



Informe de Trabajo Experimental



QUIMICA  
D.E.PG.

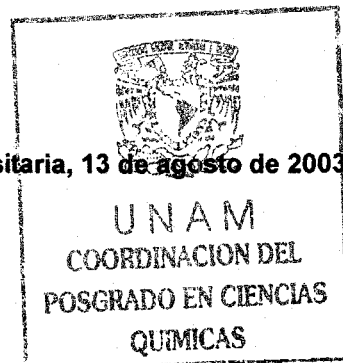
## COMPLEJOS DOBLEMENTE CICLOPALADADOS TIPO PINZA BASADOS EN LIGANTES FLUOROAZUFRADOS

Alumno: Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán

Tutor: Dr. Hugo Torrens Miquel

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

Cd. Universitaria, 13 de agosto de 2003.





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.

## 1. Introducción

Poder controlar las propiedades químicas de centros metálicos a través de un sistema de ligantes bien definidos, es uno de los principales objetivos en la química organometálica. Una de las diversas formas en la que el químico puede controlar dichas propiedades es a través del diseño de ligantes quelato. Estos ligantes pueden ser modificados en su estructura ya sea para inducir efectos electrónicos ó estéricos al metal, de tal forma que podamos controlar sus propiedades.

En química organometálica, la formación de un compuesto que contenga un enlace directo entre el metal y un átomo de carbono en un sistema quelato, da como resultado la formación de un metalociclo, el cual le proporciona una estabilidad adicional al enlace M-C<sup>1</sup>. Si el ligante es capaz de formar dos metalociclos, el enlace  $\sigma$  M-C se estabilizará aun más. Este tipo de ligantes son los denominados tipo "pinza". Presentan la fórmula general [2,6-(ECH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] (ECE) como se muestra en la figura 1, en donde se puede observar que es un sistema potencialmente tridentado con átomos donadores E, C, E donde E es un átomo neutro donador de dos electrones, como por ejemplo NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, AsR<sub>2</sub>, OR ó SR, mientras que C representa al átomo de carbono aniónico del anillo aromático 2, 6 disustituido.

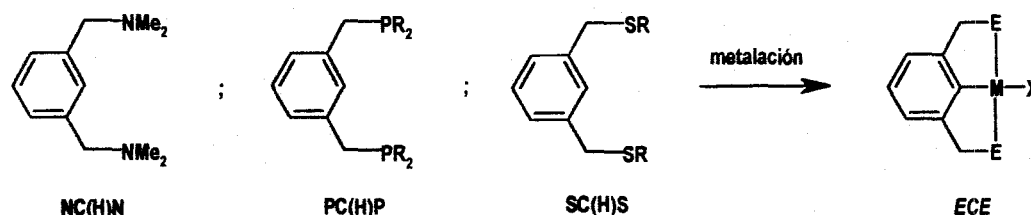


Figura 1. Esquema de ciclometalación de ligantes tipo pinza.

La manera de coordinación frecuentemente observada en este tipo de sistemas es la meridional  $\eta^3\text{-E,C,E}$ , en la cual el ligante se une al centro metálico en una forma tridentada actuando como un ligante donador de 6 electrones con los átomos donadores neutrales E en posición *trans*. De esta manera, el anillo aromático central se ve obligado a adquirir una conformación aproximadamente coplanar con el plano de coordinación del centro metálico en una geometría cuadrada cuando su configuración electrónica es  $d^8$ , ej. Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II) y Pt(II), o con el plano basal en una geometría octaédrica para metales con configuración electrónica  $d^6$  como Ru(II), Rh(III) e Ir(III).

<sup>1</sup> Parshall, G. W., *Acc. Chem. Res.*, 1970, 3, 139.



Los ligantes pueden ser modificados químicamente en distintos sitios dependiendo de los objetivos específicos que se quieran alcanzar: la modificación sobre los sustituyentes del átomo donador *E*, permite ajustar las propiedades estéricas y electrónicas del metal sin cambiar considerablemente su patrón de enlace; se puede funcionalizar el anillo aromático central<sup>2</sup>; los complejos ciclotalados pueden utilizarse como bloques de construcción<sup>3</sup>; se pueden introducir grupos asimétricos que induzcan quiralidad al centro metálico<sup>4</sup>; etc. Los sitios de potencial modificación en los ligantes pinzas se muestran en la figura 2.

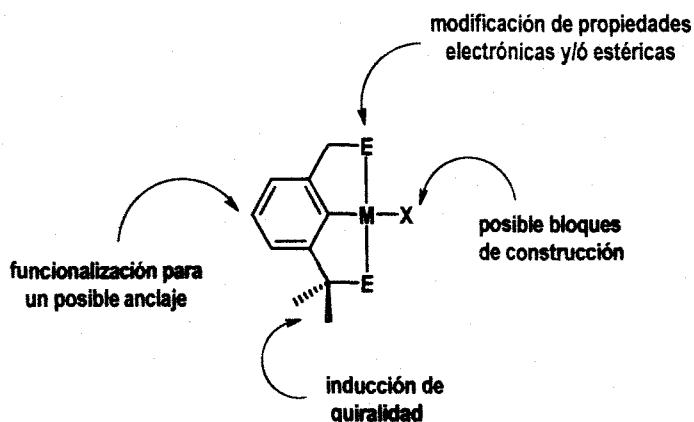


Figura 2. Potenciales sitios de modificación de ligantes pinza.

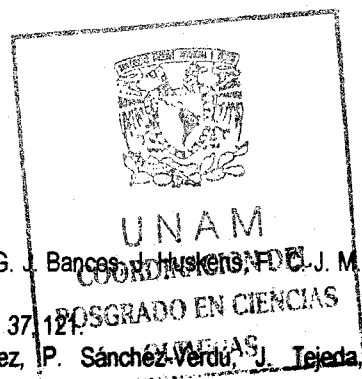
Cabe señalar que la mayor parte de la investigación en este tipo de compuestos se ha enfocado a ligantes base nitrógeno y fósforo. Los ligantes pinza base azufre han tenido una aplicación muy enfocada hacia catálisis, mientras que la investigación en ligantes base oxígeno ha sido prácticamente nula.

En el presente informe de trabajo se presentan la síntesis y caracterización de una familia de ligantes del tipo doble pinza  $SR_rCSR_r$ , donde  $R_r = o, m, p-C_6H_4F$ ; 2,3,5,6- $C_6HF_4$  y sus complejos doblemente ciclopaladados, los cuales podrían utilizarse como bloques de construcción ya que esta unidad proporciona un fragmento lineal con dos sitios de enlace al metal en posiciones opuestas en el mismo anillo aromático. La figura 3 muestra en esquema los compuestos sintetizados.

<sup>2</sup> A. Friggeri, H. J. van Manen, T. Auletta, X. M. Li, S. Zapotoczny, H. Schönherr, G. J. Bancas, J. H. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6388.

