



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE
PALADIO (II) CON LIGANTES TIPO PINZA POCOP Y SU
APLICACIÓN EN CATÁLISIS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

BERNARDO MENDOZA PÉREZ



MÉXICO, D.F.

2015



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: Dra. Erika Martin Arrieta.
VOCAL: Dr. Baldomero Gómez Reyes.
SECRETARIO: Dra. María del Rocío Redón de la Fuente.
1er. SUPLENTE: M. en C. Jorge Luis López Zepeda.
2° SUPLENTE: Dr. Juan Pablo Saucedo Vázquez.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

Dra. María del Rocío Redón de la Fuente.

ASESOR DEL TEMA

Bernardo Mendoza Pérez.

SUSTENTANTE

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

°	Grados
°C	Grados Celsius
μL	Microlitro
μm	Micrómetro
Å	Amstrong
AcOEt	Acetato de Etilo
arom	Aromático
c	Cuadruplete
Cat	Catalizador
Cit	Citrato
cm	Centímetro
CNPh	Benzonitrilo
COD	1,5-Ciclooctadieno
d	Doblete
d _m	Diámetro promedio
DMAP	Dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
Et	Etilo
Et ₃ N	Trietilamina
EtOH	Etanol
FAB	Fast Atom Bombardment (Bombardeo de átomos rápidos)
g	Gramo
h	Horas

HPLC	High Performance Liquid Chromatography (cromatografía de líquidos de alta eficiencia)
Hz	Hertz
iPr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Litro
M	Molar (mol/L)
m	Multiplete
mg	Miligramo
MHz	Mega-Hertz
min	Minutos
mL	Milímetro
N	Número de partículas contadas
N.D.	No detectado
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
P_f	Punto de fusión
Ph	Fenilo
pKa	Constante de disociación ácida
ppm	Partes por millón
RMN- ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN- ³¹ P	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
rpm	Revoluciones por minuto
s	Singulete
t	Triplete
^t Bu	<i>Tert</i> -butilo
t_r	Tiempo de retención.
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución).

THF	Tetrahidrofurano
TF	Transformada de Fourier
TMS	Trimetilsilano
π	Enlace pi
σ	Enlace sigma
δ	Desplazamiento químico
ν	Frecuencia vibracional

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	7
2.1. Propiedades de los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza	10
2.1.1. Estabilidad	10
2.1.2. Reactividad	11
2.2. Síntesis de compuestos metálicos con ligantes tipo pinza	14
2.2.1. Adición oxidativa	14
2.2.2. Activación C-H	17
2.2.3. Transciclometalación	18
2.3. Ligantes Tipo Pinza POCOP Basados en Resorcinol	20
2.4. Nanopartículas	21
2.4.1. Definición y características	22
2.5. Reacción de Suzuki-Miyaura	25
2.6. Uso de paladio como catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura	28
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	38
CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS	41
CAPÍTULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
5.1. Técnicas utilizadas	42
5.2. Instrumentación	46
5.2.1. Puntos de Fusión	46
5.2.2. Espectroscopia de infrarrojo	46

5.2.3. Resonancia magnética nuclear	46
5.2.4. Espectrometría de masas	47
5.2.5. Análisis elemental	47
5.2.6. TEM	48
5.2.7. Cromatografía de Gases	48
5.2.8. Difracción de rayos X de monocristal	49
5.3. Reactivos y disolventes	49
5.4. Síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP	51
5.4.1. Síntesis de C ₆ H ₄ -1,3-(OPEt ₂) ₂ (1a)	51
5.4.2. Síntesis de C ₆ H ₄ -1,3-(OPiPr ₂) ₂ (2a)	52
5.4.3. Síntesis de C ₆ H ₄ -1,3-(OP ^t Bu ₂) ₂ (3a)	53
5.4.4. Síntesis de C ₆ H ₄ -1,3-(OPPh ₂) ₂ (4a)	54
5.5. Síntesis de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP	54
5.5.1. Síntesis de [PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OPEt ₂) ₂)] (1b)	54
5.5.2. Síntesis de [PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OPiPr ₂) ₂)] (2b)	55
5.5.3. Síntesis de [PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OP ^t Bu ₂) ₂)] (3b)	56
5.5.4. Síntesis de [PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OPPh ₂) ₂)] (4b)	57
5.6. Síntesis de los precursores metálicos de Pd(II)	58
5.6.2. Síntesis de [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	59
5.7. Síntesis de NPs de paladio	60
5.7.1. Por reducción con citrato de sodio	60
5.7.2. Por reducción con NaBH ₄	61
5.8. Catálisis	61
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
6.1. Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP	63
6.2. Síntesis y caracterización de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP	68
6.2.1. Síntesis	68
6.2.2. Caracterización por RMN- ³¹ P	74
6.2.3. Caracterización por RMN- ¹³ C	75
6.2.4. Caracterización por RMN- ¹ H	78

6.2.5. Caracterización por espectrometría de masas EM-FAB ⁺	80
6.2.6. Análisis elemental	82
6.2.7. Espectroscopia de IR	83
6.2.8. Difracción de rayos X de monocristal	86
6.3. Síntesis de NPs de Pd(0)	93
6.4. Catálisis	98
6.5. NPs de Pd(0) después de la catálisis	107
6.6. Compuestos [PdCl(POCOP)] después de la catálisis	112
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	120
CAPÍTULO 8. ANEXO	123

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La catálisis mediada por compuestos metálicos, principalmente de paladio, ha sido una de las herramientas sintéticas más importantes en síntesis orgánica moderna. Una de las características más importantes de la catálisis mediada por compuestos de paladio es su amplio alcance sintético o versatilidad, aunado a la posibilidad de controlar la selectividad en las reacciones.¹

Una clase de compuestos que han sido utilizados para este propósito han sido los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza **Figura 1**, reportados por vez primera por Moulton y Shaw en 1976,² los cuales permanecieron “olvidados” por alrededor de una década hasta que a mediados de los 80's se volvieron a retomar

¹ Selander, N.; Szabó, J. K. Catalysis by Palladium Pincer Complexes. *Chem Rev.* **2011**, *111*, 2048-2076.

² Moulton, C. J.; Shaw, B. L. Transition Metal-Carbon Bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-Bis[(di-*t*-butyl phosphino)methyl]phenyl. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.



y a ser estudiados, principalmente sus propiedades físicas, en particular sus puntos de fusión, los cuales permitieron darse cuenta de la alta estabilidad térmica que presentan este tipo de compuestos, haciéndolos potencialmente atractivos para ser utilizados como catalizadores.

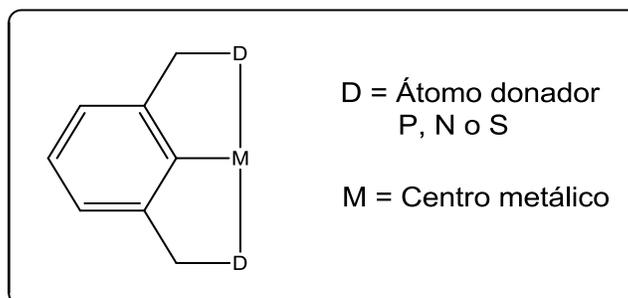


Figura 1. Fórmula general de un compuesto metálico con ligantes tipo pinza.

En los últimos años el desarrollo de la química de compuestos metálicos con ligantes tipo pinza ha tenido un avance muy importante, en un principio era un mero interés estructural, pero en los últimos años se han encontrado diversas aplicaciones para este tipo de compuestos, principalmente como precursores catalíticos.^{1,3}

Como ya se ha mencionado, los sistemas metálicos con ligantes tipo pinza han sido objeto de estudio en diversas áreas de la Química durante los últimos 30 años;^{1,3a y 4} esto puede deberse principalmente a su estructura (la cual consiste de un ligante tridentado monoaniónico, constituido por un carbono aniónico

³ **a)** Morales-Morales, D. Pincer Complexes. Applications in Catalysis. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338-346. **b)** Chidambaram, G.; Milstein, D. Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087.

⁴ **a)** Albrecht, M.; van Koten, G. Platinum Group Organometallics Based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts In memory of Prof. Dr. Luigi M. Venanzi and his pioneering work in Organometallic Chemistry, Particularly in PCP Pincer Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3750-3781. **b)** van der Boom, M. E.; Milstein, D. Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.



perteneciente a un arilo y átomos donadores en las posiciones 1,3 **Figura 1.**)⁵ así como a su reactividad y versatilidad.

La síntesis de este tipo de compuestos es considerada como una de las principales limitantes para su aplicación en diversas áreas, catálisis principalmente, debido a que en ocasiones se requieren varios pasos para su obtención, los cuales generan intermediarios inestables y bajos rendimientos.¹

Bedford,⁶ interesado en continuar con sus estudios sobre catalizadores de alta actividad catalítica derivados de ligantes de bajo costo, así como de una síntesis más sencilla y basado en los estudios previos de Milstein *et. al.*⁷ y Shibasaki *et. al.*⁸ sobre compuestos PCP con fosfinas y PCP con fosfitos, respectivamente, los cuales resultaron ser compuestos de una alta actividad catalítica en la reacción de Heck-Mizoroki, propone el uso de compuestos PCP con fosfinitos en la reacción de Suzuki-Miyaura, observando conversiones hasta de un 92 % utilizando una carga catalítica de 0.001 % en mol del catalizador.

Esto permitió tener una alternativa al problema mencionado previamente en cuanto a la síntesis de compuestos metálicos con ligantes tipo pinza PCP, ya que los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza POCOP, se pueden obtener a partir de reacciones más simples, preservando las características de robustez, reactividad, etc. El caso de los complejos metálicos con ligantes tipo pinza POCOP es de especial interés debido a su síntesis basada en la desprotonación

⁵ Kimura, T.; Uozumi, Y. PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via Electrophilic Ligand Introduction Route. *Organometallics* **2006**, *25*, 4883-4887.

⁶ Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L. Palladium bis(phosphinite) "PCP"-Pincer Complexes and their Application as Catalysts in the Suzuki Reaction. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745-747.

⁷ Ohff, M.; Ohff, .; van der Boom, M. E.; Milstein, D. Highly Active Pd(II) PCP-Type Catalysts for the Heck Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687-11688.

