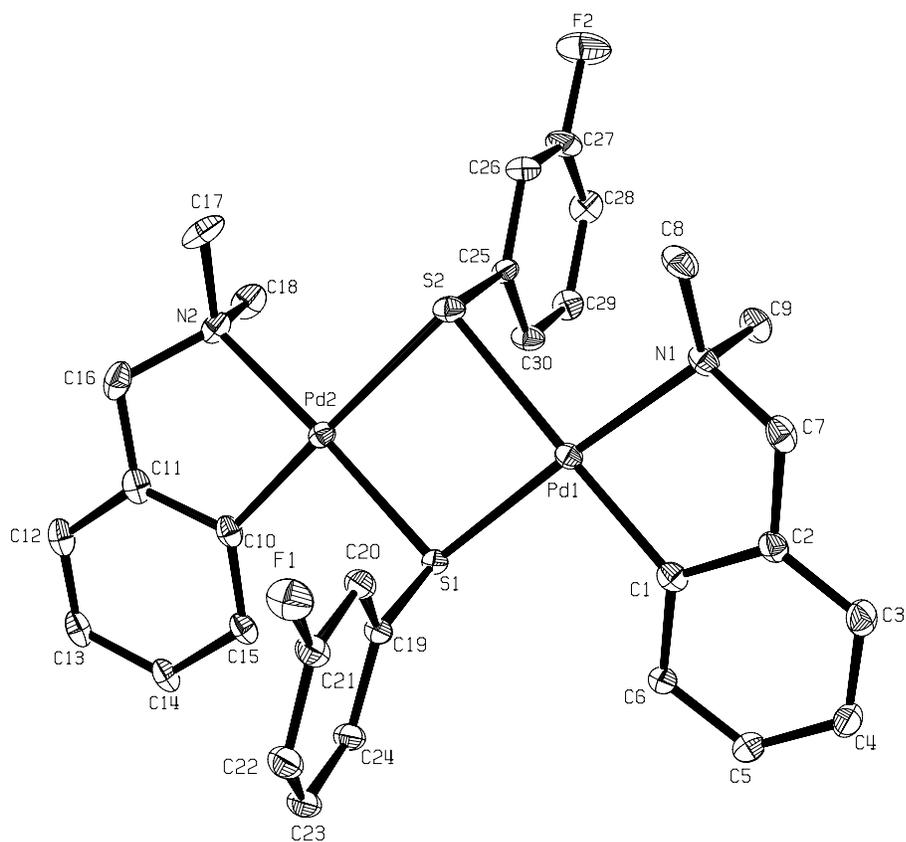
En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la figura 3.5.3.1 se observan varias señales, los cuales corresponden al átomo de flúor que se encuentra en la posición *meta* del anillo del bencenotolato del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**). En el espectro estas señales se observan de -108.8 a -111 ppm, estas señales observadas en el espectro podrían ser atribuidas a diferentes isómeros geométricos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**) presentes en la disolución de este. Se considera que la presencia de las diferentes señales es debida al movimiento de los azufre puentes del compuesto dímérico



**Figura 3.5.3.1** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$ , 282 MHz del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**).

### 3.5.4 Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$ (**5**).

Se logró obtener cristales adecuados del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**) para realizar el análisis por la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. Para la obtención de los cristales se utilizó la técnica de bifase diclorometano-metanol (Figura 3.5.4.1).



**Figura 3.5.4.1** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**).

En la figura 3.5.4.1 se muestra la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**), este compuesto cristaliza de manera ortorrómbica, la figura 3.5.5.1 muestra una representación ORTEP de estructura del paladaciclo (**5**), siendo tipo CY con una conformación *cisoide*. Con los datos obtenidos de dicha estructura de los ángulos de enlace podemos decir que la geometría del paladio es cuadrada, pero ligeramente distorsionada ( $\text{C}(1)\text{-Pd}(1)\text{-N}(1) = 83.3^\circ$ ,  $\text{C}(1)\text{-Pd}(1)\text{-S}(1) = 93.8^\circ$ ,  $\text{N}(1)\text{-Pd}(1)\text{-S}(2) = 96.59^\circ$ ,  $\text{S}(1)\text{-Pd}(1)\text{-S}(2) = 86.21^\circ$ ), con los dos ligantes ciclometalados en posición *cis* con respecto a los átomos de paladio axiales. La estabilidad del complejo es debida al anillo de cinco miembros formado de la ciclometalación del ligante.

Los ligantes bencentiolato fluorados se encuentran formando puentes ( $\mu_2$ ), además dichos ligantes presentan una configuración *anti* planar.

Las longitudes de enlace entre los átomos mostrada en la tabla 3.5.5.1, indican que existe una diferente influencia *trans* ejercida por el átomo de nitrógeno y por el carbono del fenilo.

**Tabla 3.5.4.1** Distancias y ángulos de enlace de compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**).

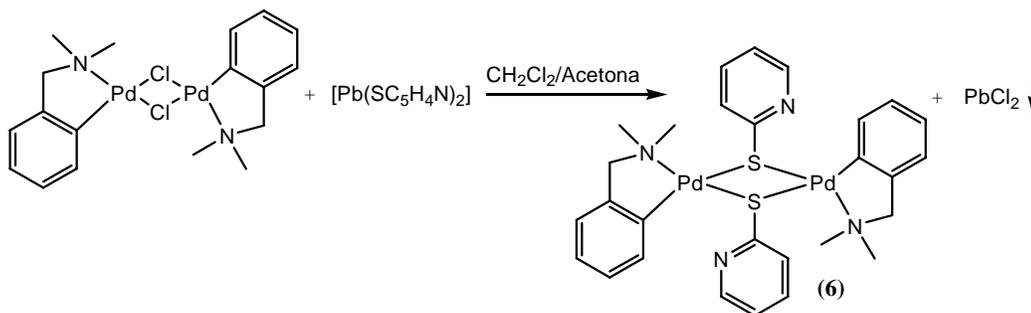
Enlace	Distancia de enlace [Å]	Enlace	Ángulo de enlace [°]
Pd(1)-C(1)	1.999	C(1)-Pd(1)-N(1)	83.3
Pd(1)-N(1)	2.126	C(1)-Pd(1)-S(1)	93.8
Pd(1)-S(1)	22.836	N(1)-Pd(1)-S(1)	176.92
Pd(1)-S(2)	24.506	C(1)-Pd(1)-S(2)	175.33
Pd(2)-C(10)	1.99	N(1)-Pd(1)-S(2)	96.59
Pd(2)-N(2)	2.119	S(1)-Pd(1)-S(2)	86.21
Pd(2)-S(1)	22.861		
Pd(2)-S(2)	24.552		

Como se observa en la tabla 3.5.4.1 las longitudes de los enlaces C-Pd son las menores entre los grupos coordinados directamente al centro metálico, razón por la cual este el enlace C-Pd es el de mayor fuerza. En cambio las longitudes de enlace de los grupos bencentiolato puente enlazados a los átomos de paladio muestran una mayor longitud de enlace, razón por la cual el grupo bencentiolato esta débilmente enlazado al paladio.

Los datos cristalográficos completos del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**) se muestran en el apéndice B.

### 3.6 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (**6**).

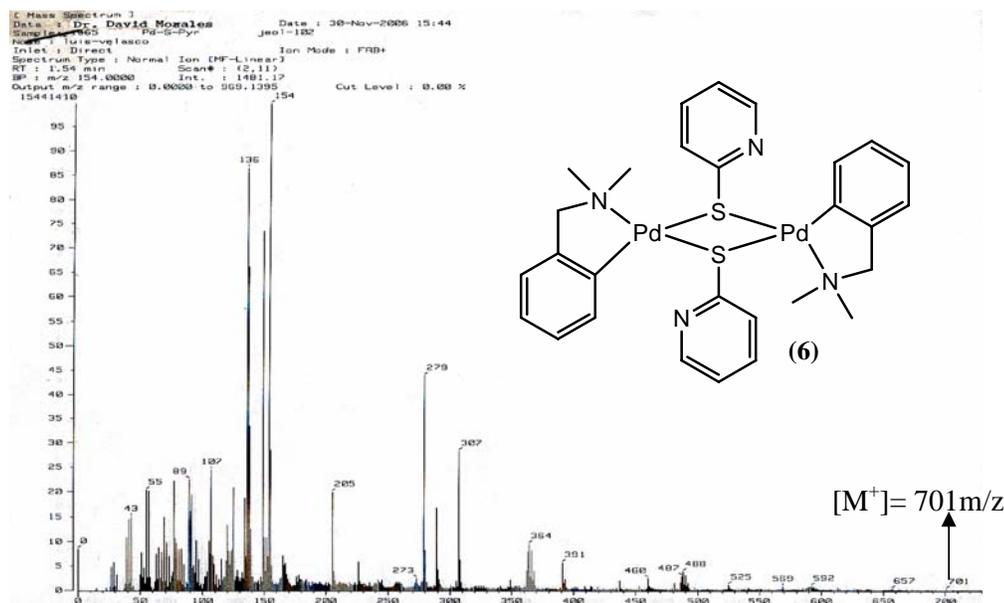
El compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (**6**) fue sintetizado a partir de  $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (Esquema 3.6.1). El producto obtenido posteriormente a su purificación es un sólido cristalino rojo intenso, con un rendimiento de 26.7% con respecto al compuesto (**1**).