<sup>3</sup> J. R. Hall, S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, G. P. A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 121.

<sup>4</sup> E. Díez-Barra, J. Guerra, I. López-Solera, S. Merino, J. Rodríguez-López, P. Sánchez-Verdú, J. Tejada, *Organometallics*, **2003**, 22, 541.



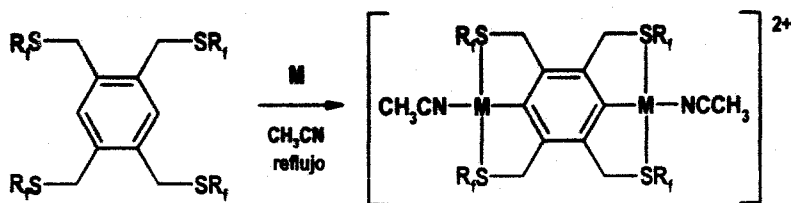


Figura 3. Esquema de síntesis de compuestos doblemente ciclometalados.

## 2. Parte Experimental

**Generales.** Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de aire. El compuesto  $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetrakisbromodureno se compró de Aldrich y los tioles fluoroazufrados de Oakwood Products. Ellos se utilizaron sin previa purificación. Los espectros de IR se adquirieron en un espectrómetro Nicolet Avatar FT-IR, utilizando la ventana de KBr. Las muestras se prepararon en pastilla. Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas de alta resolución Jeol (JMS-5X102A) con posibilidad de introducción directa o indirecta por cromatografía de gases. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ , se adquirieron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de alta resolución Varian (Unity Inova). En todos los casos se utilizó acetona deuterada como disolvente. Los desplazamientos químicos están referidos a  $\text{CHD}_2\text{COCD}_3$ :  $\delta^1\text{H}=2.05(5)$  ppm,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ :  $\delta^{13}\text{C}=29.97(7)$  ppm y TFA:  $\delta^{19}\text{F}=-77.000(1)$  ppm. Los resultados de los análisis elementales de las diversas muestras se obtuvieron en un equipo Fisons EA1108 (CHNS-0). Los disolventes utilizados se secaron utilizando el método reportado en la literatura<sup>5</sup>.

**Síntesis de las materias primas  $\text{Pb}(\text{SR}_1)_2$ .**  $\text{R}_1 = o, m, p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ ;  $2,3,5,6\text{-SC}_6\text{HF}_4$ . Se disuelve un exceso de acetato de plomo en agua destilada al cual se le añaden 5 g del tiol correspondiente ( $\text{HSR}_1$ ) observando la precipitación inmediata del compuesto de plomo. Se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 h y se filtra el sólido (amarillo en todos los casos a excepción del  $\text{Pb}(2,3,5,6\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2$ , el cual es blanco). Se lava con abundante agua. Los rendimientos oscilan entre 80 y 90%. pf desc. 220 C. IR:  $\text{Pb}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$  3055, 1564, **1465**, 1204, 1117, 1064, 1028, 815, **742**, 668  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Pb}(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$  3065, **1573**, **1466**, 1409, 1264, 1219, 1088, **877**, **772**, 681  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Pb}(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$  3111, 1628, **1481**, 1430, 1169, **914**, 889, 833, 711  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Pb}(2,3,5,6\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2$  3083, 1631, **1488**, 1432, 1172, 915, 889, 855, 712  $\text{cm}^{-1}$ .

**Síntesis de  $[1,2,4,5\text{-}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{FCH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2]$   $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetrakis(*o*-fluorobencentoéter)dureno (1a).** Se disuelven 113.1 mg (0.25 mmol) de  $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetrakisbromodureno en aproximadamente 50 mL de MeCN dando como resultado una disolución incolora a la cual se le añaden 249.8 mg (0.54 mmol) del compuesto *o*-fluorobencentiolato de plomo  $\text{Pb}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$ . Se forma una suspensión amarilla. Se deja en agitación y calentamiento por 20 h. Al final del proceso,

<sup>5</sup> Perrin, D. D. and Armarego, W. L. F., Purification Of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, 3<sup>rd</sup> Edition, UK 1992.

se filtra el bromuro de plomo obteniéndose una disolución incolora. Se evapora el MeCN obteniéndose un polvo blanco, el cual se recrystaliza de acetona obteniéndose 115.3 mg (0.18 mmol) del ligante **1a** con un rendimiento del 72%. *pf*= 65-66 C. IR: 2922, 1472  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ); 3030  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático}}$ ); 1593  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCaromático}}$ ); 822  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático1,2,4,5-tetrasustituido}}$ ); 758  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático-o-sustituido}}$ ); 1220, 1260  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFaromático}}$ ). Masas IE: Ión molecular calculado: 638 m/z, experimental(%): 638(2) m/z. Fragmentos(%): 511(100), 383(80), 257(40), 130(10). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz):  $\delta$  4.234 ( $\text{H}_3$ , s, 8H), 7.127 ( $\text{H}_1$   $\text{H}_6$   $\text{H}_9$ , m, 10H), 7.320 ( $\text{H}_7$   $\text{H}_8$ , m, 8H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz):  $\delta$  35.403 ( $\text{C}_3$ ), 133.511 ( $\text{C}_1$ ), 135.800 ( $\text{C}_2$ ), 123.530 ( $\text{C}_4$   $^2\text{J}_{\text{CF}}=17.7$  Hz), 162.158 ( $\text{C}_5$   $\text{J}_{\text{CF}}=244.1$  Hz), 116.356 ( $\text{C}_6$   $^2\text{J}_{\text{CF}}=22.6$  Hz), 129.962 ( $\text{C}_7$   $^3\text{J}_{\text{CF}}=8.1$  Hz), 133.511 ( $\text{C}_8$ ), 125.685 ( $\text{C}_9$   $^3\text{J}_{\text{CF}}=4.1$  Hz). RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz):  $\delta$  -111.203 ( $^3\text{J}_{\text{F-H}_6}=9.97$  Hz  $^4\text{J}_{\text{F-H}_7}=7.55$  Hz  $^5\text{J}_{\text{F-H}_8}=5.19$  Hz  $^4\text{J}_{\text{F-H}_9}=-0.02$  Hz).