⁸ Miyazaki, F.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. The Synthesis of a New palladacycle Catalyst. Development of a High Performance Catalyst for Heck Reactions. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7379-7383.



inicial de resorcinol con una base, y la posterior adición de una clorofosfina,⁹ este tipo de síntesis ha demostrado ser una ruta sintética más rápida y con buenos rendimientos en comparación con la síntesis de sus análogos PCP.¹⁰

El trabajo que a continuación se presenta se encuentra dentro del campo de la química organometálica, nuestro grupo de trabajo se ha interesado en buscar diferentes catalizadores que incluyan metales del grupo del Pt, en compuestos de coordinación u organometálicos, así como nanocatalizadores mono y bimetálicos, con ligantes tipo pinza del tipo POCOP, o bien soportados sobre moléculas dendríméricas basadas en triazinas o fosforadas, para ser estudiadas en catálisis homogénea. Así pues, con este trabajo se pretendió retomar los sistemas metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza del tipo POCOP como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado del tipo Suzuki-Miyaura para el estudio del efecto de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo y a su vez comparar la actividad catalítica que presentan estos sistemas metálicos de Pd(II) con la actividad catalítica de las nanopartículas (NPs) de paladio sintetizadas en el grupo, los sistemas composito (NPsPd-Ligante tipo pinza POCOP), así como el mismo ligante sin presencia del metal en estudio.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de cuatro ligantes tipo pinza POCOP ((C₆H₃-1,3-(OPR₂)₂) donde R puede ser Et, iPr, ^tBu o Ph) basados en la desprotonación del resorcinol con diferentes bases y la posterior adición de una clorofosfina, dicho ligante fue caracterizado por RMN-³¹P, una vez obtenido el

⁹ Espinosa, N. A.; Hernández, S.; Morales, D.; Le Lagadec, R. Facile Synthesis of Heterobimetallic Compounds from the Cyclopentadienyl-Ruthenium Moiety and Group 10 POCOP Pincer Ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, 716, 103-109.

¹⁰ a) Morales, D.; Grause, C.; Sasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. Highly Efficient and Regioselective Production of Trisubstituted Alkenes Through Heck Coupling Catalyzed by a Palladium Phosphinito PCP Pincer Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 958-963. b) Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. Dehydrogenation of Alkenes Catalyzed by an Iridium Phosphinito PCP Pincer Complex. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2953-2956. c) Solano, M. A.; Negrete, F.; Morales, D. Group 10 Phosphinito POCOP Pincer Complexes Derived from 4-*n*-dodecylresorcinol: An Alternative way to Produce Non-Symmetric Pincer Compounds. *Polyhedron* **2010**, 29, 592-600.



ligante se llevó a cabo la reacción de inserción del metal en cada uno de ellos con diferentes precursores de Pd(II), obteniendo así cuatro compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP ($[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}1,3\text{-(OPR}_2)_2)]$) donde R puede ser Et, iPr, ^tBu o Ph). Con estos cuatro compuestos de Pd(II) se llevó a cabo la síntesis de 1,1'-bifenilo a través de la reacción de Suzuki-Miyaura donde se observó que 2 de los compuestos sintetizados presentaron actividad catalítica, lo cual permitió la obtención de conversiones de hasta un 80 % en un periodo de 0.5 h a 35 °C, utilizando cargas catalíticas de 1 % en mol.

Así mismo se llevó a cabo la síntesis de NPs de paladio(0), las cuales fueron utilizadas como catalizadores en la reacción antes mencionada, esto a fin de comparar la actividad que presentan dichas NPs de paladio con la presentada por los compuestos organometálicos de Pd(II) propuestos en este trabajo como potenciales catalizadores, donde dos de ellos mostraron una actividad mayor a la presentada por las NPs de Pd(0), así como de los sistemas composito (NPs-Ligante tipo pinza POCOP).

El presente trabajo a fin de una mejor comprensión se encuentra estructurado de la siguiente manera:

Antecedentes; con el propósito de dar una breve descripción del sistema o sistemas en estudio y contextualizarlo con algunos antecedentes informados, a fin de adentrar al lector al tema principal de este trabajo así como dar las herramientas necesarias para su mejor entendimiento.

Posteriormente se detallan los objetivos así como las hipótesis propuestas del trabajo.

Una vez planteados estos dos puntos, se presenta procedimiento experimental, tanto de síntesis, como de la catálisis realizada con los sistemas obtenidos, así como una breve descripción de las técnicas utilizadas durante el desarrollo experimental.



Seguido a esto se presentan los resultados obtenidos tanto de síntesis, caracterización, así como en la evaluación catalítica de los sistemas obtenidos en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura para la obtención de 1,1'-bifenilo, así como la discusión y análisis de los mismos.

Finalmente se mencionan las conclusiones que se obtuvieron del trabajo.

Se incluye un anexo, en el cual se presentan los espectros obtenidos a través de diferentes técnicas para llevar a cabo la caracterización de los ligantes y de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP, también se incluyen los datos y la curva de calibración utilizada para la cuantificación del producto de la reacción a través de cromatografía de gases por el método del estándar interno. Finalmente se incluyen las fichas de patrones de difracción para diferentes especies de Pd, las cuales fueron utilizadas para el análisis de las micrografías obtenidas por TEM.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza están constituidos por un centro metálico y el ligante tipo pinza, el cual posee un anillo aromático central disustituido en las posiciones 1,3, generalmente con fosfinas (-PR₂), aminas (-NR₂) o tioéteres (-SR), las cuales permiten coordinarse de forma tridentada al metal y conferirle la estructura característica de un ligante tipo pinza.³ El nombre asignado a los ligantes tipo pinza deriva de los átomos donadores del ligante; es decir, si tenemos N, el ligante se denomina como un ligante NCN **Figura 2**.¹¹

¹¹ **a)** Sommer, W. J.; Kunquan, Y.; Sears, J. S.; Yaying, J.; Zheng, X. Investigations into the Stability of Tethered Palladium(II) Pincer Complexes during Heck Catalysis. *Organometallics* **2005**, *24*, 4351-4361. **b)** Lee, H. J.; Lee, S. H.; Kim, H. C.; Lee, Y. E. Pseudohalide Complexes of Palladium(II) Containing PCP Pincer: Synthesis, Characterization, and Their Antimicrobial Activities. *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *717*, 164-171.

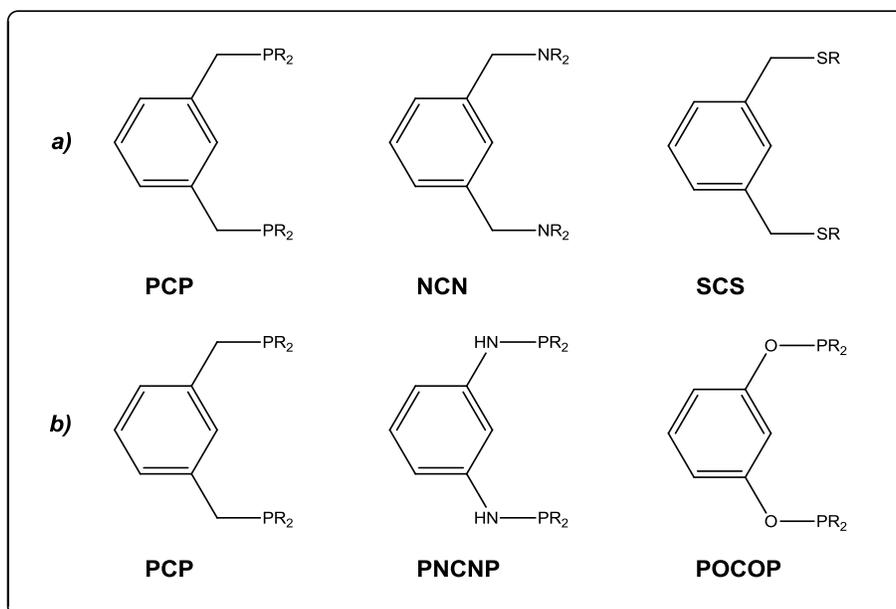


Figura 2. **a)** Tipos de ligantes tipo pinza más comunes. **b)** Subtipos de ligantes tipo pinza PCP.

Puede observarse de la **Figura 2.** que el ligante tipo pinza se coordinará de manera tridentada al metal al tenerlo en su forma monoaniónica,¹² es decir con la carga negativa situada en el átomo del carbono 2 del anillo aromático central. Cuando el ligante es monoaniónico tenemos el análogo a un ligante tridentado capaz de donar 6 electrones al centro metálico. En el caso de paladio(II) el cual presenta una configuración electrónica d^8 se obtendrá una geometría cuadrada, en la cual el anillo aromático central adopta una disposición coplanar con el metal colocando en posición *trans* a dos de los átomos donadores, átomos de fósforo para el caso de los ligantes tipo pinza PCP y POCOP, formando así dos metalociclos de 5 miembros cada uno **Figura 3.**

¹² Wang, Z.; Eberhard, M. R.; Jensen, C. M.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y. A Structure-Activity Relationship for Pincer Palladium(II) Complexes- Influence of Ring-Size of Metallacycles on the Activity in Allylic Alkylation. *Journal Of Organometallic Chemistry* **2003**, *681*, 189-195.

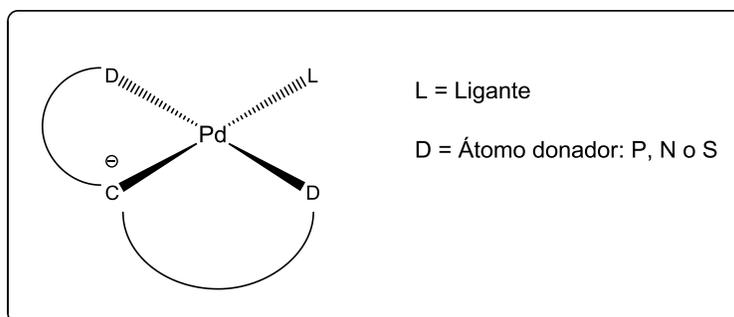


Figura 3. Modo de coordinación tridentada para el paladio(II) d^8 .

En 1976, Christopher J. Moulton y Bernard L. Shaw² de la Universidad de Leeds publicaron los primeros compuestos metálicos con ligantes tipo pinza utilizando como ligante el 1,3-[(di-^tBu-fosfina)metil]benceno; los compuestos metálicos informados con este ligante fueron: níquel, paladio, platino, rodio e iridio, describiendo el color, los rendimientos obtenidos en la síntesis, sus puntos de fusión así como su respectiva caracterización.

Con níquel, paladio y platino se obtuvieron compuestos con geometría cuadrada como la mostrada en la **Figura 3**, mientras que rodio e iridio presentaron una geometría de pirámide de base cuadrada; estas diferentes geometrías se explican en función de su configuración electrónica, la cual corresponde a una d^8 (Ni, Pd, Pt) y d^6 (Rh, Ir) respectivamente. En años posteriores, 1978 y 1980, los grupos de Gerard van Koten y de Shaw, publican los análogos a los primeros ligantes tipo pinza PCP con nitrógeno y azufre respectivamente,¹³ abriendo un nuevo camino en la búsqueda y síntesis de nuevos compuestos metálicos para ser aplicados a diferentes campos de la química, principalmente catálisis.