**Esquema 3.6.1** Síntesis de compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (**6**).

### 3.6.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd(dmba)(μ-SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]<sub>2</sub> (6).

La figura 3.6.1.1 muestra el espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto dimérico [Pd(dmba)(μ-SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]<sub>2</sub> (6). En el espectro se puede identificar al ión molecular en [M<sup>+</sup>]= 701m/z, así como algunos de los fragmentos característicos de la molécula. La tabla 3.6.1.1 muestra algunos de los fragmentos de la molécula.



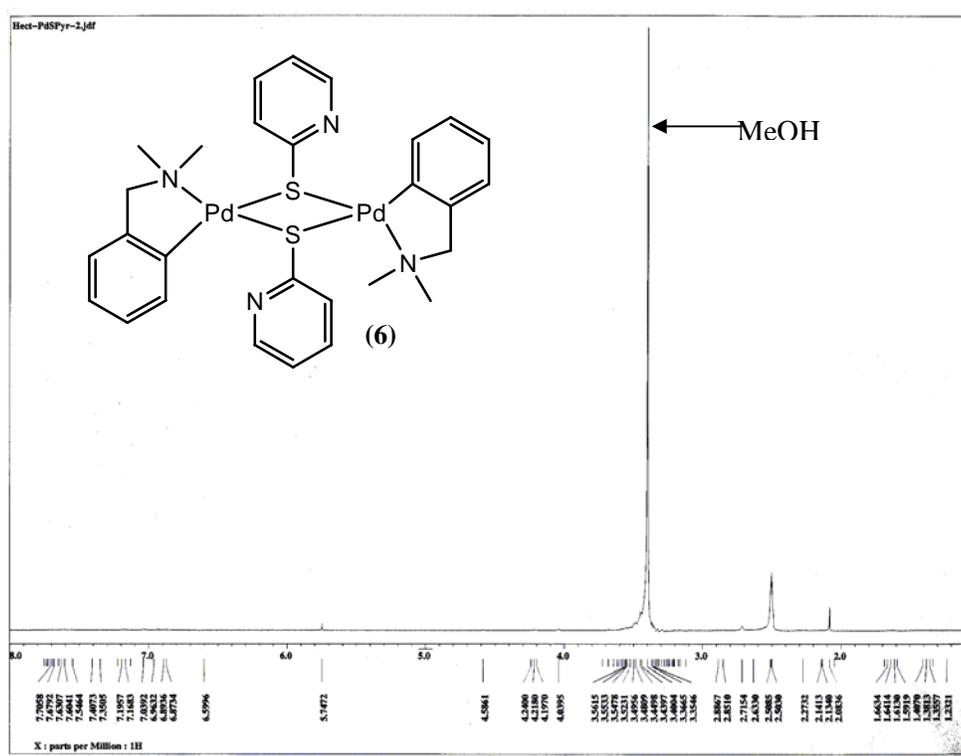
**Figura 3.6.1.1** Espectro de masas del compuesto [Pd(dmba)(μ-SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]<sub>2</sub> (6) obtenido por la técnica de FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 3.6.1.1** Fragmentos característicos del compuesto [Pd(dmba)(μ-SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]<sub>2</sub> (6).

Fragmento	Relación masa/carga (m/z)
[Pd(dmba)(μ-SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	702
[Pd <sub>2</sub> (dmba) <sub>2</sub> (μ-SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sup>+</sup>	592
[Pd <sub>2</sub> (dmba)(μ-SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sup>+</sup>	458
[Pd <sub>2</sub> (μ-SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sup>+</sup>	324
[Pd(μ-SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sup>+</sup>	217
[Pd] <sup>+</sup>	107

### 3.6.2 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (6).

En la figura 3.6.2.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el cual se observan las señales características del compuesto a una baja intensidad debido a la baja solubilidad del compuesto, en el espectro se observa una señal a 2.7 ppm que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, la señal correspondiente al metileno unido al átomo de nitrógeno y al anillo aromático se observa a 3.04 ppm; las señales de los protones del anillo aromático de la amina se encuentran entre 6.8-7.2 ppm (no se observan estas señales con nitidez debido a la baja solubilidad del compuesto en el  $\text{DMSO-}d_6$ ). Se observa la señal del disolvente deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ ) a 2.5 ppm, se observa una señal intensa a 3.4 ppm atribuida a impurezas de  $\text{MeOH}$ , a 2.08 impureza debida a acetona.



**Figura 3.6.2.1** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ , a  $25^\circ\text{C}$ , 300 MHz, del compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (6).

## **CAPÍTULO 4**

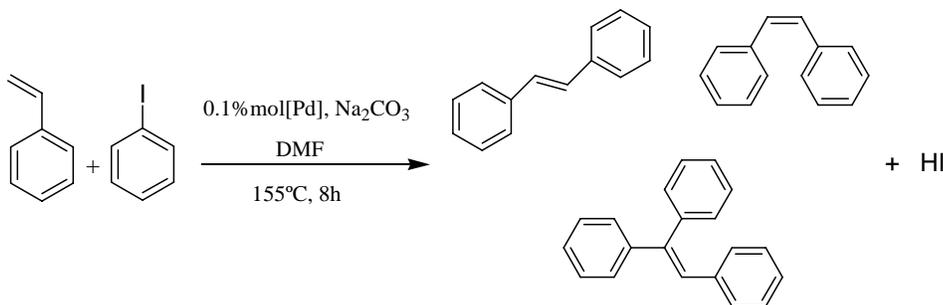
### **Resultados Evaluación catalítica**

## 4 Introducción.

Con la finalidad de determinar el efecto de la presencia de los ligantes tiofenolatos en la actividad catalítica de los compuestos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$  (**3**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]_2$  (**4**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]_2$  (**5**) y  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]_2$  (**6**), se realizó la evaluación catalítica en la reacción de Heck-Mizoroki entre yodobenceno y estireno. Los resultados obtenidos de estos experimentos indicaron que el compuesto más activo, con un mayor porcentaje de conversión a producto fue  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**), razón por la cual este compuesto se empleó como precursor catalítico en un estudio más detallado de la reacción de Heck-Mizoroki.

### 4.1 Evaluación catalítica de los compuestos 2, 3, 4, 5, y 6 en la reacción de Heck-Mizoroki.

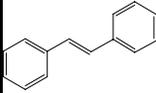
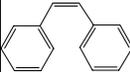
Los compuestos  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$  (**3**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})]_2$  (**4**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})]_2$  (**5**) y  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]_2$  (**6**) fueron evaluados en la reacción de Heck-Mizoroki entre el yodobenceno y el estireno (esquema 4.1.1).



**Esquema 4.1.1** Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y yodobenceno.

Los productos obtenidos de la reacción al adicionar 0.1% mol de compuesto de paladio como catalizador son los diversos productos de acoplamiento C-C en configuraciones *cis*, *trans*, *gem* y el producto trisustituido. En la tabla 4.1.1 se muestran los productos obtenidos y sus rendimientos para los diferentes precursores catalíticos de paladio evaluados. Dichos productos fueron identificados y cuantificados por la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas.

**Tabla 4.1.1** Productos obtenidos de la reacción de Heck-Mizoroki entre yodobenceno y estireno, para los diferentes compuestos de paladio utilizados.

CATALIZADOR / PRODUCTOS				
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	89.25	0	2.61	<b>91.86</b>
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ]	85.80	0	4.08	<b>89.88</b>
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F) <sub>2</sub> ]	82.31	0	3.07	<b>85.38</b>
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F) <sub>2</sub> ]	81.52	0	6.47	<b>87.99</b>
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> ]	70.69	12.54	2.24	<b>85.47</b>

Los rendimientos están calculados en base al yodobenceno residual.