**Síntesis de [1,2,4,5-(*m*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>]  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha''''$ -tetrakis(*m*-fluorobencentoéter)dureno (**1b**).** Se disuelven 111.6 mg (0.248 mmol) de  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha''''$ -tetrakisbromodureno en la mínima cantidad de MeCN dando como resultado una disolución incolora a la cual se le añaden 230.8 mg (0.5 mmol) del compuesto *m*-fluorobencentiolato de plomo Pb(*m*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>2</sub>. Se forma una suspensión amarilla. Se deja en agitación y calentamiento por 24 h. Al final del proceso, se filtra el bromuro de plomo obteniéndose una disolución incolora. Se evapora el MeCN y se obtienen 156.2 mg (0.24 mmol) de un sólido cristalino blanco del ligante **1b**. Rendimiento del 98.5%. *pf*= 95-96 C. IR: 2936, 1471  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ); 3066  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático}}$ ); 1600, 1578  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCaromático}}$ ); 885  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático1,2,4,5-tetrasustituido}}$ ); 677, 784  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático-m-sustituido}}$ ); 1211, 1264  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFaromático}}$ ). Masas IE: Ión molecular calculado: 638 m/z, experimental(%): 638(5) m/z. Fragmentos(%): 511(80), 383(100), 257(40), 130(10). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz):  $\delta$  4.346 ( $\text{H}_3$ , s, 8H), 6.954 ( $\text{H}_5$ , m, 4H), 7.106 ( $\text{H}_7$   $\text{H}_9$ , m, 8H), 7.306 ( $\text{H}_1$   $\text{H}_8$ , m, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz):  $\delta$  35.641 ( $\text{C}_3$ ), 133.404 ( $\text{C}_1$ ), 135.674 ( $\text{C}_2$ ), 139.900 ( $\text{C}_4$   $^3\text{J}_{\text{CF}}=7.7$  Hz), 113.862 ( $\text{C}_5$   $^2\text{J}_{\text{CF}}=21.4$  Hz), 163.635 ( $\text{C}_6$   $\text{J}_{\text{CF}}=244.8$  Hz), 116.450 ( $\text{C}_7$   $^2\text{J}_{\text{CF}}=23.2$  Hz), 131.394 ( $\text{C}_8$   $^3\text{J}_{\text{CF}}=8.8$  Hz), 125.784 ( $\text{C}_9$   $^4\text{J}_{\text{CF}}=2.8$  Hz). RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz):  $\delta$  -113.096 ( $^3\text{J}_{\text{F-H}_5}=8.88$  Hz  $^3\text{J}_{\text{F-H}_7}=7.18$  Hz  $^4\text{J}_{\text{F-H}_8}=8.76$  Hz  $^5\text{J}_{\text{F-H}_9}=0.43$  Hz). Análisis Elemental: Fórmula mínima C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>F<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. calculado: C 63.93%, H 4.10%, S 20.08%. experimental: C 61.93%, H 4.27%, S 19.19%.

**Síntesis de [1,2,4,5-(*p*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>]  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha''''$ -tetrakis(*p*-fluorobencentoéter)dureno (**1c**).** Se disuelven 111.8 mg (0.25 mmol) de  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha''''$ -tetrakisbromodureno en MeCN dando como resultado una disolución incolora a la cual se le añaden 237.2 mg (0.51 mmol) del compuesto *p*-fluorobencentiolato de plomo Pb(*p*-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>2</sub>. Se forma una suspensión amarilla. Se deja en agitación y calentamiento por 17 h. Al final del proceso, se filtra el bromuro de plomo obteniéndose una disolución incolora. Se evapora el MeCN y se obtiene un polvo blanco, el cual se recrystaliza de acetona obteniéndose 126.6 mg (0.20 mmol) del ligante **1c** con un rendimiento del 79.3%. *pf*= 107-108 C. IR: 2926  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ); 3060  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático}}$ ); 1588, 1488  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCaromático}}$ ); 820  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático1,2,4,5-tetrasustituido}}$ ); 804  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático-p-sustituido}}$ ); 1220  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFaromático}}$ ). Masas IE: Ión molecular

calculado: 638 m/z, experimental(%): 638(2) m/z. Fragmentos(%): 511(70), 383(100), 257(60), 130(10). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz): δ 4.153 (H<sub>3</sub>, s, 8H), 7.061 (H<sub>1</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>, m, 10H), 7.338 (H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, m, 8H). RMN <sup>13</sup>C (75.5 MHz): δ 37.252 (C<sub>3</sub>), 133.532 (C<sub>1</sub>), 135.792 (C<sub>2</sub>), 132.000 (C<sub>4</sub> <sup>4</sup>J<sub>CF</sub>=2.8 Hz), 134.153 (C<sub>5</sub> C<sub>9</sub> <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>=7.7 Hz), 116.736 (C<sub>6</sub> C<sub>8</sub> <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=21.8 Hz), 162.897 (C<sub>7</sub> J<sub>CF</sub>=244.6 Hz). RMN <sup>19</sup>F (282 MHz): δ -111.725 (<sup>4</sup>J<sub>F-H5</sub>=<sup>4</sup>J<sub>F-H9</sub>=5.27 Hz <sup>3</sup>J<sub>F-H6</sub>=<sup>3</sup>J<sub>F-H8</sub>=8.81 Hz). Análisis Elemental: Fórmula mínima C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>F<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. calculado: C 63.93%, H 4.10%, S 20.08%. experimental: C 63.02%, H 4.32%, S 19.56%.

**Síntesis de [1,2,4,5-(2,3,5,6-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] α,α',α'',α''''-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorobencioéter)dureno (1d).** Se disuelven 105.9 mg (0.23 mmol) de α,α',α'',α''''-tetrakisbromodureno en MeCN dando como resultado una disolución incolora a la cual se le añaden 267.6 mg (0.47 mmol) del compuesto 2,3,5,6-tetrafluorobencioolato de plomo Pb(2,3,5,6-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Se forma una suspensión blanca. Se deja en agitación y calentamiento por 18 h. Al final del proceso, se filtra el bromuro de plomo obteniéndose una disolución incolora. Se evapora el MeCN y se obtienen 191.7 mg (0.22 mmol) de un sólido cristalino blanco del ligante **1d** con un rendimiento del 97%. pf= 164-165 C. IR: 3083 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CHaromático</sub>); 1631, 1488 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CCaromático</sub>); 855 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CHaromático</sub>1,2,4,5-tetrasustituído); 915 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CHaromático</sub>1,2,3,5,6-pentasustituído); 1229, 1172 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CFaromático</sub>). Masas FAB+: Ión molecular calculado: 854 m/z, experimental(%): 853(1) m/z. Fragmentos(%): 673(5), 493(2). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz): δ 4.348 (H<sub>3</sub>, s, 8H), 7.033 (H<sub>1</sub>, s, 2H), 7.580 (H<sub>7</sub>, tt, <sup>3</sup>J<sub>H7-F6</sub>=<sup>3</sup>J<sub>H7-F8</sub>=10.2 Hz <sup>4</sup>J<sub>H7-F5</sub>=<sup>4</sup>J<sub>H7-F9</sub>=7.5 Hz, 4H). RMN <sup>13</sup>C (75.5 MHz): δ 36.211 (C<sub>3</sub>), 133.876 (C<sub>1</sub>), 136.005 (C<sub>2</sub>), 114.666 (C<sub>4</sub> <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=25.1 Hz), 147.828 (C<sub>5</sub> C<sub>9</sub> J<sub>CF</sub>=244.7 Hz), 146.866 (C<sub>6</sub> C<sub>8</sub> J<sub>CF</sub>=247.4 Hz), 108.181 (C<sub>7</sub> <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>=23.6 Hz). RMN <sup>19</sup>F (282 MHz): δ -134.672 (F<sub>5</sub> F<sub>9</sub>, m, 8F), -139.504 (F<sub>6</sub> F<sub>8</sub>, m, 8F). Análisis Elemental: Fórmula mínima C<sub>34</sub>H<sub>14</sub>F<sub>16</sub>S<sub>4</sub>. calculado: C 47.78%, H 1.65%, S 15.01%. experimental: C 47.74%, H 1.77%, S 14.34%.