¹³ **a)** van Koten, G.; Timmer, K.; Noltes, J. G.; Spek J. A. A Novel Type of Pt-C Interaction and a Model for the Final Stage in Reductive Elimination Processes Involving C-C Coupling at Pt; Synthesis and Molecular Geometry of [1,*N,N'*-η-2,6-bis{(dimethylamono)methyl}-toluene]iodoplatinum(II) Tetrafluoroborate. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 250–252. **b)** Errington J.; McDonald, W. S.; Shaw, B. L. Cyclopalladation of $C_6H_3(CH_2SBU^t)_2$ -1,3- and The Crystal Structure of $[PdCl\{C_6H_3(CH_2SBU^t)_2$ -2,6}] *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2312-2314.



2.1. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS METÁLICOS CON LIGANTES TIPO PINZA

2.1.1. ESTABILIDAD

Los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza generalmente presentan una alta estabilidad térmica, temperaturas de fusión o descomposición superiores a los 100 °C, en comparación con compuestos similares, es decir, compuestos que presenten enlaces C-M y/o enlaces entre un metal y un átomo donador y, que no se encuentren coordinados de manera tridentada, como en el caso de los compuestos con ligantes tipo pinza.

El modo de coordinación (ver **Figura 3**) que presentan este tipo de ligantes le confiere rigidez a los dos metalociclos que se generan a partir de la formación del enlace σ M-C, el cual se propone como el principal responsable de la estabilidad³ de estos compuestos, evitando la disociación del metal del ligante y por tanto la descomposición del compuesto, ya que se ha visto que la interacción metal-ligante pinza se mantiene en presencia de moléculas como agua, ácidos débiles, moléculas pequeñas como CO o SO₂, isocianuros, agentes oxidantes, tales como peróxidos, así como agentes reductores como lo son los compuestos organilitados o incluso sodio metálico, sin embargo, dichos reactivos pueden facilitar cambios en el estado de oxidación formal del metal.¹⁴

Dentro de los efectos de esta estabilidad también podría mencionarse el entrópico, el cual es común a todos los sistemas quelato,¹⁵ que para el caso de los compuestos con ligantes tipo pinza está dado por los dos ciclos de cinco miembros que se forman, como consecuencia del modo de coordinación del ligante sobre el metal. Dicho efecto se amplía en el caso de los ligantes tridentados como el caso de los ligantes tipo pinza, ya que se forman dos anillos con un solo átomo metálico. Se ha visto que los anillos quelato presentan el mismo tipo de necesidades estéricas, respecto a la conformación, que los anillos

¹⁴ van Koten, G.; Milstein, D. *Organometallic Pincer Chemistry.*, Springer, New York, **2013**, pp. 6-10

¹⁵ a) Myers, R. T. Thermodynamics of Chelation. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 952-958.
b) Chung-Sun, C. Entropy Effects in Chelation Reactions. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 952-958.



orgánicos, a diferencia de éstos -por lo general- la estabilidad máxima se alcanza en los anillos de cinco miembros, dado que el átomo metálico es más voluminoso que el átomo de carbono, además, los ángulos de enlace en el metal serán iguales o cercanos a 90° en compuestos octaédricos o cuadrados¹⁶ como lo son los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza.

Por otro lado, los grupos sustituyentes en los átomos donadores así como el átomo donador mismo le confiere las propiedades electrónicas y estéricas al compuesto metálico, permitiendo así, diseñar y obtener un gran número de este tipo de compuestos para diversas aplicaciones.

Para el caso de los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza POCOP, respecto a los PCP, se sabe que al tener enlazado un oxígeno a cada uno de los átomos de fósforo del ligante, dichos átomos de oxígeno provean de un aumento en la electronegatividad al ligante, volviendo a los átomos de fósforo mejores aceptorres π en comparación con los átomos de fósforo de un ligante PCP, lo cual fortalece el enlace P-M, es decir, una mayor estabilidad de los ligantes tipo pinza POCOP comparada con la de sus análogos PCP.

2.1.2. REACTIVIDAD

Una característica de los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza es la alta densidad electrónica del centro metálico, lo cual permite que se comporte como una base de Lewis o bien como un nucleófilo. Como ya se ha mencionado, esta riqueza electrónica sobre el metal puede ser modulada o modificada al cambiar los átomos donadores o bien los sustituyentes del mismo. La rigidez del sistema dada por el modo de coordinación antes mencionado (ver **Figura 3**) obliga al anillo aromático central del ligante tipo pinza a adoptar una disposición coplanar con el átomo metálico, en este caso Pd(II) de configuración electrónica d^8 , lo cual permite

¹⁶ Huheey, J.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4ta. Ed. Alfaomega, México, **2007**, pp. 551-553.



el traslape de orbitales, entre el orbital d_{xz} del metal con el orbital π de antienlace del anillo aromático.¹⁷

Una consecuencia importante del modo de coordinación de los ligantes tipo pinza con el metal, es que el número de sitios disponibles en el metal se reduce en tres. Esta reducción en el número de sitios de coordinación accesibles en el átomo metálico representa un factor importante que permite aumentar la regio y estereoselectividad en las transformaciones orgánicas, o bien, para alterar la reactividad del átomo metálico central. Por esta razón, el alto interés actual para la aplicación de compuestos metálicos con ligantes tipo pinza como catalizadores en síntesis orgánica^{4b y 18} se justifica claramente.

Compuestos metálicos han sido utilizados ampliamente como catalizadores en reacciones aldólicas de aldehídos o cetonas con isosianuros, este tipo de reacciones da lugar a derivados de oxazolina, los cuales puede ser hidrolizados a los aminoácidos correspondientes **Figura 4**. Se ha realizado la síntesis asimétrica de aminoácidos enantioméricamente puros a través de esta vía, utilizando compuestos metálicos con ligantes tipo pinza.¹⁹

¹⁷ Ortiz, J. V.; Havlas, Z.; Hoffman, R. Alkyl Shifts between Transition Metals and Coordinated Main Group Atoms. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1-17.

¹⁸ Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527-2571.

¹⁹ **a)** Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M. Albinati, A.; Lianza, F. Synthesis of an Optically Active Platinum(II) Complex Containing a New Tridentate P-C-P Ligand and Its Catalytic Activity in the Asymmetric Aldol Reaction of Methyl Isocynoacetate. X-ray Cristal Structure of [2,6-Bis[(1'S,2'S)-1'-(diphenylphosphino)-2',2'-O-isopropylidene-2',3'-dihydroxypropyl]phenyl](.eta.1-nitrato)platinul(II). *Organometallics* **1994**, *13*, 1607-1616. **b)** Stark, M. A.; Richards, C. J. Synthesis and Application of Cationic 2,6-bis(2-Oxazoliny)phenylpalladium(II) Complexes. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5881-5884. **c)** Longmire, J. M.; Zhang, X. Synthesis and X-ray Crystal Structures of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of the PCP-Type Chiral Tridentate Ligand (1R,1'R)-1,3-Bis[1-(diphenylphosphino)ethyl]benzene. Use in the Asymmetric Aldol Reaction of Methyl Isocynoacetate and Aldehydes. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4374-4379. **d)** Motoyama, Y.; Kawakami, H.; Shimozone, K.; Aoki, K.; Nishiyama H. Synthesis and X-ray Crystal Structures of Bis(oxaliny)phenyl-Derived Chiral Palladium(II) and Platinum(II) and -(IV) Complexes and Their Use in the Catalytic Asymmetric Aldol-

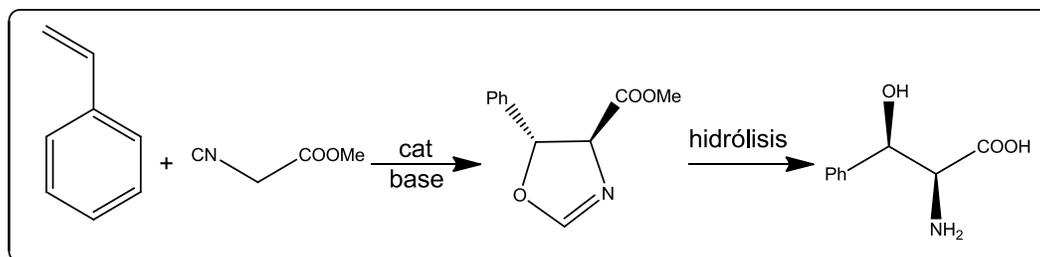


Figura 4. Síntesis de aminoácidos a través de una condensación aldólica.

Las reacciones aldólicas catalizadas con compuestos metálicos con ligantes tipo pinza, se llevan a cabo en presencia de una base como DIPEA (N,N'-diisopropiletilamina), la cual es necesaria para que se lleve a cabo la enolización del isocianuro. Durante la catálisis, el isocianuro enolizado se coordina directamente al átomo metálico del compuesto metálico con ligantes tipo pinza^{19a} lo cual permite el ataque electrofílico del aldehído o la cetona sobre el isocianuro enolizado que se ha coordinado al centro metálico. Compuestos de platino y paladio con ligantes tipo pinza, han demostrado ser catalizadores eficaces para la síntesis de derivados de oxazolidinas.^{19a} Szabó *et. al.*²⁰ han demostrado que el alcance de este tipo de catalizadores permiten llevar a cabo reacciones de condensación de isocianuros con iminas utilizando 1 % en mol de catalizador a 20 °C sin adición de una base o algún otro aditivo, dando % de conversión superiores al 90 % **Figura 5.**

Type Condensation of Isocyanides and Aldehydes. *Organometallics* **2002**, *21*, 3408-3416.

²⁰ Aydin, J.; Kumar, K. S.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. Palladium Pincer Complex-Catalyzed Condensation of Sulfonimines and Isocyanacetate to Imidazoline Derivatives. Dependence of the Stereoselectivity on the Ligand Effects. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2585-2594.