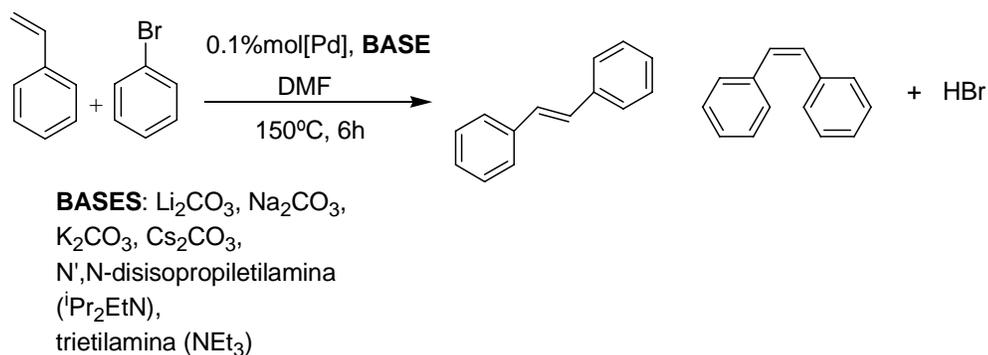
De los resultados obtenidos en la evaluación catalítica observamos que el compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), presenta una mayor actividad catalítica en la reacción de Heck-Mizoroki; en base a este resultado fue que este compuesto se eligió como precursor catalítico en la reacción de Heck-Mizoroki bajo diferentes condiciones.

Los demás precursores catalíticos muestran una actividad catalítica interesante, ya que estos compuestos dan como productos mayoritario el compuesto *trans*; además observamos que después del compuesto (**2**), el compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**3**) da una conversión total mayor al resto de los compuestos y que además produce una mayor cantidad del compuesto *trans*, después del compuesto (**2**). El comportamiento en general observado de todos los compuestos, es que estos dan como producto mayoritario el compuesto *trans*.

## 4.2 Evaluación catalítica del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) en la reacción de Heck-Mizoroki.

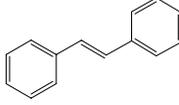
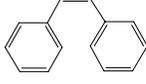
### 4.2.1 Evaluación del efecto de las bases en la reacción entre bromobenceno y estireno, utilizando el compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) como precursor catalítico.

La reacción entre yodobenceno y estireno es mostrada en el esquema 4.2.1.1, en la cual se utilizaron diferentes bases. Las bases evaluadas fueron algunos carbonatos de metales del grupo 1 (metales alcalinos); así mismo se evaluaron dos bases orgánicas; la N,N'-diisopropiletilamina ( $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ ) y la trietilamina ( $\text{NEt}_3$ ). Los productos obtenidos de estas reacciones fueron identificados y cuantificados por la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas (tabla 4.2.1.1).



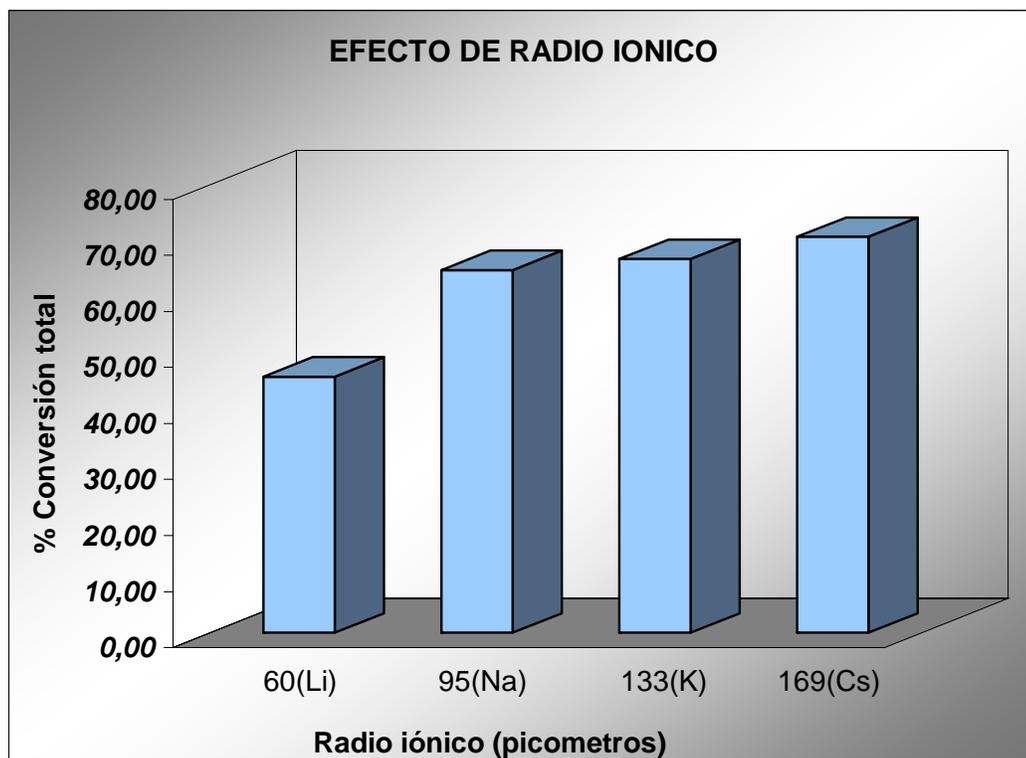
**Esquema 4.2.1.1** Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y bromobenceno, evaluando el efecto de diferentes bases.

**Tabla 4.2.1.1** Productos obtenidos de la reacción de Heck-Mizoroki entre bromobenceno y estireno, para el uso de diferentes bases.

CATALIZADOR / PRODUCTOS			% Conversión total
<b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	41.76	0	<b>41.76</b>
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	64.62	0	<b>64.62</b>
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	60.95	5.79	<b>66.74</b>
<b>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	70.68	0	<b>70.68</b>
<b><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>EtN</b>	17.25	0	<b>17.25</b>
<b>NEt<sub>3</sub></b>	7.23	0	<b>7.23</b>

Dentro de los resultados obtenidos observamos que el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produjo un mayor porcentaje de conversión; sin embargo, debido a costos y al hecho de que este compuesto requiere su manejo en condiciones anhidras y en atmósfera inerte, se utiliza la segunda mejor base de la serie K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

El resultado obtenido concuerda con la relación que existe entre la conversión total y el radio iónico de los metales alcalinos evaluados, en la grafico 4.2.1.1 se muestra la relación entre la conversión total y el radio iónico del catión.



**Grafico 4.2.1.1** Relación porcentaje de conversión total (%) vs radio iónico (pm).

La tendencia es que a mayor radio iónico del catión, se promueve una mayor conversión. Esta tendencia tiene una correlación con la solubilidad de las bases en el disolvente empleado. Existe una correlación con la solubilidad de los carbonatos utilizados con su solubilidad en agua, ya que conforme aumenta el radio iónico se observa un aumento en la solubilidad. Este efecto hace posible que se pueda extraer un protón de la especie  $HPdL_2X$ . La tabla 5.2.1.2 se muestra la solubilidad de algunos de estos carbonatos en agua <sup>[31]</sup>.

Al extrapolar los valores de solubilidad de la tabla 4.2.1.2 al disolvente utilizado (DMF) observamos que conforme aumenta la solubilidad de las especies se incrementa la conversión promovida.

**Tabla 4.2.1.2** Solubilidad de algunos carbonatos en agua.

$M_2CO_3$	Solubilidad (25° C)
$Na_2CO_3$	Soluble en 3,5 partes de agua
$K_2CO_3$	Soluble en 1 parte de agua
$Cs_2CO_3$	Soluble en 0,3 partes de agua

Debido al papel que juega la base dentro del ciclo catalítico, esta es requerida para poder remover el HX de  $HPdL_2X$ , regenerando de esta forma la especie activa de Pd(0) en la forma  $Pd^0L_2$ . Razón por la cual observamos que conforme aumenta la solubilidad de los carbonatos se promueve un mayor porcentaje de conversión, la tendencia observada en la catálisis es un incremento de conversión de  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ; para  $Cs_2CO_3$ .

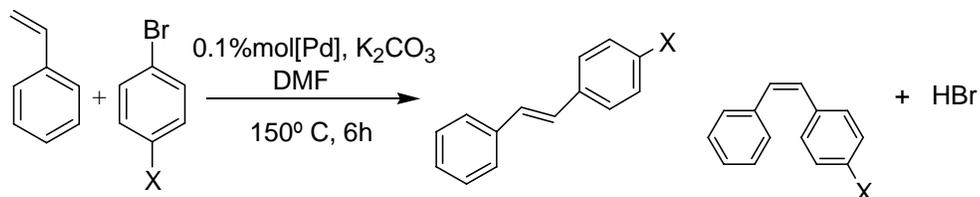
Dentro de las bases orgánicas utilizadas observamos que la  $^iPr_2EtN$  promueve una mayor conversión que la  $Et_3N$  a pesar de que el  $pK_b$  de las bases es del mismo orden. Un factor por el cual se puede atribuir la baja conversión de la  $Et_3N$ , es el hecho de que esta se puede coordinar fácilmente al átomo de paladio empleado como catalizador, inhibiendo de esta forma la conversión de los reactivos. En el caso de la  $^iPr_2EtN$ , esta base es muy voluminosa y por esta razón no se coordina tan fácilmente al paladio; sin embargo también llega a inhibir la conversión de los reactivos.