**Síntesis *in situ* de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.** Se disuelve la cantidad estequiométrica calculada de PdCl<sub>2</sub> para cada una de las reacciones en aproximadamente 20 mL de MeCN. La disolución se toma anaranjada. A dicha disolución, se le añade una disolución de trifluorometilsulfonato de plata en una relación estequiométrica 2:1. Se deja en agitación y calentamiento por 1 h. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a través de celita, obteniéndose una disolución amarilla de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

**Síntesis de [Pd<sub>2</sub>{2,3,5,6(o-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>}(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (2a).** Se disuelven 100.5 mg (0.157 mmol) del ligante **1a** en aproximadamente 20 mL de MeCN. Esta disolución se añade, gota a gota, mediante un embudo de adición, a 0.314 mmol de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> preparado *in situ*. Una vez terminada la adición, se deja en agitación y calentamiento a reflujo por 19 h. Al final de dicho tiempo, la disolución presenta un color amarillo brillante. Se deja enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se filtra. Al evaporar el disolvente, aparece un polvo anaranjado. Se añade CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtra un sólido amarillo **2a**. pf desc. 190 C. IR: 2922, 1450 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CH2</sub>); 3082 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CHaromático</sub>); 1579, 1477 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CCaromático</sub>); 764 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CHaromático-o-sustituído</sub>); 1234, 1265 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CFaromático</sub>);

1015  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFtriflato}}$ ); 2362  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ). Masas FAB+: Ión molecular calculado: 1230 m/z, experimental(%): 999[M-2CH<sub>3</sub>CN-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>](30), 849(10), 755(10), 627(5), 499(5). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz):  $\delta$  4.855 (H<sub>3</sub>, s, 8H), 7.352 (H<sub>6</sub> H<sub>8</sub>, m, 8H), 7.642 (H<sub>7</sub>, m, 4H), 8.096 (H<sub>9</sub>, m, 4H). RMN <sup>13</sup>C (75.5 MHz):  $\delta$  48.692 (C<sub>3</sub>), 154.632 (C<sub>1</sub>), 145.635 (C<sub>2</sub>), 118.792 (C<sub>4</sub> <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=16.1 Hz), 161.656 (C<sub>5</sub> J<sub>CF</sub>=250.7 Hz), 117.806 (C<sub>6</sub> <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=21.6 Hz), 134.980 (C<sub>7</sub> <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>=8.6 Hz), 136.226 (C<sub>8</sub>), 126.694 (C<sub>9</sub> <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>=3.5 Hz). RMN <sup>19</sup>F (282 MHz):  $\delta$  -104.967 (F<sub>5</sub>, s, 4F), -76.458 (SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, s, 6F). Análisis Elemental: Fórmula mínima C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>F<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>. calculado: C 39.06%, H 2.46%, S 15.64%. experimental: C 37.64%, H 2.00%, S 15.87%.

**Síntesis de [Pd<sub>2</sub>{2,3,5,6(m-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>}(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (2b).** Se disuelven 70 mg (0.109 mmol) del ligante **1b** en aproximadamente 20 mL de MeCN. Esta disolución se añade, gota a gota, mediante un embudo de adición, a 0.218 mmol de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> preparado *in situ*. Una vez terminada la adición, se deja en agitación y calentamiento a reflujo por 13 h. Al final de dicho tiempo, la disolución presenta un color amarillo brillante. Se evapora el disolvente hasta un volumen aproximado de 3 mL y se agrega éter etílico para precipitar un polvo amarillo. Se separa mediante filtración y se pesan 88 mg (0.07 mmol) del complejo **2b** (rendimiento=65%). *pf desc.* 190 C. IR: 2931  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ); 3071  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático}}$ ); 1590, 1477  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCaromático}}$ ); 672, 783  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático-m-sustituido}}$ ); 1226, 1261  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFaromático}}$ ); 1031  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFtriflato}}$ ); 2317, 2289  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ). Masas FAB+: Ión molecular calculado: 1230 m/z, experimental(%): 999[M-2CH<sub>3</sub>CN-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>](100), 849(10), 755(20), 627(10), 499(10). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz):  $\delta$  4.960 (H<sub>3</sub>, s 8H), 7.366 (H<sub>5</sub>, m, 4H), 7.591 (H<sub>7</sub>, m, 4H), 7.688 (H<sub>8</sub>, m, 4H), 7.760 (H<sub>9</sub>, m, 4H). RMN <sup>13</sup>C (75.5 MHz):  $\delta$  48.453 (C<sub>3</sub>), 152.291 (C<sub>1</sub>), 146.366 (C<sub>2</sub>), 133.806 (C<sub>4</sub> <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>=7.7 Hz), 118.526 (C<sub>5</sub> <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=21.4 Hz), 163.371 (C<sub>6</sub> J<sub>CF</sub>=249.6 Hz), 119.142 (C<sub>7</sub> <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=24.3 Hz), 132.769 (C<sub>8</sub> <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>=8.4 Hz), 128.614 (C<sub>9</sub> <sup>4</sup>J<sub>CF</sub>=3.2 Hz). RMN <sup>19</sup>F (282 MHz):  $\delta$  -110.628 (F<sub>6</sub>, s, 4F), -78.310 (SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, s, 6F). Análisis Elemental: Fórmula mínima C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>F<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>. calculado: C 39.06%, H 2.46%, S 15.64%. experimental: C 37.56%, H 2.18%, S 14.91%.