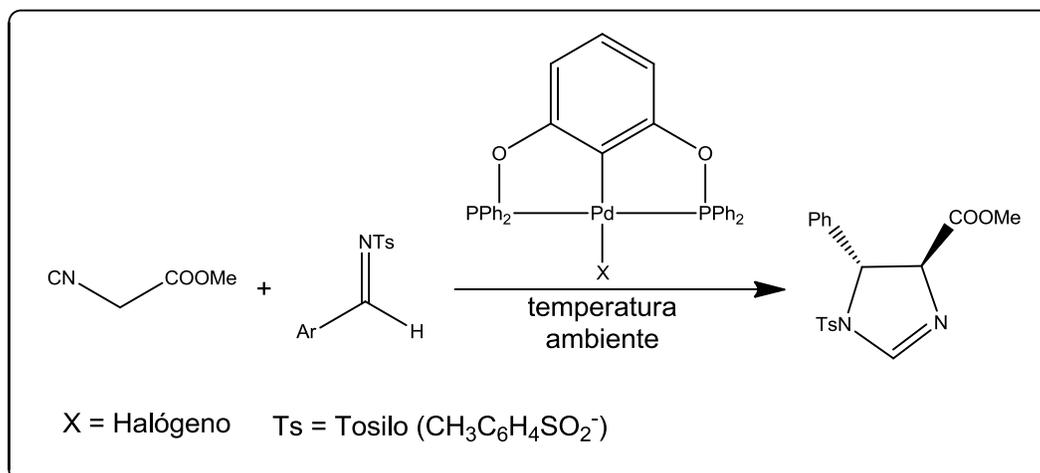


Figura 5. Condensación aldólica de isocianuros con iminas catalizada con un compuesto pinza POCOP para la síntesis de imidazolinas.

2.2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS METÁLICOS CON LIGANTES TIPO PINZA

Como ya se ha mencionado, la síntesis de estos compuestos es una de las limitantes para su posterior aplicación, a pesar de que en algunos casos ya existen de manera comercial los precursores, pero en ocasiones, hay que sintetizar desde el ligante, el precursor de paladio, etc. y una vez que se tienen éstos; llegar a la obtención del compuesto deseado.

A lo largo de los años, a partir del primer reporte de este tipo de compuestos se han desarrollado diferentes métodos para su obtención e incluso se han desarrollado otros métodos para la formación de enlaces σ M-C.

A continuación se mencionan algunos métodos ya publicados. El uso de éstos depende, sin duda, del metal que se utilice, de la materia prima que contiene al metal y, por supuesto, de las características del átomo donador del ligante así como de sus sustituyentes.

2.2.1. ADICIÓN OXIDANTE

Quizás el método más simple y eficiente, está basado en una adición oxidante – como su nombre lo indica- sobre especies de Pd(0). En general consiste en hacer reaccionar el ligante tipo pinza previamente sintetizado y funcionalizado en la posición 2 del anillo aromático central con un átomo de halógeno, comúnmente Cl



o Br,²¹ -aunque también existen reportes con I⁻²² con el precursor metálico **Figura 6**.

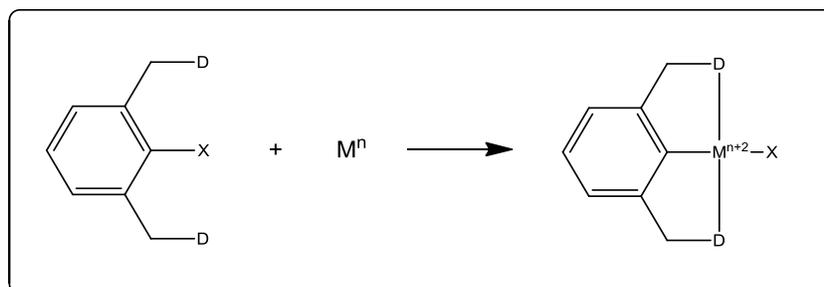


Figura 6. Esquema general de una adición oxidante, donde D = P, N o S y X = Cl, Br o I.

De la **Figura 6** se puede observar que existe una inserción del metal en el enlace C-Hálogeno teniendo un número de oxidación de $n+2$, es decir, la pérdida de 2 electrones (e^-) a través de una eliminación reductora.

Este método ha tenido éxito para la síntesis de compuestos NCN, sin embargo, existen ejemplos publicados por Szabó^{21b} y colaboradores para la obtención de compuestos PCP por esta vía **Figura 7**.

²¹ **a)** Alsters, P. L.; Baesjou, P. J.; Janssen, M. D.; Kooijman, H.; Sicherer-Roetman, A.; Spek, A. L.; van Koten, G. Palladium and Platinum Diphenoxide and Aryl Phenoxide Complexes with Amine Donors: Effect of Hydrogen Bonding on Structure and Properties. *Organometallics* **1992**, *11*, 4124-4135. **b)** Aydin, J.; Kumar, K. S.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. Palladium Pincer Complex-Catalyzed Condensation of Sulfonimines and Isocyanoacetate to Imidazoline Derivatives. Dependence of the Stereoselectivity on the Ligand Effects. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2585.

²² **a)** Wallner, O. A.; Olsson, V. J.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. Synthesis of New Chiral Pincer-Complex Catalysts for Asymmetric Allylation of Sulfonimines. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1767-1772. **b)** Aydin, J.; Kumar, K. S.; Sayah, M. J.; Wallner, O. A.; Szabó, K. J. Synthesis and Catalytic Application of Chiral 1,1'-Bi-2-naphthol- and Biphenanthrol-Based Pincer Complexes: Selective Allylation of Sulfonimines with Allyl Stannane and Allyl Trifluoroborate. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4689-4697. **c)** Aydin, J.; Conrad, C. S.; Szabó, K. J. Stereoselective Pincer-Complex Catalyzed C-H Functionalization of Benzyl Nitriles under Mild Conditions. An Efficient Route to β -Aminonitriles. *J. Org. Lett.* **2008**, *10*, 5175-5178.

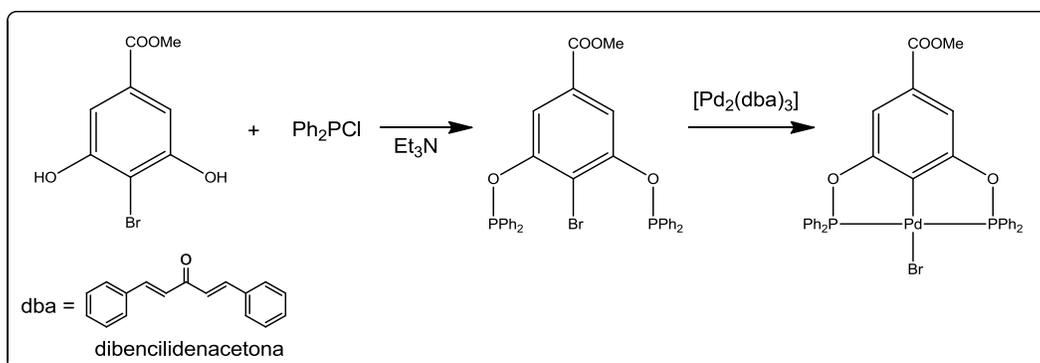


Figura 7. Síntesis de un compuesto PCP por adición oxidante.

El primer paso para la obtención del ligante tipo pinza, específicamente del tipo POCOP, requiere condiciones inertes, debido a que tanto la clorofosfina como el ligante tipo pinza POCOP resultan ser compuestos inestables o fácilmente oxidables bajo condiciones de humedad y oxígeno. Una vez obtenido el ligante se utiliza directamente, sin previa purificación, para la obtención del compuesto metálico a través de una adición oxidante.

A continuación se presentan otros ejemplos reportados por Szabó *et. al.* de compuestos metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza obtenidos mediante adición oxidativa. **Figura 8.**

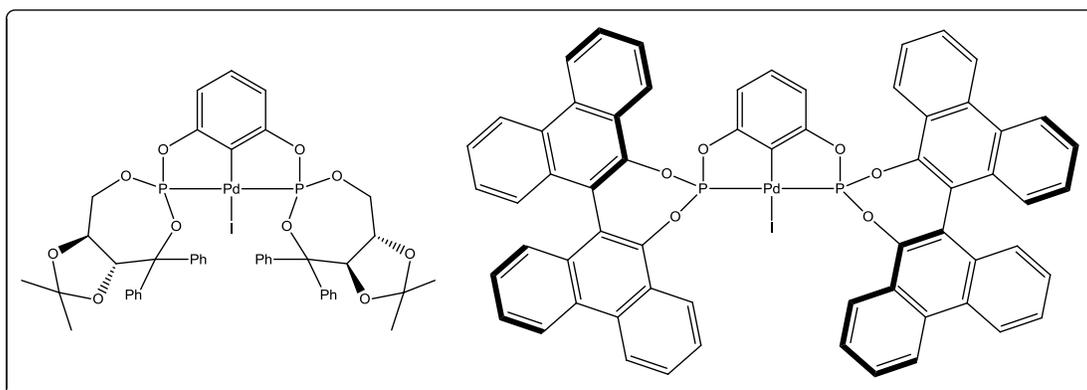


Figura 8. Ejemplos de compuestos metálicos quirales con ligantes tipo pinza, sintetizados por adición oxidativa.

Ambos compuestos fueron descritos como catalizadores quirales para la alilación asimétrica de sulfoniminas con rendimientos superiores al 50 %.



2.2.2. ACTIVACIÓN C-H

La activación C-H/Ciclometalación es una de las estrategias sintéticas más importantes²³ para la obtención de compuestos metálicos con ligantes tipo pinza. Este método involucra la activación del enlace C-H utilizando precursores más simples que la adición oxidante. Sin embargo, este método depende en su mayoría del carácter electrónico así como del impedimento estérico de los sustituyentes sobre el átomo donador. En la **Figura 9** se presenta el esquema general de una activación del enlace C-H.

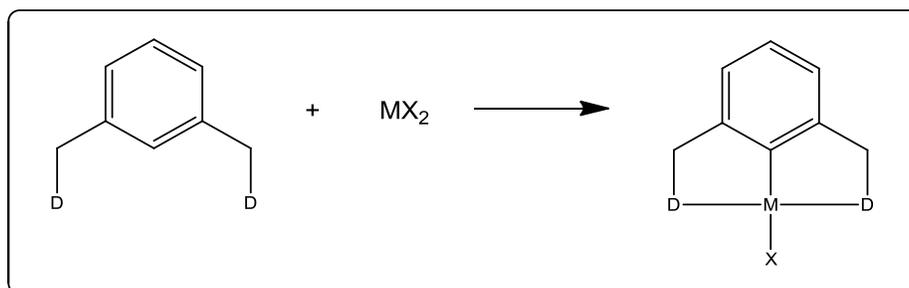


Figura 9. Esquema general de una activación C-H/Ciclometalación donde D = P, N o S.