#### **4.2.2 Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y compuestos 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br en presencia del compuesto $[Pd(dmba)(\mu-SC_6F_5)]_2$ (2) como precursor catalítico.**

La reacción entre estireno y compuestos 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br se realizó de acuerdo a la ecuación general mostrada en el esquema 4.2.2.1. Las condiciones de la reacción son las mismas que en la evaluación del efecto de las bases, debido a que se observó un mayor porcentaje de conversión con el  $K_2CO_3$ , esta base fue utilizada. Los

productos obtenidos de esta reacción fueron identificados y cuantificados por la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas. Los productos obtenidos se muestran en la tabla 4.2.2.1.

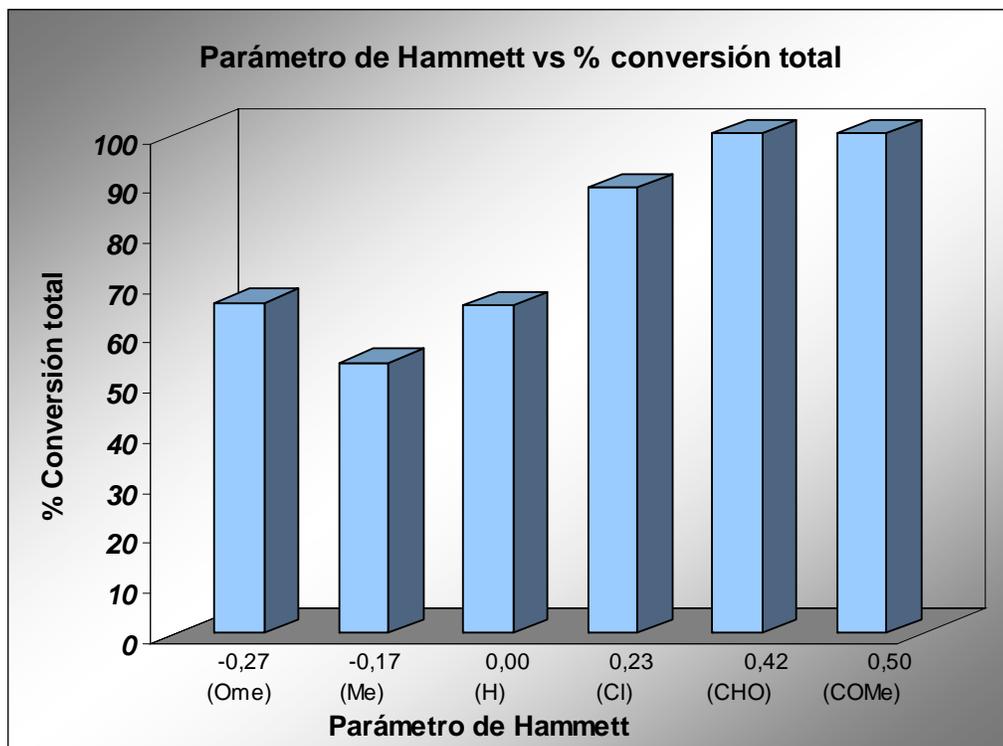
**Esquema 4.2.2.1** Reacción de Heck-Mizoroki entre estireno y diferentes 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, se observa como productos de reacción dos isómeros.



**Tabla 4.2.2.1** Productos obtenidos para los diferentes sustratos cuantificados y determinados por CG-Masas.

SUSTRATO	Producto E	Producto Z	% Conversión total
	100,0%	0,0%	100,0%
	100,0%	0,0%	100,0%
	89,0%	0,0%	89,0%
	52,1%	0,0%	52,1%
	65,4%	0,0%	65,4%
	66,1%	0,0%	66,1%

Para conocer el efecto que tienen los sustituyentes en la posición *para* de los diferentes compuestos 4-Br-Arilo en la conversión total del sustrato, se hace más evidente dicho efecto al ser graficado; en la grafica 4.2.2.1 se representa el parámetro de Hammett<sup>[30]</sup> contra el porcentaje de conversión total. En el gráfico se puede distinguir el efecto de los sustituyentes electroattractores (como -CHO ó -COMe) a producir un mayor porcentaje de conversión de los productos de acoplamiento C-C.



**Grafica 4.2.2.1** Efecto de sustituyente en posición "*para*" en el porcentaje de conversión.

Para el compuesto *para*-bromo anisol se considera que un exceso de estireno utilizado provoco que se llevara a cabo una mayor conversión a sustrato debido a que el *para*-bromo anisol se encontró como reactivo limitante, con lo cual el porcentaje de conversión aumento, razón por la cual observamos en la gráfica 4.2.2.1 que este compuesto no cae dentro de la tendencia esperada.

## **CAPÍTULO 5**

### **Conclusiones**

## Conclusiones.

- Se sintetizaron los compuestos  $\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$  (**2**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**) y  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (**6**), a través de reacciones de metátesis entre el compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  y las diferentes sales de plomo  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$  donde  $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$ , y  $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ . Obteniéndose compuestos diméricos enlazados por puentes de azufre.
- Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de los compuestos  $\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$  (**2**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**),  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**) y  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (**6**), indican que el mejor precursor catalítico en la reacción de Heck-Mizoroki entre el yodobenceno y estireno es el compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**2**).
- Se logró determinar que el compuesto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**2**) es un buen precursor catalítico en la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno, y entre bromobenceno y estireno utilizando el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base, siendo selectivo hacia la formación del producto de acoplamiento *trans*.

## **CAPÍTULO 6**

### **Procedimiento experimental**

## 6.1 Instrumentación.

Los análisis de RMN fueron realizados en un espectrómetro JEOL GX300 a 300 MHz para  $^1\text{H}$  y 282 MHz para  $^{19}\text{F}$ , utilizando como disolventes  $\text{CDCl}_3$ , acetona- $d_6$  y  $\text{DMSO-}d_6$ .

En el análisis de espectrometría de masas se empleó un espectrómetro JEOL JMS-SX 102A mediante la técnica de bombardeo electrónico  $\text{FAB}^+$  para todos los compuestos.

El análisis de difracción de rayos-X se realizó mediante el método de monocristal, para lo cual se utilizó un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

Los análisis de las mezclas de reacción obtenidos de las reacciones de catálisis fueron realizados en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas AGILENT Technologies 6890N Network GC System-AGILENT Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector, con columna DB-1MS de 30m.

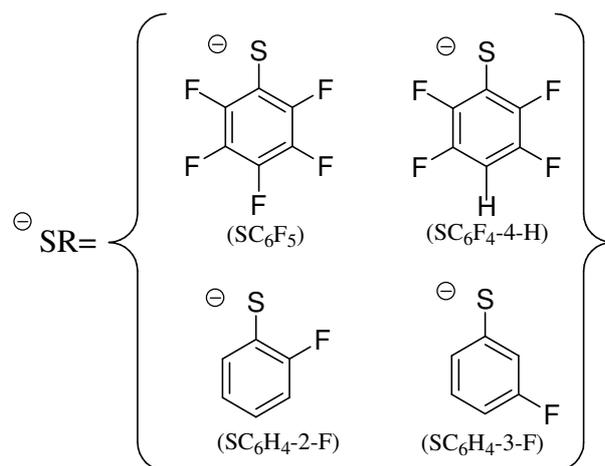
La determinación de puntos de fusión de los compuestos se realizó en equipo para determinación de punto de fusión capilar MEL-TEMP<sup>®</sup>, los valores determinados se reportan sin corrección.

## 6.2 Reactivos y disolventes.

Los disolventes utilizados (diclorometano, metanol, hexano, acetona, isopropanol) no recibieron ningún tratamiento previo a ser utilizados.

Los compuestos  $\text{PdCl}_2$  y la N,N-dimetil bencilamina, fueron adquiridos en Aldrich Chem Co., y fueron utilizados como se recibieron sin realizar una posterior purificación.

Las sales de plomo  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  utilizadas como materias primas fueron sintetizadas<sup>[24]</sup> y caracterizadas anteriormente dentro del laboratorio de Química Inorgánica III (Instituto de Química, UNAM).



**Esquema 6.2.1.** Esquema de materias primas tiofenolato de plomo del tipo  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$ .

### 6.3 Síntesis de compuestos.

#### 6.3.1 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**).

A una suspensión de  $\text{PdCl}_2$  (890mg, 5mmol) en metanol (50mL), se le agregó N,N-dimetil bencilamina (1.5mL, 10mmol). La disolución resultante se mantuvo con agitación vigorosa durante aproximadamente cinco horas. Una vez transcurrido este tiempo se observó la formación de un precipitado de color amarillo-verdoso. La mezcla se evaporó y el residuo se purificó mediante la técnica de recristalización por par de disolventes (tolueno/hexano), obteniéndose un sólido micro-cristalino de color amarillo, correspondiente al producto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**).