**Síntesis de [Pd<sub>2</sub>{2,3,5,6(p-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>}(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (2c).** Se disuelven 69.6 mg (0.11 mmol) del ligante **1c** en aproximadamente 15 mL de MeCN. Esta disolución se añade, gota a gota, mediante un embudo de adición, a 0.22 mmol de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> preparado *in situ*. Una vez terminada la adición, se deja en agitación y calentamiento a reflujo por 16 h. Al final de dicho tiempo, la disolución presenta un color amarillo brillante. Se evapora el disolvente hasta un volumen aproximado de 3 mL y se agrega éter etílico para precipitar un polvo anaranjado. Se separa mediante filtración y se pesan 127.1 mg (0.103 mmol) del complejo **2c** (rendimiento=98%). *pf desc.* 200 C. IR: 2926  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ); 3067  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático}}$ ); 1662, 1588, 1492  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCaromático}}$ ); 835  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CHaromático-p-sustituido}}$ ); 1245, 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFaromático}}$ ); 1030  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CFtriflato}}$ ); 2295  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ). Masas FAB+: Ión molecular calculado: 1230 m/z, experimental(%): 999[M-2CH<sub>3</sub>CN-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>](5), 849(1), 755(2), 617(2), 499(1). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz):  $\delta$  4.849 (H<sub>3</sub>, s, 8H), 7.288 (H<sub>6</sub> H<sub>8</sub>, m, 8H), 7.980 (H<sub>5</sub> H<sub>9</sub>, m, 8H). RMN <sup>13</sup>C (75.5 MHz):  $\delta$  49.377 (C<sub>3</sub>), 150.982 (C<sub>1</sub>), 146.251 (C<sub>2</sub>), 127.684 (C<sub>4</sub> <sup>4</sup>J<sub>CF</sub>=3.3 Hz),





135.591 ( $C_5 C_9 {}^3J_{CF}=8.9$  Hz), 117.930 ( $C_6 C_8 {}^2J_{CF}=23.0$  Hz), 164.822 ( $C_7 J_{CF}=251.0$  Hz). RMN  $^{19}F$  (282 MHz):  $\delta$  -110.101 ( $F_7$ , s, 4F), -78.234 ( $SO_3CF_3$ , s, 6F). Análisis Elemental: Fórmula mínima  $C_{40}H_{30}F_{10}N_2S_6O_6Pd_2$ . calculado: C 39.06%, H 2.46%, S 15.64%. experimental: C 36.19 %, H 2.07%, S 16.24%.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Sobre los ligantes

El método de síntesis para todos los ligantes orgánicos aquí reportados fue similar. Se hicieron pruebas con distintos disolventes como acetona, tolueno y acetonitrilo. Los rendimientos y la pureza de los productos obtenidos en los tres casos fue similar. Al final se utilizó al acetonitrilo como disolvente para todas las reacciones debido a que su alto punto de ebullición (81.60 C) permite alcanzar altas temperaturas de reflujo. Además, su constante dieléctrica relativamente alta (37.5) y su momento dipolar (3.44 D), favorecen el mecanismo propuesto de desplazamiento nucleofílico de los átomos de bromo para la formación de los tioéteres fluorados<sup>6</sup>.

Una vez estandarizado el disolvente, se procedió a cuantificar las reacciones. Todos los ligantes se sintetizaron mediante un desplazamiento nucleofílico del átomo de bromo del  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''$ -tetrakisbromodureno por el grupo  $SR_f$ , ( $R_f=o,m,p-SC_6H_4F$ ; 2,3,5,6- $SC_6HF_4$ ) en acetonitrilo a reflujo siguiendo el siguiente esquema,

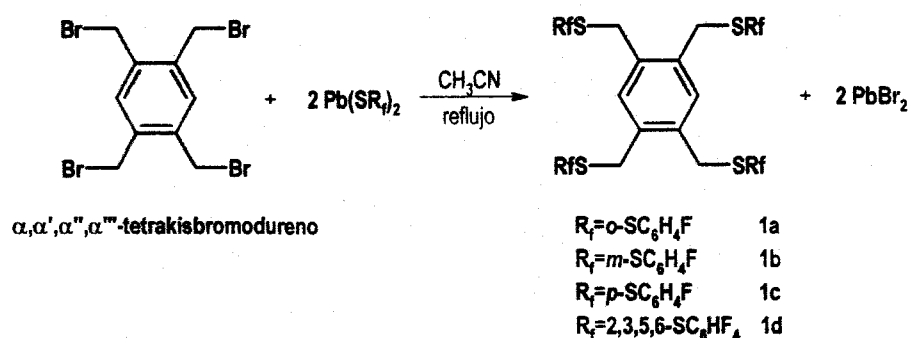


Figura 3. Esquema de síntesis de los ligantes del tipo doble pinza  $SR_fCSR_f$ .

En todos los casos se obtuvieron sólidos blancos los cuales se mandaron a análisis después de una purificación por recristalización de acetona.

<sup>6</sup> Loeb, S. J.; Shimizu, K. H.; Wisner, J. A., *Organometallics* 1998, 17, 2324.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  son evidencia de compuestos simétricos. En RMN de  $^1\text{H}$ , se observan los grupos de señales correspondientes a un solo tipo de anillo fluoroazufrado, una sola señal para los protones del anillo aromático central y una sola señal para los cuatro grupos bencílicos presentes; en RMN de  $^{13}\text{C}$ , al igual que en RMN de  $^1\text{H}$ , sólo se observan las señales correspondientes para el compuesto tetrasustituído y en la RMN de  $^{19}\text{F}$ , sólo se observa un solo tipo de átomo de flúor. La asignación para cada una de las señales de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  se llevó a cabo con la ayuda del espectro de correlación en dos dimensiones HÉCTOR.

Cabe mencionar que los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a los grupos bencílicos son diferentes para cada uno de los cuatro ligantes sintetizados. Si los comparamos con el desplazamiento químico de la materia prima  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha''''$ -tetrakis-bromodureno (4.79 ppm), observamos que se desplazan hacia altos campos. Evidencia de que los grupos fluoroazufrados  $R_f$  no ejercen la misma desprotección sobre los protones bencílicos como lo hace el Br, el cuál es más electronegativo.

**Tabla 1. Desplazamiento químicos de los protones bencílicos para las diferentes moléculas orgánicas.**

Molécula	$\delta \text{CH}_2$ (ppm)
[1,2,4,5-(BrCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ]	4.79
[1,2,4,5-( <i>o</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ] (1a)	4.23
[1,2,4,5-( <i>m</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ] (1b)	4.35
[1,2,4,5-( <i>p</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ] (1c)	4.15
[1,2,4,5-(2,3,5,6-SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ] (1d)	4.35

En cuanto a los espectros de masas se logra ver el ión molecular para los ligantes **1a**, **1b** y **1c** los cuales se caracterizaron utilizando el método de impacto electrónico. Se observan además las pérdidas sucesivas de cada uno de los cuatro anillos fluoroazufrados (127 m/z). Todas las señales presentan el patrón isotópico correspondiente a su fórmula mínima. En el caso del ligante **1d**, el método de análisis utilizado fue FAB+ debido a su alto peso molecular. Aquí, se logra observar una señal que correspondería al ión molecular pero con una intensidad tan baja que no se le puede asignar con exactitud. Lo que sí se observa claramente son los fragmentos correspondientes a la pérdida de uno y dos anillos fluoroazufrados (180 m/z). Al igual que los otros tres ligantes, las señales presentan el patrón isotópico correspondiente a su fórmula mínima.

En resumen, los análisis realizados sobre los cuatro ligantes, dan cuenta del logro satisfactorio, y con buenos rendimientos, de la síntesis química de ligantes del tipo doble pinza  $\text{SR}_f\text{CSR}_f$ . Además observamos que los grupos  $R_f$  utilizados presentan una electronegatividad menor al Br.