Una diferencia importante entre las dos estrategias antes presentadas, adición oxidativa/activación C-X y activación C-H/Ciclometalación, es el estado de oxidación del metal empleado. En la adición oxidante se requiere de precursores metálicos en bajos estados de oxidación, por ejemplo de Pd(0), mientras que la activación del enlace C-H no tiende a cambiar el estado de oxidación del metal por lo que normalmente se emplean sales comerciales o bien compuestos de coordinación sintetizados en el mismo grupo de trabajo o bien *in situ* como el publicado por Szabó y Aydin²⁴ **Figura 10.**

²³ Baber, R. A.; Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Haddow, M. F.; Hursthouse, M. B.; Orpen, A. G.; Pilarski, L. T.; Pringle, P. G.; Wingad, R. L. Chiral Palladium Bis(Phosphite) PCP-Pincer Complexes via Ligand C-H Activation. *Chem. Comm.* **2006**, 3880-3882.

²⁴ Aydin, J.; Szabó, K. J. Palladium-Pincer Complex Catalyzed C-C Coupling of Allyl Nitriles with Tosyl Imines via Regioselective Allylic C-H Bond Functionalization. *J. Org. Lett.* **2008**, 10, 2881-2884.

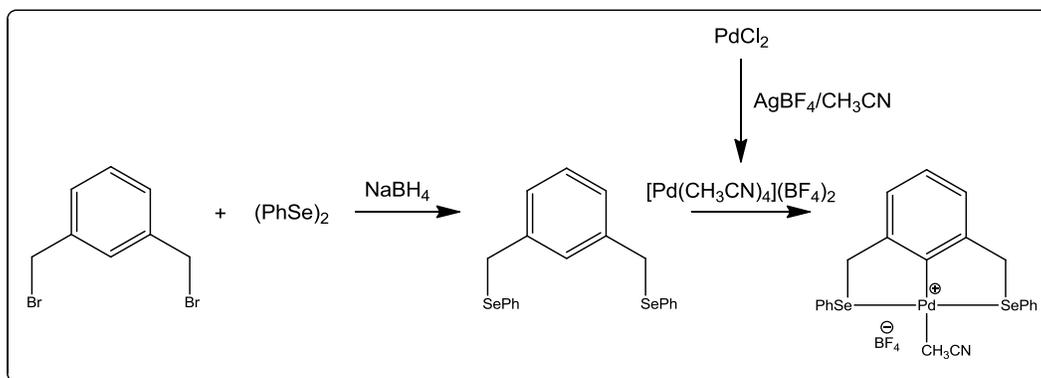


Figura 10. Síntesis de un compuesto metálico SeCSe via activación C-H generando *in situ* el precursor metálico de Pd(II).

El paso clave de la reacción mostrada es la activación del enlace C-H por el $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ formado *in situ*, el cual parte de materias primas relativamente asequibles.

2.2.3. TRANSCICLOMETALACIÓN

Una ruta sintética alterna para la síntesis de compuesto metálicos con ligantes tipo pinza, es la transciclometalación, utilizada principalmente cuando el compuesto deseado no es accesible por las otras rutas mencionadas. Este método ofrece un intercambio selectivo entre un $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-H}$ y $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-M}$ entre dos compuestos pinza diferentes¹⁴ ver **Figura 11**.

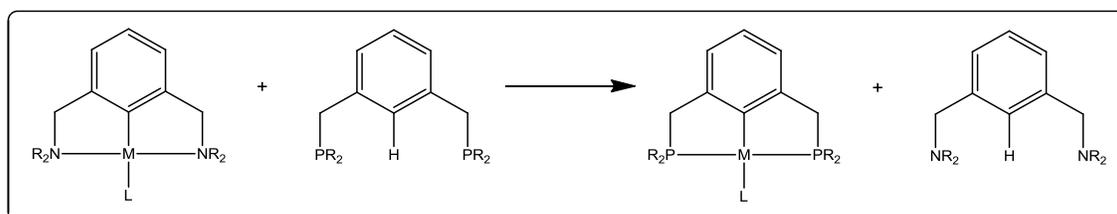


Figura 11. Intercambio selectivo del metal entre un ligante NCN y un PCP.

Este método ha demostrado ser una síntesis limpia para la obtención de estructuras dendiméricas con múltiples unidades de Pt o Ru con ligantes tipo



pinza PCP,²⁵ como las publicadas por Gerard van Koten y colaboradores en 2002.

Figura 12.

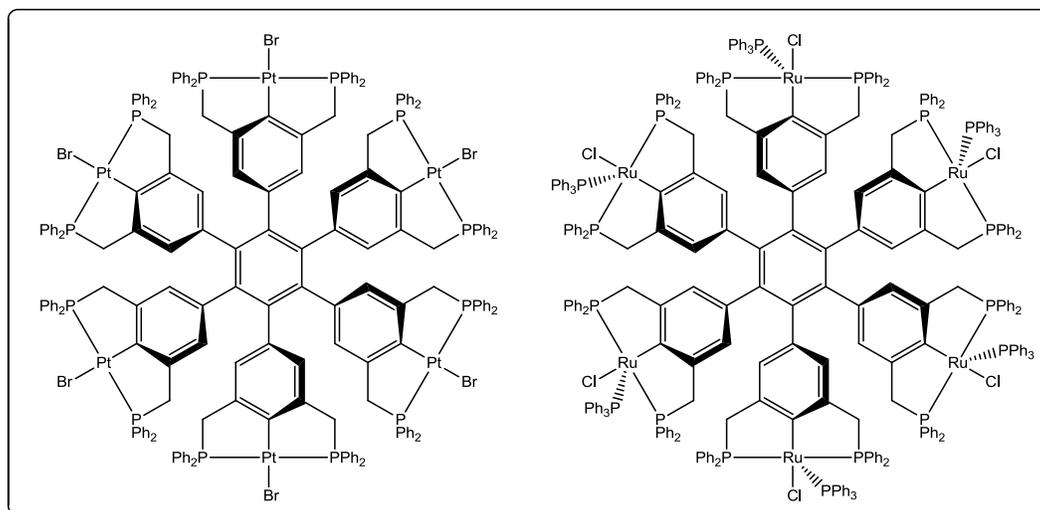


Figura 12. Estructuras dendríméricas funcionalizadas con compuestos metálicos de Pt y Ru con ligantes tipo pinza PCP.

El compuesto hexakis de Ru(II) (ver **Figura 10.**), fue utilizado como catalizador, 0.1 % en mol, en la reacción de hidrogenación de varias cetonas a sus correspondientes alcoholes vía transferencia de hidrógeno. Haciendo una comparación directa con la especie monometálica, es decir, con un compuesto de Ru(II) con un ligante tipo pinza PCP similar al presentado en las estructuras dendríméricas, $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{CPh}_2)_2)]$, se encontró que los seis centros de rutenio (II) presentes en la estructura dendrímérica actúan simultáneamente como sitios catalíticos independientes para este tipo de reacciones, es decir, la actividad catalítica de cada uno de los centros de Ru(II) de la estructura dendrímérica presentó la misma magnitud, respecto a la actividad catalítica de su análogo monometálico.

²⁵ Dijkstra, H. P.; Albrecht, M.; Medici, S.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. Hexakis(PCP-Platinum and -Ruthenium) Complexes by the Transcyclometalation Reaction and Their Use in Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1135-1141.

2.3. LIGANTES TIPO PINZA POCOP BASADOS EN RESORCINOL

Compuestos metálicos con ligantes tipo pinza basados en resorcinol (POCOP) han tenido un amplio uso debido a la “simplicidad” y versatilidad de su síntesis, comparado con sus análogos PCP **Figura 13**, los cuales pueden ser obtenidos con buenos rendimientos a partir de la reacción de resorcinol y una halofosfina, principalmente clorofosfinas en presencia de una base orgánica, todo esto en condiciones anhidras y en atmósfera inerte (N_2 o Ar) debido a la fácil oxidación de la clorofosfina así como del mismo ligante tipo pinza POCOP.

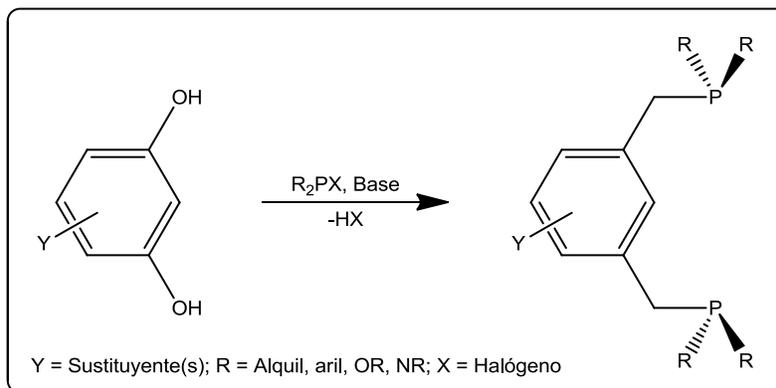


Figura 13. Esquema general de síntesis de ligantes POCOP.

Este tipo de ligantes han permitido llevar a cabo la síntesis de sistemas donde el heteroátomo tiene una mayor capacidad electrodonadora, lo que ha llevado también a la síntesis sistemas bifenólicos²⁶ incluyendo sistemas quirales basados en BINOL.²⁷

Por otro lado, compuestos de Pd(II) basados en sistemas donadores, bis(fosfinito), fueron publicados en el 2000 por los grupos de Jensen^{10a y 28} y

²⁶ Li, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P.M.; van Koten, G.; Klein, G.; Robertus, J. M. Novel phosphite palladium complexes and their application in C-P cross-coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 2618-2628.

²⁷ Balakrishna, M. S.; Kumar, P.; Punji, B.; Mague, J. T. Large-bite bisphosphite, 1,3-C₆H₄{OPOC₁₀H₆(μ-S)C₁₀H₆O}₂: Synthesis, Copper(I) and Gold(I) Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 981-986.

²⁸ Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. High Yield Olefination of a Wide Scope of Aryl Chlorides Catalyzed by the Phosphinito Palladium PCP Pincer Complexes: [PdCl{C₆H₃(OPPr^t)₂-2,6}]. *Chem. Comm.* **2000**, 1619-1620.



Bedford,⁶ quienes mostraron la capacidad de estos sistemas como catalizadores altamente efectivos para reacciones de acoplamiento C-C, específicamente Heck y Suzuki respectivamente **Figura 14**.