Rendimiento: 840mg (30.34%) del compuesto (**1**) con respecto al  $\text{PdCl}_2$ . Punto de fusión: 188-190° C.

#### 6.3.2 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**).

Una disolución del complejo  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**) (49.7mg, 0.09mmol) en diclorometano, se le adicionó gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (54.3mg, 0.0897mmol) en acetona. La disolución resultante se mantuvo con agitación continua durante aproximadamente 15 horas. Después de transcurrido este tiempo se observó un cambio de coloración de la mezcla de reacción, tornándose de color rojizo y la formación de un precipitado blanco ( $\text{PbCl}_2$ ). La disolución fue filtrada al vacío a través de celita®. La disolución obtenida fue evaporada obteniéndose un sólido rojizo correspondiente al complejo  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**2**), se obtuvieron 39.6mg, rendimiento de 50.19% con respecto al compuesto (**1**).

Punto de fusión: > 210° C.

### 6.3.3 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

A una disolución del complejo  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**) (50.3mg, 0.09mmol) en diclorometano, se le fue agregando gota a gota una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (51.2mg, 0.09mmol) en acetona. La disolución resultante se mantuvo con agitación continua durante 15 horas. Después de este tiempo se observó un cambio de coloración de la disolución inicialmente de color amarillo a color naranja y la formación de un precipitado blanco de  $\text{PbCl}_2$ . La disolución se filtro al vacío a través de celita®, la disolución obtenida fue evaporada obteniendo así un sólido naranja, este sólido se redisolvió en diclorometano y el complejo se precipito de *n*-hexano, obteniéndose 17.5mg de un sólido de color naranja el cual corresponde al complejo  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**3**). Rendimiento de 23.1% con respecto al compuesto (**1**).

Punto de fusión: > 220° C.

### 6.3.4 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$ (**4**).

A una disolución de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**) (51mg, 0.09mmol) en diclorometano, se le agrego gota a gota una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (42.9mg, 0.093mmol) en acetona, manteniéndose con agitación continua durante aproximadamente 24 horas. Después de este tiempo se observó un cambio de coloración de la disolución a amarillo y la formación de un precipitado blanco de  $\text{PbCl}_2$ . La disolución se filtro al vacío a través de celita®, la disolución obtenida fue evaporada obteniéndose así un sólido amarillo, que se redisolvió en diclorometano y se precipito con *n*-hexano, obteniéndose 20.4mg de un sólido amarillo correspondiente a  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_2]$  (**4**). Rendimiento de 30.7% con respecto al compuesto (**1**).

Punto de fusión: > 220° C.

### 6.3.5 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$ (**5**).

A una disolución de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**) (59.7mg, 0.108mmol) en diclorometano, se le fue agregando gota a gota una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (62.5mg, 0.093mmol) en acetona, manteniéndose con agitación continua durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se observó un cambio de coloración de la disolución a naranja y la formación de un precipitado blanco de  $\text{PbCl}_2$ . La disolución resultante se filtro al vacío a través de celita®, la disolución obtenida fue evaporada, obteniendo así un sólido naranja. Este sólido se redisolvió en diclorometano y el producto se precipito de *n*-hexano, obteniéndose 19.3mg de un sólido naranja correspondiente a  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})_2]$  (**5**). Rendimiento de 28.9% con respecto al compuesto (**1**).

Punto de fusión: > 220° C.

### 6.3.6 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (**6**).

A una disolución de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**) (59.7mg, 0.11mmol) en diclorometano, se le agrego gota a gota una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (62.5mg, 0.093mmol) en acetona, manteniéndose con agitación continua durante aproximadamente 24 horas. Después de este tiempo se observó un cambio de coloración de la disolución a rojo y la formación de un precipitado blanco de  $\text{PbCl}_2$ . La disolución resultante se filtro al vacío a través de celita®, y el filtrado evaporado, obteniendo así un sólido rojo. Este sólido se redisolvió en diclorometano y el producto se precipito de *n*-hexano, obteniéndose 16.8mg de un sólido de color rojo intenso correspondiente a  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  (**6**). Rendimiento de 26.7% con respecto al compuesto (**1**).

Punto de fusión: > 220° C.

## 6.4 Catálisis.

### 6.4.1 Reacción entre yodobenceno y estireno utilizando los compuestos 2, 3, 4, 5 y 6 como precursores catalíticos.

En un tubo Schlenk de 25mL, el cual contenía 720mg (6.8mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se adiciono una mezcla constituida por el catalizador (0.1% mol), yodobenceno y estireno (las cantidades para cada experimento se encuentran descritas en la tabla 6.4.1.1) y DMF (3mL). Una vez contenida la mezcla de reacción en el tubo este se sella y se sumerge en un baño de aceite a 155° C por 8 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo los tubos se sacan del baño de aceite y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla de reacción se diluye con 2mL de diclorometano (grado HPLC) y se filtra a través de celita®. De la disolución resultante se toma una alícuota, la cual se inyecta al cromatógrafo de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

**Tabla 6.4.1.1** Cantidades de sustratos utilizados para reacción de Heck-Mizoroki entre yodobenceno y estireno.

CATALIZADOR	yodobenceno		estireno	
	(mmol)	(mL)	(mmol)	(mL)
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sub>2</sub>	3.41	0.38	3.41	0.39
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)] <sub>2</sub>	3.56	0.39	3.56	0.38
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)] <sub>2</sub>	4.08	0.45	4.08	0.44
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)] <sub>2</sub>	4.08	0.45	4.08	0.44
[Pd(dmba)( $\mu$ -SC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub>	4.28	0.48	4.28	0.46

#### **6.4.2 Evaluación del efecto de diferentes bases en la reacción entre bromobenceno y estireno en presencia del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**).**

En un tubo Schlenk de 25mL, el cual contenía 6.8mmol de base, se le agregó una mezcla de reacción constituida por el catalizador  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**) (3mg,  $3.41 \times 10^{-3}$ mmol), bromobenceno (0.36mL, 3.41mmol) y estireno (0.39mL, 3.41mmol) y DMF (3mL). Una vez contenida la mezcla de reacción en el tubo, este se sella y se sumerge en un baño de aceite a 150° C por 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo los tubos se sacan del baño de aceite y se dejan enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con 2mL de diclorometano (grado HPLC) y se filtra, separando así las partículas sólidas. Se toma una alícuota, la cual se inyecta al cromatógrafo de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

#### **6.4.3 Reacción entre estireno y derivados *para*-sustituidos del bromobenceno utilizando $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) como precursor catalítico.**

En un tubo Schlenk de 25mL, el cual contenía 940mg de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (6.8mmol), se agregó una mezcla de reacción constituida por el catalizador  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (**2**) (3mg,  $3.41 \times 10^{-3}$ mmol),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4-R}$  (3.41mmol), estireno (0.39mL, 3.41mmol) y DMF (3mL). Una vez contenida la mezcla de reacción en el tubo, este se sella y se sumerge en un baño de aceite a 150° C por 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo los tubos se sacan del baño de aceite y se dejan enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con 2mL de diclorometano (grado HPLC) y se filtra a través de celita®, separando así las partículas sólidas, se toma una alícuota, la que se inyecta al cromatógrafo de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

## Bibliografía.

- 1- Dupont J., Pfeffer M., J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1918.
- 2- Clarke M. J., Zhu F., Frasca D. R., *Chem Rev.*, **1999**, (99), 2511.
- 3- Bedford R. B., Cazin C. S. J., Holder D., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, (248), 2284.
- 4- Dupont J., Consorti C. S., Spencer J., *Chem. Rev.*, **2005**, (105), 2527.
- 5- Bedford R. B., Cazin C. S. J., Holder D., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, (248), 2284.
- 6- Dayker G., *Chem. Ber.*, **1997**, (130), 1567.
- 7- Dupont J., Consorti C. S., Spencer J., *Chem. Rev.*, **2005**, (105), 2527.
- 8- Mentés A., Kemmitt R. D.W., Fawcett J., Russell D. R., *J. Mol. Struct.*, **2004**, (693), 241.
- 9- Swenson D., Baenzinger N. C., Coucouvanis D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, (100), 1993.
- 10- Killops S. D., Knox S. A. R., *J. C. S. Dalton*, **1978**, 1260.
- 11- Oster S. S., Jones W. D., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, (357), 1836.
- 12- Prout K., Critchley S. R., Rees G. V., *Acta Crystallog. Sect. B.*, **1974**, (30), 2305.
- 13- Rauchfuss B., Roundhill M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, (97), 3386.
- 14- G. Zaragoza Galán, Reactividad y evaluación catalítica del sistema *trans*-[PdPhCl(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en reacciones de acoplamiento C-C, Tesis de Licenciatura Facultad de Química, UNAM, **2007**, p. 30.
- 15- Redón R., Torrens H., Wang Z., Morales D., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, (654), 1618.
- 16- Herrmann W. A., Öfele K., Preysing D., Schneider S., *J. Organomet. Chem.* **2003**, (687), 229.
- 17- Herrmann W. A., Böhm V. P. W., Reisinger C. P., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, (576), 23-41.
- 18- Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.* **1995**, (95), 2457.