### 3.2 Sobre los complejos

La ruta sintética para los complejos bimetálicos fue similar en todos los casos utilizando el método de ciclometalación directa. A una disolución en acetonitrilo del ligante, se le añadió la materia prima de paladio  $[Pd(CH_3CN)_4][CF_3SO_3]_2$  preparada *in situ*, y se calentó a reflujo por cerca de 1 día, lo cual permitió alcanzar la energía necesaria para llevar a cabo la ciclometalación. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina. La ruta de síntesis se resume en el siguiente esquema.

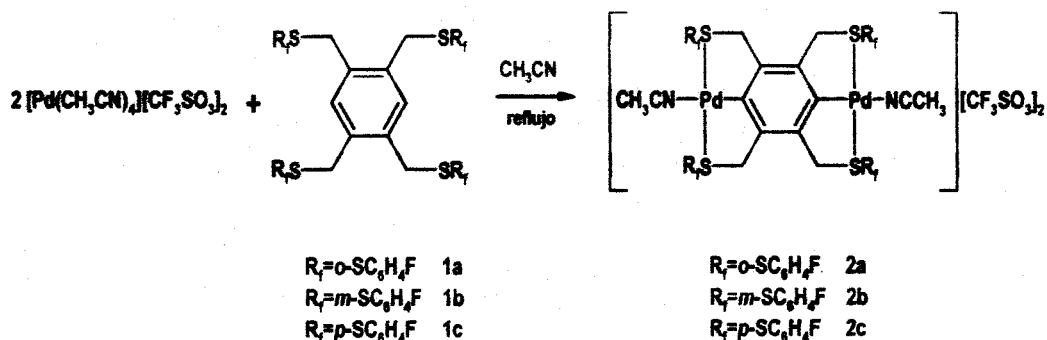


Figura 4. Esquema de síntesis de los complejos doblemente ciclopaladados.

Los productos obtenidos se aislaron de la mezcla de reacción por precipitación con éter dietílico obteniéndose polvos cristalinos color amarillo.

En los casos donde hubo reacción (2a, 2b y 2c), se observó la activación del enlace C-H seguido de una ciclometalación para dar como resultado el complejo dimetálico. Cabe señalar que no se observaron compuestos con otra forma de coordinación que la tridentada meridional  $\eta^3\text{-S,C,S}$ .

Al igual que en los ligantes, los espectros de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{19}F$  son evidencia de compuestos simétricos. La evidencia más clara de la doble ciclopaladación se observa en la desaparición de la señal de los dos protones del anillo aromático central. Esto está en concordancia con la estructura propuesta, que consiste en la doble ciclometalación del anillo aromático central generando cuatro ciclos de 5 miembros que estabilizarían a los dos enlaces Pd-C formados. Además, la señal correspondiente a los grupos bencilo, se ensancha considerablemente debido a la lenta interconversión de los protones ocasionada por la formación del metalocilo lo que hace que la molécula pierda flexibilidad en esta zona y se vuelva más rígida. Algo similar se observa en el espectro de RMN de  $^{19}F$  en donde la señal asignada al átomo de flúor se ensancha, pero además aparece un nuevo singulete que integra para 6 átomos de flúor el cual se asigna a los dos grupos  $CF_3$  de los dos aniones trifluorometilsulfonato (triflato) presentes los cuales se necesitan para contrarrestar la carga 2+ del complejo doblemente ciclopaladado.

Para los tres compuestos doblemente ciclopaladados, observamos una tendencia en cuanto a los cambios en la frecuencia de RMN de  $^{13}\text{C}$  que forman los metalociclos. En los tres casos observamos un desplazamiento hacia bajo campo, siendo el más notorio el del carbono que forma el enlace  $\sigma$  Pd-C ( $\Delta$  ppm=17-21). Por otro lado, en los tres casos se observa que el átomo de carbono *ipso* a azufre en los cuatro anillos fluoroazufrados, sufre un desplazamiento químico hacia alto campo. Las demás señales no sufren cambio considerable en su desplazamiento químico. En las siguientes tablas se resumen estos cambios.

Tabla 3. Cambios en las frecuencias de resonancia para  $^{13}\text{C}$  de los metalociclos en el complejo 2a.

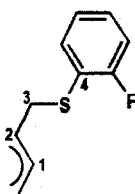
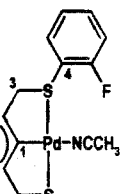
			$ \Delta \text{ ppm} $ (KHz)
<b>1</b>	113.511 ppm	154.632 ppm	21.121 (1.59)
<b>2</b>	135.800 ppm	145.635 ppm	9.835 (0.74)
<b>3</b>	35.403 ppm	48.692 ppm	13.289 (1)
<b>4</b>	123.530 ppm	118.792 ppm	4.738 (0.36)

Tabla 4. Cambios en las frecuencias de resonancia para  $^{13}\text{C}$  de los metalociclos en el complejo 2b.

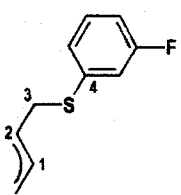
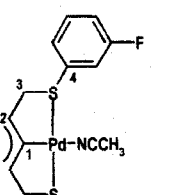
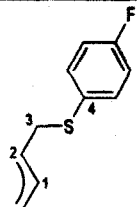
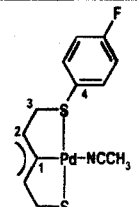
			$ \Delta \text{ ppm} $ (KHz)
<b>1</b>	133.404 ppm	152.291 ppm	18.887 (1.42)
<b>2</b>	135.674 ppm	146.366 ppm	10.692 (0.81)
<b>3</b>	35.641 ppm	48.453 ppm	12.812 (0.97)
<b>4</b>	139.900 ppm	133.806 ppm	6.094 (0.46)

Tabla 5. Cambios en las frecuencias de resonancia para  $^{13}\text{C}$  de los metalociclos en el complejo 2c.

			$ \Delta \text{ ppm}  \text{ (KHz)}$
1	133.532 ppm	150.982 ppm	17.45 (1.32)
2	135.792 ppm	146.251 ppm	10.459 (0.79)
3	37.252 ppm	49.377 ppm	12.125 (0.92)
4	132.000 ppm	127.684 ppm	4.316 (0.32)

Estos resultados se muestran en concordancia con lo esperado para un sistema que se encuentra involucrado en la coordinación a un centro metálico<sup>7</sup>. Al activarse el enlace C-H del anillo aromático central del ligante  $\text{SR}_x\text{CSR}_y$ , y formar el enlace directo con paladio, su entorno magnético cambió drásticamente. La alta densidad electrónica proporcionada por el paladio y su carácter ácido, hace que el carbono  $\text{C}_1$  se desplace hacia campo bajo. Esta influencia magnética se ve transmitida en los otros átomos de carbono que forman el metalociclo,  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_3$ , pero en menor proporción puesto que se encuentran a más enlaces de distancia del paladio. Lo más interesante es el comportamiento del carbono  $\text{C}_4$ , *ipso* a azufre. Este carbono, en lugar de desprotegerse, se desplaza hacia alto campo (entre 4 y 6 ppm). Si el átomo de azufre ve reducida su densidad electrónica al coordinarse al paladio, suponemos que se refleje directamente en el carbono  $\text{C}_4$ .