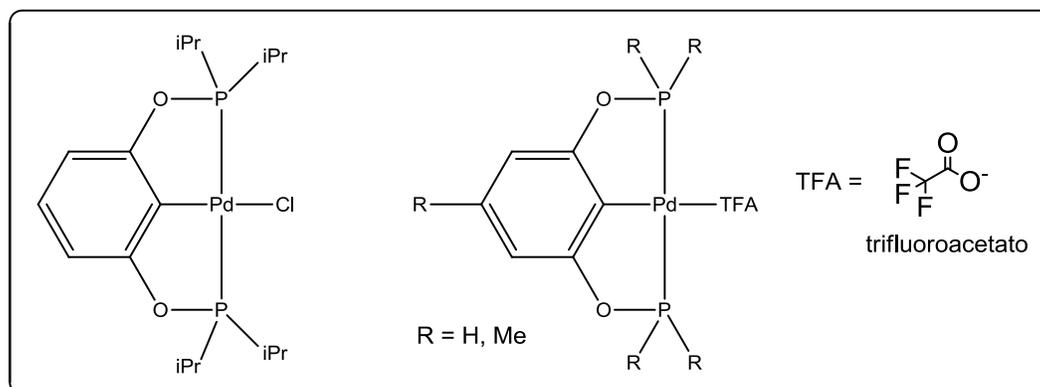


Figura 14. Compuestos de Pd(II) con ligantes tipo POCOP publicados por Jensen y Bedford, respectivamente.

2.4. NANOPARTÍCULAS

En los últimos años las nanopartículas metálicas han sido estudiadas por un gran número de grupos de investigación, principalmente por su tamaño²⁹ forma y estructura cristalina lo cual ha permitido su uso en óptica, electrónica y catálisis.³⁰

Las nanopartículas (NPs) de metales de transición han cobrado gran importancia en un gran número de aplicaciones tecnológicas, en la ciencia de materiales, biocatálisis (en la reducción de moléculas orgánicas), así como en catálisis, por ejemplo: reacciones de transferencia de hidrógeno, oxidación de moléculas orgánicas, oxibromación, reacciones de sulfonilación en compuestos aromáticos, reacciones de acoplamiento C-C, etc.,³¹ todo esto debido

²⁹ Favier, I.; Massou, S.; Teuma, E.; Philippot, K. A new and Specific Mode of Stabilization of metallic Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2008**, 3296-3298.

³⁰ Ahmad, T. Reviewing the Tannic Acid Mediated Synthesis of Metal Nanoparticles. *Journal of Nanotechnology* **2014**, 1-11.

³¹ a) Astruc, D. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1884-1894. b) Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. Catalysis in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615-2665. c) Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. Pd Nanoparticles for C-C Coupling Reactions. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 4973-4985. d) Beaumont, S. K. Heterogeneously Catalyzing C-C Coupling



principalmente a la gran área superficial que presentan. En años recientes el uso de nanopartículas, se ha incrementado de manera importante en síntesis orgánica, esto, porque proveen un mayor número de sitios activos comparado con su forma homogénea (macro).

Como el objeto de este trabajo no es un estudio exhaustivo de nanopartículas sino comparativo; a continuación sólo se mencionarán -a grandes rasgos- las características generales de éstas, así como el uso de NPs de Pd (0) en catálisis, específicamente en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

2.4.1. DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS

Una nanopartícula metálica es un cúmulo formado por átomos de metales transicionales. Este cúmulo puede contener desde pocas decenas de átomos metálicos hasta miles de ellos, variando así su tamaño en un intervalo de 1 a 100 nm.³²

Debido a las propiedades tanto físicas como químicas que presentan las NPs metálicas, por ejemplo: eléctricas, magnéticas, ópticas, potenciales de ionización, etc.,³³ se han empleado en varios campos, incluida la catálisis.

El uso de NPs metálicas no es nuevo, ya que se tiene conocimiento de que la cultura egipcia empleaba nanopartículas de oro como coloides medicinales. La civilización china además de darle aplicaciones medicinales, las empleaban como

Reactions with Precious Metal Nanoparticles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87*, 595-600.

³² Aiken III, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G. A Perspective on Nanocluster Catalysis: Polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ Stabilized Ir(0) Nanocluster 'Soluble Heterogeneous Catalysts'. *J. Mol. Catal: Chem.* **1996**, *114*, 29-51.

³³ **a)** Roucoux, A; Schulz, J.; Patin, H. reduced Transition Metal colloids: A Novel Family of Reusable Catalyst? *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778. **b)** Muraviev, D. N.; Macanás, J., Farre, M.; Muñoz, M.; Alegret, S. Novel Routes for Inter-Matrix Synthesis and Characterization of Polymer Stabilized Metal Nanoparticles for Molecular Recognition Devices. *Sensors Actuat. B-Chem.* **2006**, *118*, 408-417.



colorantes inorgánicos en porcelanas³⁴ y esto sólo por mencionar algunos ejemplos. En dicha época se desconocían muchas cosas sobre ellas, pero en los últimos años se han estudiado sus propiedades y por supuesto se han aplicado en otros campos, por ejemplo: en la nanoelectrónica se han empleado nanopartículas de oro en la búsqueda de dispositivos más pequeños para el almacenamiento de información.³⁵

Uno de los puntos más interesantes del uso de las NPs metálicas como catalizadores es que combinan las ventajas de la catálisis homogénea con la catálisis heterogénea, ejemplificado en la **Figura 15**. Esto ha permitido y al mismo tiempo abierto la posibilidad de encontrar catalizadores más eficientes que a su vez puedan ser reciclados varias veces.

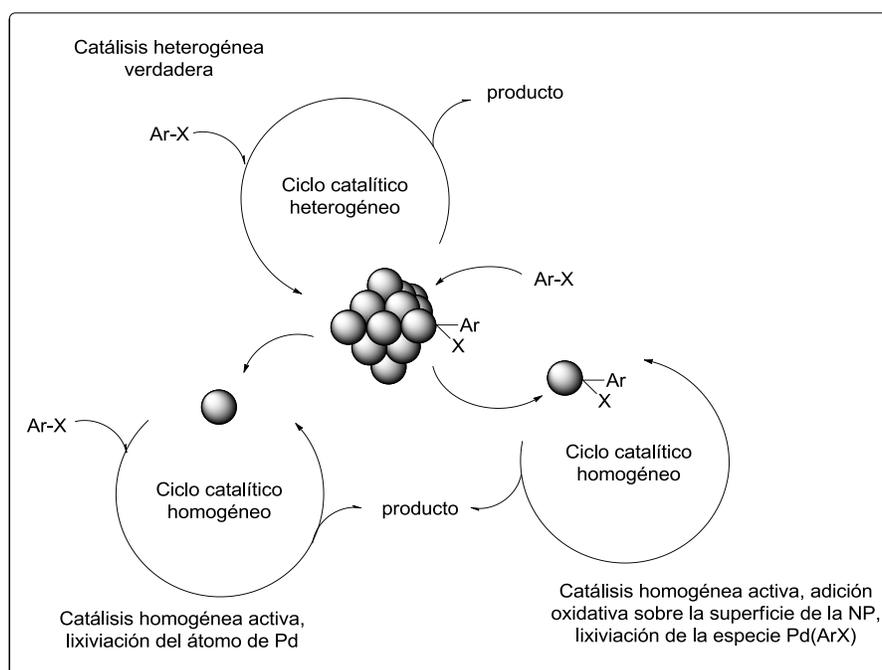


Figura 15. Mecanismos propuestos para las reacciones de acoplamiento cruzado C-C por NPs de paladio. Tomado de *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973-4985

³⁴ Guozhong, C.; Ying, W. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Second Edition, World Scientific, Imperial College Press. **2011**. pp 581.

³⁵ Schmid, G.; Simon, U. *Gold Nanoparticles: Assembly and Electrical Properties in 1-3 dimensions*. *Chem. Comm.* **2005**, 697-710.



Las características principales que deben tener las NPs metálicas para poder ser utilizadas en catálisis es que éstas deben tener forma y tamaño definidos, además que puedan ser aisladas fácilmente así como poder redispersarlas.³⁶

Debido a su reactividad, las NPs son altamente inestables y tienden a aglomerarse, lo cual lleva a que se pierdan sus propiedades. En general, para el caso de catálisis, al aumentar el tamaño de las nanopartículas metálicas, la actividad catalítica que presentan disminuye, debido a una disminución en el área superficial y por tanto el número de sitios activos. Esta aglomeración, así como el tamaño, forma y dispersión de las nanopartículas puede ser modulada si se emplea un agente que permita estabilizarlas, lo cual también es un campo importante de investigación dentro de la química de NPs. Dicha aglomeración podría ser explicada en función de la pequeña distancia que existe entre las nanopartículas, lo que llevaría a que las fuerzas de van der Waals provoquen que exista una atracción entre nanopartícula y nanopartícula dando lugar a los aglomerados.

Como ya se mencionó, para disminuir la posibilidad de que se aglomeren las NPs se pueden agregar moléculas estabilizantes, que pueden ser desde el propio disolvente en el cual se encuentran dispersas, ligantes, por ejemplo fosfinas,³⁷ dendrímeros,³⁸ etc.

³⁶ Narayanan, R.; Mostafa, A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343-1348.

³⁷ Sawai, K.; Tatumi, R.; Nakahodo, T.; Fujihara, H. Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Chiral Palladium Nanoparticles at Room Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6917-6919.

³⁸ **a)** Redón, R.; García-Peña, N. G.; Ugalde-Saldivar, V. M.; García, J. J. Palladium-Triazine Aminoalcohol Nanocomposite, its Reactivity on Heck Reaction. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2009**, *300*, 132-141. **b)** Isfahani, A. L.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Mirkhani, V.; Khosropour, A. R.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Kia, R. Palladium Nanoparticles Immobilized on Nano-Silica Triazine Dendritic Polymer (Pd_{np}-STDP): An Efficient and Reusable Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling and Heck Reactions. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 957-972.



2.5. REACCIÓN DE SUZUKI-MIYAURA

La reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura es una de las reacciones de formación de enlaces C-C más importantes en síntesis orgánica, fue publicada en 1979 por Akira Suzuki y Norio Miyaura;³⁹ consiste en el acoplamiento de derivados de ácidos arilborónicos con aril haluros en presencia de una base **Figura 16**.

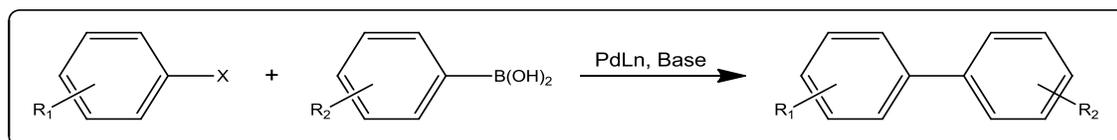


Figura 16. Esquema general de la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura.