- 19- Lewis L. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, (108), 743.
- 20- Bose A., Saha C. R., *J. Mol. Catal.*, **1989**, (49), 271.
- 21- Heck R. F., Nolley J. P., *J. Org. Chem.*, **1972**, (37), 2320.
- 22- Mizoroki T., Mori K., Ozaki A., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1972**, (44), 581.
- 23- Ei-ichi Negishi, A. de Meijere (eds.), *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic synthesis*, Vol. 1, Wiley-Interscience, **2002**, p. 1211.
- 24- Peach M. E., *Can. J. Chem.*, **1968**, (46), 2699.
  
- 25- Pham N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, (384), 609.
- 26- Amatore C., Jutand A., *Acc. Chem Res.*, **2000**, (33), 314.
- 27- Morales-Morales D., Grause C., Kasaoka K., Rendón R., Cramer R. E., Jensen C. M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, (958), 300.
- 28- Fernández I., Frenking G., *J. Org. Chem.*, **2006**, (71), 2251.
- 29- Bender T. P., Graham J. F., Duff J. M., *Chem. Mater.*, **2001**, (13), 4105.
- 30- Hansch C., Leo A., Taft R.W., *Chem. Rev.*, **1991**, (91), 165.
- 31- THE MERCK INDEX OF CHEMICALS AND DRUGS. Published by Merck and Co., Inc., Seventh Edition, USA (**1960**).
- 32- Oster S. S., Jones W. D., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, (357), 1836.

## **APÉNDICE**

## Apéndice A. Datos cristalográficos del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (1).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 263mmd04.

Identification code	263MMD04
Empirical formula	C18 H24 Cl2 N2 Pd2
Formula weight	552.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 7.8824(6) Å    alpha = 90 deg. b = 15.734(1) Å    beta = 108.982(2) deg. c = 8.4108(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	986.4(1) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.859 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.096 mm <sup>-1</sup>
F(000)	544
Crystal size	0.144 x 0.082 x 0.056 mm
Theta range for data collection	2.59 to 25.01 deg.
Index ranges	-9<=h<=9, -18<=k<=18, -10<=l<=10
Reflections collected	7977
Independent reflections	1737 [R(int) = 0.0504]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.8952 and 0.6965
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1737 / 0 / 111
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0483
R indices (all data)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0506
Largest diff. peak and hole	0.630 and -0.319 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 263mmd04.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	6841(1)	9413(1)	4866(1)	49(1)
Cl(1)	6139(2)	10126(1)	7000(1)	82(1)
N(1)	7574(4)	8762(2)	3042(4)	41(1)
C(1)	9163(5)	8994(2)	6332(5)	43(1)
C(2)	10271(6)	8671(3)	5486(5)	48(1)
C(3)	11941(6)	8345(3)	6374(6)	68(1)
C(4)	12515(6)	8331(3)	8102(7)	73(2)
C(5)	11430(7)	8640(3)	8955(6)	64(1)
C(6)	9782(6)	8969(3)	8085(5)	53(1)
C(7)	9564(5)	8733(3)	3607(5)	53(1)
C(8)	6910(5)	9159(3)	1367(5)	56(1)
C(9)	6852(6)	7894(3)	2929(5)	61(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for 263mmd04.

Pd(1)-C(1)	1.959(4)
Pd(1)-N(1)	2.077(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3306(11)
Pd(1)-Cl(1)#1	2.4710(12)
Cl(1)-Pd(1)#1	2.4710(12)
N(1)-C(9)	1.471(4)
N(1)-C(8)	1.472(4)
N(1)-C(7)	1.485(4)
C(1)-C(2)	1.389(5)
C(1)-C(6)	1.396(5)
C(2)-C(3)	1.383(5)
C(2)-C(7)	1.498(5)
C(3)-C(4)	1.375(6)
C(4)-C(5)	1.372(6)
C(5)-C(6)	1.368(5)
C(1)-Pd(1)-N(1)	82.61(15)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	94.85(13)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	177.46(9)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	177.39(12)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	96.38(9)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	86.16(4)
Pd(1)-Cl(1)-Pd(1)#1	93.84(4)
C(9)-N(1)-C(8)	108.8(3)
C(9)-N(1)-C(7)	109.7(3)
C(8)-N(1)-C(7)	109.3(3)
C(9)-N(1)-Pd(1)	108.1(2)
C(8)-N(1)-Pd(1)	113.6(2)
C(7)-N(1)-Pd(1)	107.3(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.9(4)
C(2)-C(1)-Pd(1)	114.5(3)
C(6)-C(1)-Pd(1)	127.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)
C(3)-C(2)-C(7)	123.7(4)
C(1)-C(2)-C(7)	115.9(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(4)

C (5)-C (4)-C (3)	120.0 (5)
C (6)-C (5)-C (4)	120.0 (5)
C (5)-C (6)-C (1)	121.4 (4)
N (1)-C (7)-C (2)	109.4 (3)

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 263mmd04. 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)	41 (1)	66 (1)	41 (1)	-11 (1)	14 (1)	-1 (1)
Cl (1)	51 (1)	142 (1)	47 (1)	-33 (1)	8 (1)	24 (1)
N (1)	46 (2)	39 (2)	42 (2)	-3 (2)	19 (2)	-2 (2)
C (1)	39 (3)	45 (3)	43 (3)	-6 (2)	10 (2)	-7 (2)
C (2)	46 (3)	47 (3)	49 (3)	-4 (2)	12 (2)	-4 (2)
C (3)	54 (3)	69 (4)	74 (4)	-21 (3)	13 (3)	12 (3)
C (4)	60 (3)	69 (4)	71 (4)	-15 (3)	-8 (3)	9 (3)
C (5)	73 (4)	55 (3)	49 (3)	-1 (2)	0 (3)	-2 (3)
C (6)	51 (3)	52 (3)	53 (3)	1 (2)	13 (2)	-3 (2)
C (7)	51 (3)	52 (3)	61 (3)	-5 (2)	25 (2)	5 (2)
C (8)	66 (3)	64 (3)	43 (3)	1 (2)	26 (2)	3 (3)
C (9)	77 (3)	52 (3)	53 (3)	-5 (2)	21 (3)	-15 (3)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 263mmd04.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	12679	8135	5798	81
H (4)	13639	8111	8693	88
H (5)	11815	8627	10124	77
H (6)	9059	9179	8675	63
H (7A)	10026	9241	3241	63
H (7B)	9957	8244	3115	63
H (8A)	7318	8838	591	67
H (8B)	7356	9730	1432	67
H (8C)	5622	9169	987	67
H (9A)	5572	7918	2657	73
H (9B)	7367	7611	3989	73
H (9C)	7147	7587	2069	73

## Apéndice B. Datos cristalográficos del compuesto [Pd(dmba)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-F)]<sub>2</sub> (5).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 034mmd07.