En los que respecta a los espectros de masas, en ninguno de los casos se observa el ión molecular. Los espectros de los complejos se adquirieron utilizando el método de FAB+ debido a los altos pesos moleculares y a que no funden, sino descomponen, y por lo tanto no se puede volatilizar la molécula. La señal que se encuentra a mayor relación  $m/z$  es la de 999, la cual presenta un patrón isotópico para el fragmento  $[\text{M}-2\text{CH}_3\text{CN}-\text{CF}_3\text{SO}_3]$ . A partir de esta señal se observan las pérdidas sucesivas del segundo ión triflato, el grupo  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$  y 2 grupos  $-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ . Una de las posibles razones por las cuales no se observe el ión molecular puede ser debida a que la fuerza de enlace entre el paladio y el acetonitrilo sea muy baja y esta interacción se rompa dentro de la cámara de ionización antes de llegar al detector de masas. Aún así, se logran observar algunos fragmentos de las estructuras propuestas.

En cuanto al ligante 1d, éste no presenta reacción de ciclopaladación. El compuesto obtenido en este caso es una laca anaranjada que al paso de 24 h se descompone en un sólido

<sup>7</sup> Loeb, S.J.; Shimizu, G. K. H.; Wisner, J. A., *Organometallics*, 1998, 17, 2324.

negro. Este comportamiento se puede deber a la alta electronegatividad del ligante **1d** en comparación de los otros tres, lo cual se traduce en la baja disposición del par libre del azufre para formar compuestos de coordinación. Se realizó un breve estudio teórico de orbitales moleculares para predecir electronegatividad grupal y carga electrostática sobre el átomo de azufre tomando como aproximación los tioéteres 1,3-disustituídos. El cálculo de los parámetros se realizó utilizando el teorema de Koopman:  $\epsilon_{\text{HOMO}}=-I$  (energía de ionización),  $\epsilon_{\text{LUMO}}=-A$  (afinidad electrónica) y mediante la definición de electronegatividad de Mulliken.

$$\chi_M = \frac{I + A}{2}$$

Estos resultados fueron obtenidos utilizando el método de cálculo AM1 del paquete PC Spartan Plus versión 1.5.2 con optimización de geometría. En la siguiente tabla se muestran los valores calculados.

**Tabla 2. Electronegatividad de Mulliken calculadas para diferentes ligantes 1,3-disustituídos.**

	$\chi_M$
<b>1,3-(o-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	4.26
<b>1,3-(m-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	4.31
<b>1,3-(p-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	4.26
<b>1,3-(2,3,5,6-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>4.83</b>

Los valores de la electronegatividad de Mulliken, muestran que la electronegatividad para el anillo tetrafluoroazufrado es la más alta en comparación a los otros tres ligantes con anillos monofluorados. Este modelo explicaría la no coordinación del ligante **1d** al paladio tomando en cuenta que los anillos tetrafluoroazufrados del ligante **1d** hacen que el par libre del átomo de azufre no se encuentre lo suficientemente disponible, energéticamente, para poder formar el compuesto de coordinación y lo que esté ocurriendo es la descomposición de la materia prima [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

Así pues podemos resumir que la modificación de las propiedades electrónicas de los sustituyentes del átomo donador en los ligantes del tipo doble pinza *SR,CSR*, influye directamente en la capacidad coordinante.

#### 4. Conclusiones

Se lograron sintetizar con éxito los cuatro ligantes del tipo doble pinza  $SR_rCSR_r$ , donde  $R_r = o,m,p-C_6H_4F$ ; 2,3,5,6- $C_6HF_4$ . La caracterización de estos ligantes muestra que los grupos  $R_r$  utilizados ocasionan una menor desprotección sobre los protones benclílicos reflejada en los desplazamientos químicos hacia alto campo en relación con la materia prima bromada en el siguiente orden

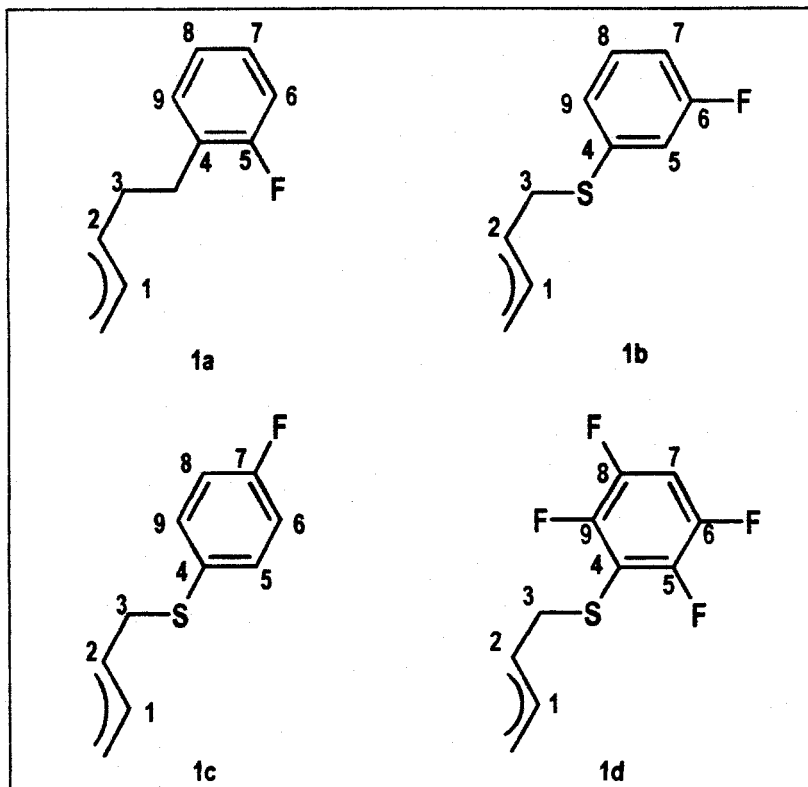


Solamente los ligantes **1a**, **1b** y **1c** formaron complejos doblemente ciclopaladados, mientras que el ligante **1d** no muestra evidencia de ciclometalación, posiblemente debido a que el grupo  $R_r = 2,3,5,6-C_6HF_4$  no permita al azufre coordinarse al paladio por su alta electronegatividad grupal.