Una de las ventajas que ofrece esta reacción frente a reacciones de acoplamiento con reactivos de Grignard, de organoestaño, organozinc, etc., a nivel industrial y en el laboratorio, es que los derivados del ácido borónico son reactivos más convenientes debido a que generalmente son compuestos térmicamente estables e inertes frente al agua y al oxígeno; esto ha permitido llevar a cabo reacciones de este tipo en medio acuoso, reduciendo así el impacto ambiental del proceso, debido a la disminución de residuos contaminantes. Además, no requieren precauciones especiales al trabajar con ellos, como en el caso de los compuestos de organoestaño, los cuales resultan ser muy tóxicos. Por otro lado, los compuestos de organoboro son altamente electrofílicos, mientras que los sustituyentes orgánicos sobre el átomo de boro son débilmente nucleofílicos, lo que limitaría su uso a reacciones iónicas, sin embargo, la coordinación de una base cargada negativamente al átomo de boro permite incrementar la nucleofilia de dichos sustituyentes orgánicos para así poder llevar a cabo la transferencia del

³⁹ Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by The Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.



sustituyente orgánico sobre el átomo de boro hacia el centro positivo adyacente (migración 1,2)⁴⁰ y dar lugar al acoplamiento C-C.

En cuanto al catalizador, esta reacción ha mostrado ser muy versátil, ya que existen informes con diferentes tipos de compuestos metálicos, de coordinación, organometálicos e incluso las propias sales comerciales de paladio, pero esto se presentará más adelante con el fin de ejemplificar esta reacción catalizada por compuestos metálicos con ligantes tipo pinza.

La formación del compuesto biaromático producto de esta reacción puede ser explicado de manera general a través de un ciclo catalítico que implica una adición oxidante del aril haluro Ar_1-X al $Pd(0)$, seguido de una reacción de transmetalación entre la especie de $Pd(II)$ formada en el paso anterior y el intermediario de B (boro) y finalmente una eliminación reductora lo que genera el compuesto Ar_1-Ar_2 y la subsecuente regeneración del catalizador. **Figura 17.**

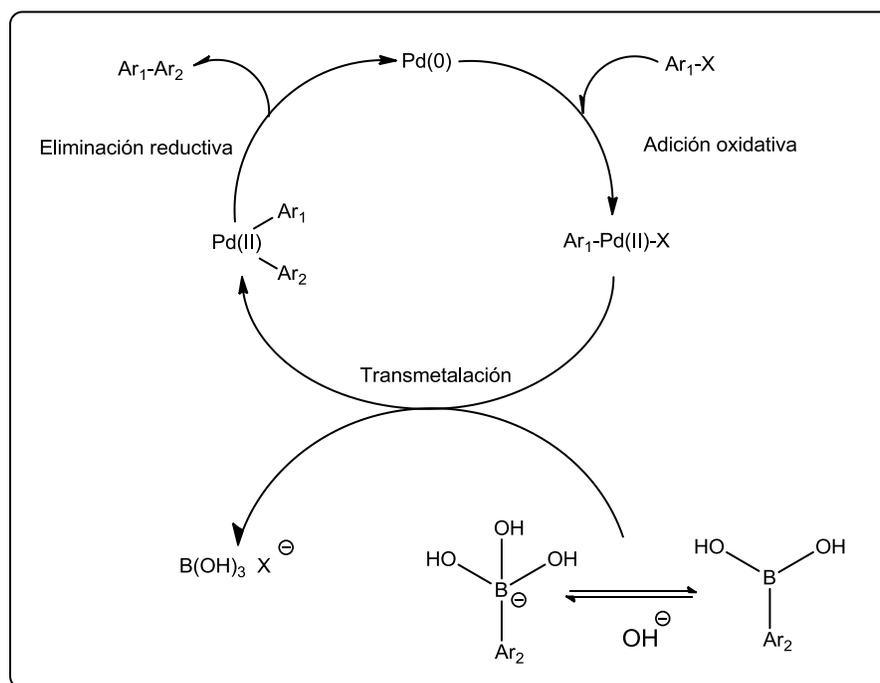


Figura 17. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki-Miyaura, donde X = halógeno, y Ar = grupos arilo.

⁴⁰ Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.



En algunos casos, el paso determinante del ciclo catalítico arriba mostrado, es la adición oxidativa, con una reactividad de los halogenuros aromáticos que decrece en el orden $I > Br \gg Cl$. Los sustituyentes sobre el anillo aromático también tienen una influencia sobre la reactividad, ya que, grupos electroattractores sobre el anillo aumentan la reactividad de estos compuestos para la adición oxidante, mientras que grupos electrodonadores disminuyen dicha reactividad.⁴¹

La adición de hidróxido de sodio u otras bases, como carbonatos, ejerce un notable efecto sobre la velocidad en la que se lleva a cabo la transmetalación entre la especie $Ar_1-Pd(II)-X$ y el intermediario de boro. La cuaternización del átomo de boro que se lleva a cabo gracias a la adición de la base mejora la nucleofilia del sustituyente orgánico sobre éste, lo que se ve reflejado en el incremento de la velocidad de la transmetalación, es decir, la transferencia del grupo Ar_2 al $Pd(II)$. Al contrario de la adición oxidante el orden de reactividad de los haluros de arilo frente a la transmetalación decrece en el siguiente orden $Cl > Br > I$.⁴²

Finalmente se lleva a cabo la eliminación reductora que permite la liberación del producto biarilo Ar_1-Ar_2 así como la regeneración de la especie catalíticamente activa de $Pd(0)$.

La reacción de acoplamiento cruzado C-C- tipo Suzuki-Miyaura ha sido utilizada para la obtención de Losartán,⁴³ antihipertensivo utilizado en el tratamiento de hipertensión arterial, insuficiencia cardíaca y enfermedades renales en pacientes con diabetes tipo II. La reacción se lleva a cabo en THF en presencia de agua con K_2CO_3 como base **Figura 18**.

⁴¹ Smith, G. B.; Dezeny, G. C.; Hughes, D. L.; King, A. O.; Verhoeven, T. R. Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151-8156.

⁴² Casado, A. L.; Espinet, P. Mechanism of Stille Reaction. 1. The Transmetalation Step. Coupling of R^1I and R^2SnBu_3 Catalyzed by *trans*- $[PdR^1IL_2]$ ($R^1=C_6Cl_2F_3$; $R^2=Vinyl$, 4-Methoxyphenyl; $L=AsPh_3$). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978-8985.

⁴³ van Leeuwen, Piet W. N. M. *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art.*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2004**, pp. 295-296.

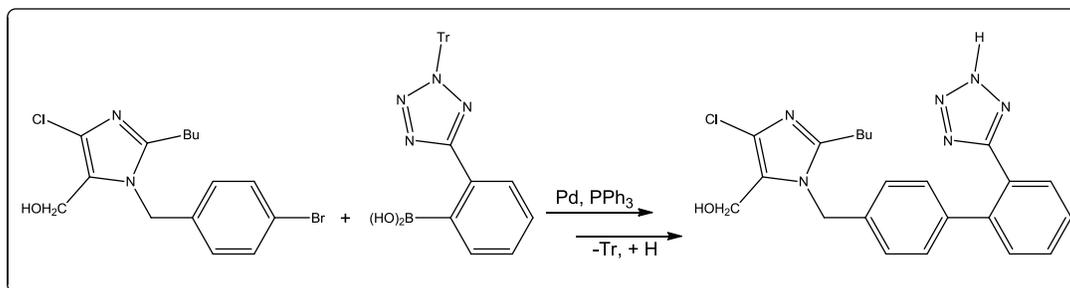


Figura 18. Síntesis de Losartán.

En la reacción anterior **Figura 18**, el grupo tritilo (Tr) es usado como un grupo protector, el cual es removido con ácido una vez que se realiza el acoplamiento. En el estudio cinético realizado por Smith y colaboradores,⁴¹ se encontró que el paso determinante en la velocidad de reacción de este sistema, es la transmetalación, es decir el segundo pado del ciclo catalítico. Smith y colaboradores⁴¹ asumen que esto es así debido a la baja reactividad del derivado de ácido borónico frente a un ataque nucleofílico, de tal manera que se tiene que llevar a cabo una activación con iones hidroxilo para tener especies del tipo $\text{ArB}(\text{OH})_3^-$, que son especies más reactivas lo cual incrementa la velocidad en la cual se lleva a cabo el paso de transmetalación; lo cual es consistente con lo que se ha explicado anteriormente en esta sección, respecto al ciclo catalítico de dicho acoplamiento.

2.6. USO DE PALADIO COMO CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE SUZUKI-MIYAUURA

El uso de paladio para la formación de enlaces C-C, en reacciones tipo Heck, Negishi, Suzuki y otras ha tenido un gran impacto en la síntesis orgánica; este tipo de reacciones son ampliamente utilizadas para la producción de polímeros, agroquímicos, intermediarios para la síntesis de fármacos, etc.⁴⁴

Desde el descubrimiento de la reacción de Suzuki-Miyaura ésta ha sido utilizada y aplicada a nivel industrial y es, hasta la actualidad, una de las

⁴⁴ **a)** Torborg, C.; Beller, M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027-3043. **b)** Magano, J.; Dunetz, J. R. Large-Scale Applications of Transition Metal-Catalyzed Coupling for the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177-2250.



reacciones más importantes para la obtención de biarilos, debido a los costos relativamente bajos de los halogenuros de arilo, en comparación con los triflatos. Jacks y colaboradores (un grupo de investigación de *Pfizer*) publicaron una ruta sintética a gran escala para la obtención de CI-1034 un antagonista endotelial que incluye un acoplamiento tipo Suzuki entre un triflato y un ácido borónico. **Figura 19.**⁴⁵

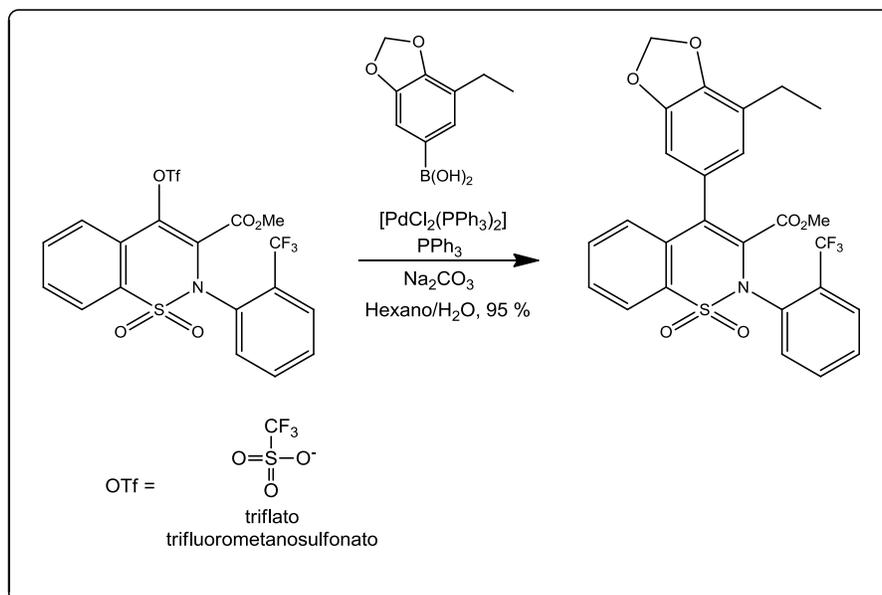


Figura 19. Ruta sintética (Pfizer) para la obtención de CI-1034 por reacción de Suzuki-Miyaura.