Identification code	034MMD07
Empirical formula	C30 H32 F2 N2 Pd2 S2
Formula weight	735.50
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 11.9991(6) Å    alpha = 90 deg. b = 14.2657(7) Å    beta = 90 deg. c = 17.5761(9) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3008.6(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.624 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.368 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1472
Crystal size	0.25 x 0.17 x 0.09 mm
Theta range for data collection	2.06 to 25.35 deg.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	24947
Independent reflections	5513 [R(int) = 0.0588]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.88473 and 0.74963
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5513 / 457 / 466
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0923
R indices (all data)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0967
Absolute structure parameter	0.03(4)
Largest diff. peak and hole	0.817 and -0.430 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 034mmd07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	1968(1)	1181(1)	-793(1)	46(1)
Pd(2)	2002(1)	1554(1)	1148(1)	49(1)
S(1)	1138(1)	608(1)	279(1)	49(1)
S(2)	3051(2)	2185(1)	63(1)	58(1)
F(2)	3061(5)	5662(3)	-499(4)	145(2)
N(1)	2663(4)	1693(4)	-1825(3)	56(2)
N(2)	2724(5)	2409(4)	2002(3)	63(2)
C(1)	992(6)	446(4)	-1496(4)	54(2)
C(2)	1307(6)	523(5)	-2261(4)	59(2)
C(3)	630(8)	178(5)	-2835(4)	78(2)
C(4)	-354(8)	-283(6)	-2659(5)	81(2)
C(5)	-638(7)	-380(5)	-1917(5)	71(2)
C(6)	4(6)	-37(5)	-1336(4)	59(2)
C(7)	2425(6)	963(5)	-2419(4)	68(2)
C(8)	3855(6)	1885(6)	-1803(4)	78(2)
C(9)	2092(7)	2587(4)	-2036(4)	70(2)
C(10)	1054(17)	1133(18)	2012(8)	59(2)
C(11)	1556(12)	1365(13)	2702(10)	64(2)
C(12)	1050(20)	1140(11)	3401(8)	71(3)
C(13)	70(20)	704(11)	3405(10)	71(3)
C(14)	-448(16)	462(13)	2741(10)	69(2)
C(15)	24(17)	682(19)	2033(10)	63(2)
C(10B)	1110(20)	1110(30)	2039(12)	60(2)
C(11B)	1435(16)	1470(20)	2758(15)	66(2)
C(12B)	640(30)	1296(16)	3348(13)	72(3)
C(13B)	-320(30)	824(17)	3256(14)	72(3)
C(14B)	-650(20)	507(19)	2552(15)	68(3)
C(15B)	110(20)	630(30)	1956(13)	64(2)
C(16)	2591(7)	1896(6)	2724(4)	84(3)
C(17)	3909(7)	2632(6)	1881(6)	96(3)
C(18)	2085(8)	3303(4)	2050(5)	84(2)
C(19)	1633(16)	-539(12)	426(16)	57(2)
C(20)	2715(16)	-794(11)	304(13)	61(2)
C(21)	3022(15)	-1725(12)	418(10)	67(2)
C(22)	2284(17)	-2391(11)	643(11)	74(3)
C(23)	1197(16)	-2120(11)	786(11)	69(3)
C(24)	861(15)	-1188(12)	684(10)	65(2)
F(1)	4108(14)	-1956(13)	307(11)	97(4)
C(19B)	1732(19)	-556(14)	381(18)	57(2)
C(20B)	2861(18)	-671(13)	381(16)	61(2)
C(21B)	3319(17)	-1555(14)	449(13)	67(2)
C(22B)	2690(20)	-2339(13)	513(14)	74(3)
C(23B)	1536(19)	-2213(14)	525(14)	72(3)
C(24B)	1049(18)	-1327(14)	442(13)	66(3)
F(1B)	4445(14)	-1666(14)	447(14)	96(4)
C(25)	2346(5)	3271(5)	-81(4)	54(2)
C(26)	2971(7)	4075(5)	-218(4)	70(2)
C(27)	2449(8)	4895(6)	-341(5)	80(3)
C(28)	1342(7)	5011(6)	-329(5)	76(2)
C(29)	699(7)	4215(6)	-180(5)	72(2)
C(30)	1199(6)	3363(6)	-55(4)	66(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 034mmd07.

---

Pd(1)-C(1)	1.999(7)
Pd(1)-N(1)	2.126(5)
Pd(1)-S(1)	2.2836(16)
Pd(1)-S(2)	2.4506(18)
Pd(2)-C(10)	1.990(10)
Pd(2)-C(10B)	1.997(13)
Pd(2)-N(2)	2.119(5)
Pd(2)-S(1)	2.2861(16)
Pd(2)-S(2)	2.4552(18)
S(1)-C(19)	1.759(17)
S(1)-C(19B)	1.81(2)
S(2)-C(25)	1.783(7)
F(2)-C(27)	1.348(9)
N(1)-C(8)	1.457(9)
N(1)-C(9)	1.494(8)
N(1)-C(7)	1.502(9)
N(2)-C(17)	1.472(10)
N(2)-C(16)	1.475(10)
N(2)-C(18)	1.491(8)
C(1)-C(6)	1.399(9)
C(1)-C(2)	1.402(9)
C(2)-C(3)	1.386(10)
C(2)-C(7)	1.506(10)
C(3)-C(4)	1.387(11)
C(4)-C(5)	1.355(11)
C(5)-C(6)	1.371(9)
C(10)-C(15)	1.394(13)
C(10)-C(11)	1.395(13)
C(11)-C(12)	1.408(14)
C(11)-C(16)	1.455(13)
C(12)-C(13)	1.334(16)
C(13)-C(14)	1.363(15)
C(14)-C(15)	1.403(13)
C(10B)-C(15B)	1.390(15)
C(10B)-C(11B)	1.414(15)
C(11B)-C(12B)	1.431(16)
C(11B)-C(16)	1.517(16)
C(12B)-C(13B)	1.342(18)
C(13B)-C(14B)	1.375(17)
C(14B)-C(15B)	1.403(16)
C(19)-C(20)	1.365(13)
C(19)-C(24)	1.386(13)
C(20)-C(21)	1.393(14)
C(21)-C(22)	1.357(15)
C(21)-F(1)	1.358(13)
C(22)-C(23)	1.384(15)
C(23)-C(24)	1.400(15)
C(19B)-C(20B)	1.365(14)
C(19B)-C(24B)	1.376(15)
C(20B)-C(21B)	1.382(15)
C(21B)-C(22B)	1.353(16)
C(21B)-F(1B)	1.359(14)
C(22B)-C(23B)	1.398(17)
C(23B)-C(24B)	1.400(16)
C(25)-C(30)	1.384(9)
C(25)-C(26)	1.391(9)
C(26)-C(27)	1.344(11)
C(27)-C(28)	1.339(10)
C(28)-C(29)	1.397(11)

C (29) -C (30)	1.372 (10)
C (1) -Pd (1) -N (1)	83.3 (2)
C (1) -Pd (1) -S (1)	93.8 (2)
N (1) -Pd (1) -S (1)	176.92 (16)
C (1) -Pd (1) -S (2)	175.33 (18)
N (1) -Pd (1) -S (2)	96.59 (16)
S (1) -Pd (1) -S (2)	86.21 (6)
C (10) -Pd (2) -C (10B)	2.6 (16)
C (10) -Pd (2) -N (2)	82.3 (6)
C (10B) -Pd (2) -N (2)	81.0 (9)
C (10) -Pd (2) -S (1)	94.1 (6)
C (10B) -Pd (2) -S (1)	95.5 (8)
N (2) -Pd (2) -S (1)	176.41 (18)
C (10) -Pd (2) -S (2)	174.9 (8)
C (10B) -Pd (2) -S (2)	176.7 (11)
N (2) -Pd (2) -S (2)	97.42 (18)
S (1) -Pd (2) -S (2)	86.04 (6)
C (19) -S (1) -Pd (1)	107.9 (8)
C (19B) -S (1) -Pd (1)	103.7 (9)
C (19) -S (1) -Pd (2)	107.3 (8)
C (19B) -S (1) -Pd (2)	107.2 (9)
Pd (1) -S (1) -Pd (2)	98.14 (6)
C (25) -S (2) -Pd (1)	99.7 (2)
C (25) -S (2) -Pd (2)	100.7 (2)
Pd (1) -S (2) -Pd (2)	89.45 (6)
C (8) -N (1) -C (9)	107.2 (6)
C (8) -N (1) -C (7)	109.6 (6)
C (9) -N (1) -C (7)	109.4 (5)
C (8) -N (1) -Pd (1)	115.3 (5)
C (9) -N (1) -Pd (1)	109.0 (4)
C (7) -N (1) -Pd (1)	106.2 (4)
C (17) -N (2) -C (16)	109.6 (6)
C (17) -N (2) -C (18)	108.7 (6)
C (16) -N (2) -C (18)	108.7 (6)
C (17) -N (2) -Pd (2)	114.7 (5)
C (16) -N (2) -Pd (2)	106.3 (4)
C (18) -N (2) -Pd (2)	108.8 (4)
C (6) -C (1) -C (2)	117.4 (7)
C (6) -C (1) -Pd (1)	129.1 (5)
C (2) -C (1) -Pd (1)	113.2 (5)
C (3) -C (2) -C (1)	120.9 (7)
C (3) -C (2) -C (7)	122.4 (7)
C (1) -C (2) -C (7)	116.7 (7)
C (2) -C (3) -C (4)	120.3 (8)
C (5) -C (4) -C (3)	118.5 (8)
C (4) -C (5) -C (6)	122.7 (8)
C (5) -C (6) -C (1)	120.2 (7)
N (1) -C (7) -C (2)	109.3 (5)
C (15) -C (10) -C (11)	118.0 (10)
C (15) -C (10) -Pd (2)	131.7 (12)
C (11) -C (10) -Pd (2)	110.2 (12)
C (10) -C (11) -C (12)	121.2 (11)
C (10) -C (11) -C (16)	121.0 (13)
C (12) -C (11) -C (16)	117.7 (14)
C (13) -C (12) -C (11)	119.6 (12)
C (12) -C (13) -C (14)	120.9 (12)
C (13) -C (14) -C (15)	121.4 (13)
C (10) -C (15) -C (14)	118.9 (12)
C (15B) -C (10B) -C (11B)	120.4 (13)
C (15B) -C (10B) -Pd (2)	122.3 (17)
C (11B) -C (10B) -Pd (2)	116.3 (17)
C (10B) -C (11B) -C (12B)	113.8 (13)
C (10B) -C (11B) -C (16)	111 (2)
C (12B) -C (11B) -C (16)	135 (2)