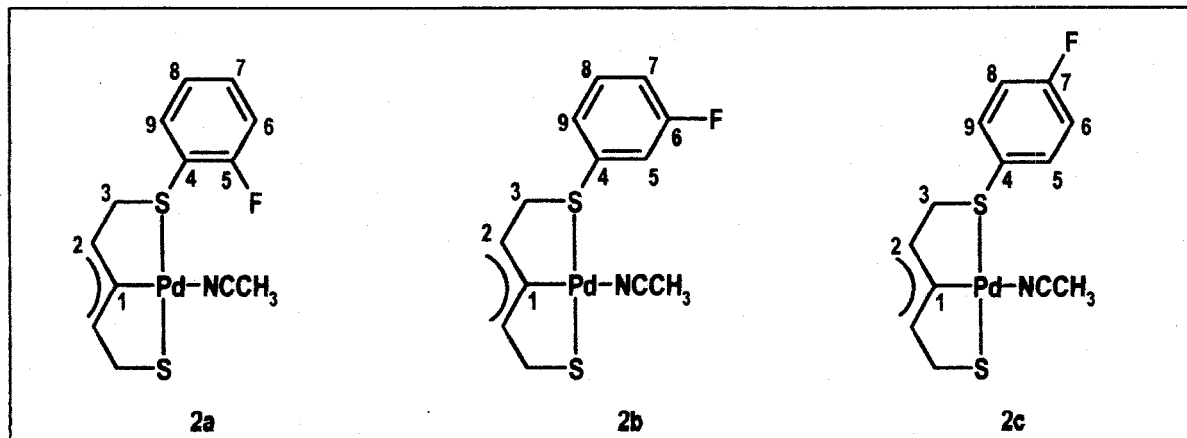
## Anexo

Esquema de numeración en los ligandos y complejos para la asignación de los núcleos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ .

### 1. Ligandos:



### 2. Complejos:





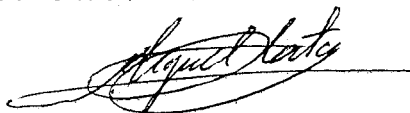
**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado  
**Presente**

Me es grato informarle que el alumno **RUY FERNANDO CERVANTES DÍAZ DE GUZMÁN**, con número de cuenta 95608381, presentará el Examen General de Conocimientos, para optar por el grado de Maestro en Ciencias, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Anatoli Iatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Primer Vocal	Dr. Juan Manuel Fernández González	Instituto de Química, UNAM
Segundo Vocal	Dr. Jesús Valdés Martínez	Instituto de Química, UNAM
Tercero Vocal	Dra. Laura María Gasque Silva	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
Primer suplente	Dra. Sandra L. Maribel Arroyo Carranza	Benemérita Universidad Aut. de Puebla
Segundo suplente	Dr. Herbert Höpfl	UAE Morelos

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cd. Universitaria, D.F. a 16 de julio de 2003.  
A t e n t a m e n t e.



**DR. MIGUEL COSTAS BASÍN**  
Coordinador del Programa

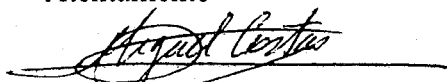
OF.CPCQ.890/03

**Estimados miembros del Jurado del Examen General de Conocimientos para optar por el grado de Maestro en Ciencias.**

Considero pertinente hacer de su conocimiento algunas aclaraciones y precisiones acerca del examen general de conocimientos para optar por el grado de Maestro en Ciencias.

- (1) Nuestro Programa establece que este examen “consistirá en la elaboración de un informe de investigación, su defensa oral ante un jurado designado para tal efecto y la presentación de un tema relacionado con el plan de estudios, asignado por el jurado con diez días de anticipación”.
- (2) El informe de investigación debe reportar de manera clara, precisa y organizada el trabajo de investigación realizado por el estudiante durante sus estudios de Maestría. Este informe no puede ser modificado por el estudiante una vez que ha sido entregado a los miembros del jurado. En otras palabras, a diferencia de las tesis de investigación, el informe no debe sujetarse al proceso de revisión por parte de los jurados, discusión con el estudiante y la consecuente adecuación-corrección por parte del alumno; por ello, en esta opción de graduación **no se requieren votos aprobatorios**. El estudiante deberá hacer una presentación oral breve de su informe durante el examen y los miembros del jurado podrán hacer las preguntas y comentarios que consideren pertinentes.
- (3) El tema que el estudiante debe presentar de manera oral ante el jurado debe ser elegido dentro del área de la química en la que el estudiante realizó la investigación a la que se refiere su informe, o bien ser elegido de entre aquellos que se cubren en las asignaturas que cursó en sus estudios (se anexa copia de la Historia Académica). Se recomienda que el tema asignado esté bien acotado, de tal manera que el estudiante pueda preparar esta presentación en diez días y hacerla de forma concisa durante el examen. La asignación del tema debe hacerse de forma colegiada entre los miembros del jurado (se anexan los correos electrónicos) y ser comunicada al estudiante por escrito por el Presidente del jurado, con copia para esta Coordinación. Al término de la presentación oral de este tema, los miembros del jurado podrán hacer las preguntas y comentarios que consideren pertinentes.

Atentamente



**Dr. Miguel Costas Basín**  
Coordinador del Programa



*ZAAR*

**ALUMNO(A): CERVANTES DIAZ DE GUZMAN RUY FERNANDO**      **Nº Cta.: 95608381**  
**PROGRAMA: 5-4005 : MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS**

Año	Semes- tre	Enti- dad	Asig- natura	Grupo	Califi- cacion	Cred- tos	Folio	Nombre de la Asignatura	Nombre del Tema
2001	2	5	60060	0002	10	3	10166742	PRINCIPIOS DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA	
2001	2	5	60065	0001	9	3	10166749	TERMODINAMICA QUIMICA I	
2001	2	5	60066	0001	9	3	10166753	TERMODINAMICA QUIMICA II	
2001	2	5	60135	0001	10	3	10166780	ENLACE QUIMICO	
2001	2	5	60143	0001	10	6	10166787	SIMETRIA MOLECULAR	
2001	2	5	60163	TX13	10	6	10166827	TEMAS SELECTOS	METODOS ESPECTROSCOPICOS III (RMN)
2002	1	5	60140	0001	9	6	10174140	QUIMICA DE COORDINACION	
2002	1	5	60142	0001	10	6	10174143	QUIMICA ORGANOMETALICA	
2002	1	5	60163	T107	10	6	10174173	TEMAS SELECTOS	ESPECTROSCOPIA MOLECULAR
2002	1	5	60165	0022	10	6	10174217	TRABAJO DE INVESTIGACION	
2002	2	5	60166	0011	10	18	10182871	TRABAJO DE INVESTIGACION	
2003	1	5	60167	0002	10	18	10194595	TRABAJO DE INVESTIGACION	

Biól. Francisco Javier Incera Ugalde  
 Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado  
 Ciudad Universitaria D.F. a 11 de Agosto del 2003

Dr. Miguel A. Costas Basín  
 Coordinador del Programa de Posgrado de  
 Ciencias Químicas