C (13B) -C (12B) -C (11B)	124.9 (16)
C (12B) -C (13B) -C (14B)	121.2 (16)
C (13B) -C (14B) -C (15B)	116.4 (16)
C (10B) -C (15B) -C (14B)	123.1 (16)
C (11) -C (16) -N (2)	109.1 (9)
N (2) -C (16) -C (11B)	109.4 (12)
C (20) -C (19) -C (24)	120.6 (13)
C (20) -C (19) -S (1)	123.1 (12)
C (24) -C (19) -S (1)	116.3 (12)
C (19) -C (20) -C (21)	118.8 (13)
C (22) -C (21) -F (1)	119.8 (12)
C (22) -C (21) -C (20)	122.5 (13)
F (1) -C (21) -C (20)	117.7 (12)
C (21) -C (22) -C (23)	118.1 (12)
C (22) -C (23) -C (24)	120.9 (12)
C (19) -C (24) -C (23)	118.9 (13)
C (20B) -C (19B) -C (24B)	119.7 (14)
C (20B) -C (19B) -S (1)	120.0 (14)
C (24B) -C (19B) -S (1)	120.3 (14)
C (19B) -C (20B) -C (21B)	120.3 (14)
C (22B) -C (21B) -F (1B)	117.3 (14)
C (22B) -C (21B) -C (20B)	122.7 (14)
F (1B) -C (21B) -C (20B)	120.1 (14)
C (21B) -C (22B) -C (23B)	116.6 (14)
C (22B) -C (23B) -C (24B)	121.9 (15)
C (19B) -C (24B) -C (23B)	118.8 (15)
C (30) -C (25) -C (26)	117.6 (8)
C (30) -C (25) -S (2)	123.4 (6)
C (26) -C (25) -S (2)	119.1 (5)
C (27) -C (26) -C (25)	119.7 (8)
C (28) -C (27) -C (26)	124.5 (8)
C (28) -C (27) -F (2)	116.3 (9)
C (26) -C (27) -F (2)	119.1 (8)
C (27) -C (28) -C (29)	116.8 (8)
C (30) -C (29) -C (28)	120.5 (7)
C (29) -C (30) -C (25)	120.9 (8)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 034mmd07.  
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)	45(1)	42(1)	52(1)	4(1)	4(1)	2(1)
Pd(2)	45(1)	45(1)	57(1)	-2(1)	-6(1)	3(1)
S(1)	48(1)	53(1)	47(1)	2(1)	0(1)	-8(1)
S(2)	43(1)	55(1)	77(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
F(2)	129(4)	61(3)	245(7)	14(4)	13(6)	-17(4)
N(1)	52(3)	52(3)	65(4)	17(3)	7(3)	10(3)
N(2)	65(4)	49(3)	75(4)	-14(3)	-21(3)	12(3)
C(1)	62(4)	38(3)	62(4)	1(3)	7(3)	11(3)
C(2)	83(5)	40(4)	54(4)	1(3)	6(4)	3(4)
C(3)	114(7)	66(5)	55(5)	-11(4)	4(5)	0(5)
C(4)	104(7)	73(6)	65(5)	-3(4)	-27(5)	-9(5)
C(5)	80(5)	63(5)	69(5)	-10(4)	-5(4)	-10(4)
C(6)	64(4)	58(4)	54(4)	2(3)	2(3)	-11(4)
C(7)	92(6)	62(5)	50(4)	-4(4)	21(4)	12(4)
C(8)	65(5)	93(6)	78(6)	16(4)	25(4)	-5(5)
C(9)	79(5)	58(4)	72(5)	13(3)	5(5)	17(4)
C(10)	78(4)	47(4)	53(3)	5(4)	5(3)	16(4)
C(11)	89(5)	52(5)	53(4)	-5(4)	8(3)	25(4)
C(12)	95(6)	65(5)	52(3)	2(4)	5(5)	32(5)
C(13)	100(6)	63(5)	51(4)	12(4)	12(5)	28(5)
C(14)	95(5)	58(4)	53(5)	11(4)	16(4)	13(4)
C(15)	83(4)	53(4)	52(4)	6(4)	16(4)	10(4)
C(10B)	80(4)	48(4)	53(4)	4(4)	7(4)	17(4)
C(11B)	90(5)	53(5)	55(4)	0(4)	5(4)	24(4)
C(12B)	95(6)	65(5)	54(4)	0(4)	7(4)	27(5)
C(13B)	99(6)	65(6)	52(5)	9(5)	12(5)	21(5)
C(14B)	93(5)	58(5)	51(5)	14(5)	15(4)	10(5)
C(15B)	85(5)	53(5)	52(4)	7(4)	13(4)	10(4)
C(16)	108(7)	80(6)	63(5)	-18(4)	-28(5)	15(5)
C(17)	62(5)	80(6)	146(8)	-36(6)	-42(6)	0(4)
C(18)	94(6)	46(4)	111(6)	-24(4)	-26(5)	22(5)
C(19)	68(5)	53(4)	49(4)	3(4)	1(4)	-15(3)
C(20)	72(5)	55(4)	56(4)	2(4)	6(4)	-8(4)
C(21)	78(5)	57(4)	66(4)	3(4)	8(5)	-5(4)
C(22)	92(6)	59(4)	71(6)	7(4)	6(5)	-10(4)
C(23)	85(6)	55(4)	67(6)	2(5)	9(5)	-20(4)
C(24)	78(5)	56(4)	60(5)	-1(5)	7(4)	-19(4)
F(1)	82(7)	78(8)	131(8)	11(7)	5(7)	16(5)
C(19B)	68(5)	54(4)	49(4)	5(4)	2(4)	-14(3)
C(20B)	69(5)	56(4)	57(5)	3(4)	6(5)	-10(4)
C(21B)	74(5)	59(5)	68(5)	2(5)	13(5)	-5(4)
C(22B)	89(6)	58(4)	76(6)	1(5)	9(6)	-9(4)
C(23B)	86(6)	56(4)	73(6)	0(5)	6(5)	-17(4)
C(24B)	76(5)	57(4)	63(6)	-1(5)	2(5)	-18(4)
F(1B)	75(6)	68(9)	144(10)	-13(8)	-4(8)	3(5)
C(25)	53(4)	56(4)	53(4)	-8(3)	-5(3)	-13(3)
C(26)	58(4)	59(5)	92(5)	-2(4)	3(5)	-16(4)
C(27)	103(6)	38(4)	99(7)	-1(4)	14(5)	-18(4)
C(28)	78(6)	60(5)	90(6)	-14(5)	0(5)	19(5)
C(29)	64(5)	72(6)	79(5)	-1(4)	0(4)	8(5)
C(30)	49(4)	55(4)	93(6)	9(4)	3(4)	0(4)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 034mmd07.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	837	256	-3341	94
H(4)	-809	-520	-3042	97
H(5)	-1296	-692	-1798	85
H(6)	-217	-125	-834	71
H(7A)	3001	486	-2409	82
H(7B)	2422	1249	-2919	82
H(8A)	4112	2035	-2306	118
H(8B)	4244	1342	-1620	118
H(8C)	3996	2405	-1470	118
H(9A)	2201	3041	-1639	104
H(9B)	1309	2473	-2100	104
H(9C)	2399	2821	-2503	104
H(12)	1397	1294	3857	85
H(13)	-275	563	3866	85
H(14)	-1124	145	2758	83
H(15)	-345	530	1584	75
H(12B)	796	1528	3830	86
H(13B)	-771	710	3677	87
H(14B)	-1339	227	2476	81
H(15B)	-55	375	1483	76
H(16A)	3216	1474	2798	100
H(16B)	2575	2335	3146	100
H(17A)	4169	3025	2287	144
H(17B)	3996	2953	1405	144
H(17C)	4334	2062	1873	144
H(18A)	1316	3168	2154	125
H(18B)	2142	3633	1575	125
H(18C)	2384	3684	2451	125
H(20)	3238	-353	148	73
H(22)	2503	-3013	699	89
H(23)	682	-2562	952	83
H(24)	132	-1008	788	78
H(20B)	3324	-151	335	73
H(22B)	3011	-2931	548	89
H(23B)	1077	-2733	589	86
H(24B)	278	-1260	429	79
H(26)	3745	4045	-224	84
H(28)	1017	5593	-415	91
H(29)	-74	4262	-166	86
H(30)	761	2841	50	79