Las reacciones de acoplamiento cruzado tradicionalmente son catalizadas por complejos de Pd(II)/Pd(0) con fosfinas u otros ligantes, mientras que el uso de NPs de Pd(0) se ha propuesto como una catálisis libre de ligantes, lo cual conduce a la reducción de costos, procesos más simples y la facilidad para la recuperación del catalizador y la purificación de los productos.

Reetz y colaboradores publicaron por primera vez el uso de NPs de Pd(0) y Pd(0)/Ni(0) como catalizadores para la reacción de Suzuki-Miyaura para el

⁴⁵ Jacks, T. E.; Belmont, D. T.; Briggs, C. A.; Horne, N. M.; Kanter, G. D.; Karrick, G. L.; Krikke, J. J.; McCabe, M.; Jason, G.; Nanninga, T. N.; Risedorph, G. S.; Seamand, R. E.; Skeeane, R.; Winkle, D. D.; Zennie, T. M. Development of a Scalable Process for CI-1034, an Endothelin Antagonist. *Org. Process Research & Development* **2004**, *8*, 201-212.



acoplamiento entre bromuros y cloruros de arilo con ácido borónico usando 2 % en mol de estos catalizadores **Figura 20**. La síntesis de estas NPs se llevó a cabo por métodos electroquímicos y fueron estabilizadas por sales de tetrabutilamonio (TBA) y poli(vinilpirrolidona) (PVP), encontrando que el catalizador más activo fue las NPs bimetálicas de Pd(0)/Ni(0) estabilizadas con sales de TBA o PVP, incluso para los cloruros de arilo, a partir de este reporte se han estudiado diferentes estabilizadores de NPs, principalmente poliméricos.⁴⁶

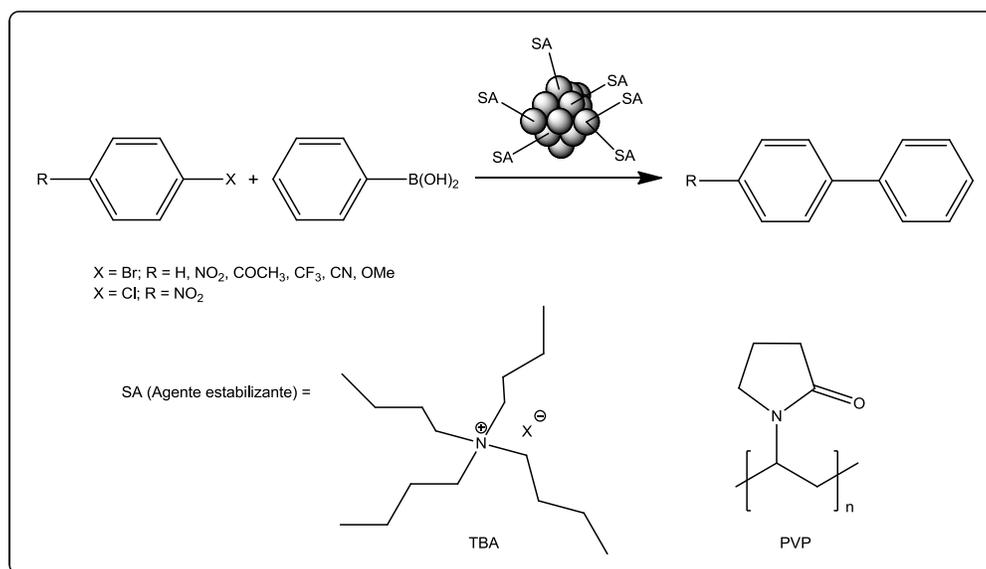


Figura 20. NPs de Pd y Pd/Ni estabilizadas usadas como catalizadores en la reacción de Suzuki-Miyaura publicadas por Reetz y colaboradores.

En 2010, Luna Martins y colaboradores publican el uso de NPs de Pd(0) con tamaños de 3-6 nm formadas a partir de [Pd(OAc)₂] en presencia de PVP como estabilizador empleando MeOH como agente reductor para la catálisis de la reacción de Suzuki entre ioduros y bromuros de arilo.⁴⁷ Se obtuvieron rendimientos entre 75-97 % en el caso de ioduros de arilo y de 43-87 % para

⁴⁶ Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladium/nickel clusters *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499-4502.

⁴⁷ D. de Luna, M.; Alvarez, M.; Aguilar, L. C. S. Microwave-Assisted Suzuki Reaction Catalyzed by Pd(0)-PVP Nanoparticles. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6814-6817.



bromuros, utilizando microondas y 0.005-0.01 % en mol del catalizador. Los productos de la reacción fueron separados por la adición de dietil éter para precipitar las NPs de Pd(0).

En las última décadas, se han informado reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Suzuki catalizadas con NPs de Pd(0) estabilizadas con líquidos iónicos, dendrímeros,⁴⁸ otros tipos de polímeros como el poli(ácidoacrílico) que ha sido reportado como un estabilizador eficiente para NPs de Pd(0),⁴⁹ etc.

Por otro lado, en la búsqueda de nuevos catalizadores más estables se han utilizado también compuestos de paladio con ligantes tipo pinza tanto para reacciones de acoplamiento C-C del tipo Heck como de Suzuki-Miyaura, una diferencia importante de esta última, respecto a una reacción de Heck, es que el paso determinante es la transmetalación, la cual probablemente no incluye reacciones redox, según los ciclos catalítico propuestos.

Las reacciones catalíticas tipo Suzuki-Miyaura que han sido publicadas en los últimos años han sido variadas. Szabó y colaboradores⁵⁰ y posteriormente van Koten y Klein⁵¹ estudiaron la reacción de acoplamiento cruzado de ácidos borónicos con vinil aziridinas y epóxidos para la obtención de alcoholes y aminas alquílicas **Figura 21**, las cuales se llevan cabo bajo condiciones suaves; además proporcionan una alta regioselectividad hacia el producto lineal en una proporción

⁴⁸ Balanta, A.; Gorard, C.; Claver, C. Pd Nanoparticles for C-C Coupling Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973-4985.

⁴⁹ Coulter, M. M.; Dinglasan, J. A.; Goh, J. B.; Nair, S.; Anderson, D. J.; Dong, V. M. Preparing Water-Dispersed Palladium Nanoparticles *via* Polyelectrolyte Nanoreactors. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 772

⁵⁰ Kjellgren, J.; Aydinm, J.; Wallner, O. A.; Saltanova, I. V.; Szabó, K. J. Palladium Pincer Complex Catalyzed Cross-Coupling of Vinyl Epoxides and Aziridines with Organoboronic Acids. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5260-5268.

⁵¹ **a)** Bonnet, S.; van Lenthe, J. H.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Klein, R. J. M. Bimetallic η^6, η^1 NCN-Pincer Ruthenium Palladium Complexes with η^6 -RuCp Coordination: Synthesis, X-ray Structures, and Catalytic Properties. *Organometallics* **2009**, *28*, 2325-2333. **b)** Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Klein, R. J. M. Bimetallic η^6, η^1 SCS- and PCP-Pincer Ruthenium Palladium Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity. *Organometallics* **2010**, *29*, 1157-1167.



hasta de 20:1 del producto lineal:ramificado. De acuerdo a los mecanismos propuestos por ambos grupos de investigación, dichas reacciones se llevan a cabo sin reacciones redox durante la transmetalación, lo cual sugiere que el Pd(II) preserva su estado de oxidación.

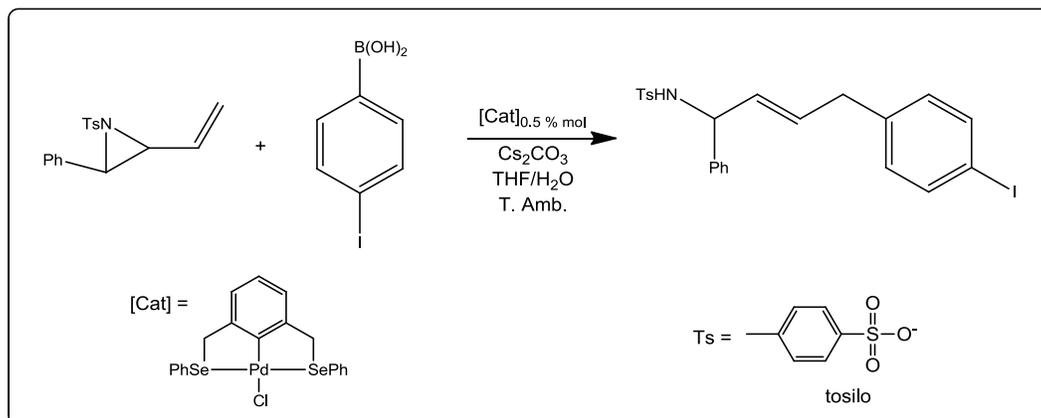


Figura 21. Acoplamiento cruzado entre vinilaziridinas y un ácido borónico publicado por Szabó y colaboradores.

En años recientes los grupos de investigación de Nishiyama⁵² y de Wendt⁵³ han publicado el uso de compuestos metálicos de paladio con ligantes tipo pinza como catalizadores para la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Suzuki-Miyaura para ácidos borónicos y halogenuros de arilo. Según los mecanismos de reacción propuestos, o propiamente el ciclo catalítico, no procede por la vía usual de Pd(0)/Pd(II), es decir, durante el proceso catalítico el átomo de Pd(II) conserva su estado de oxidación, donde el compuesto metálico no sufre disociación irreversible del ligante tipo pinza.

Wenddt y Olsson llevaron a cabo reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura de bromuros de arilo con ácidos aril borónicos usando un compuesto metálico PCP de Pd(II), encontrando que en el catalizador el átomo de

⁵² Takemoto, T.; Iwasa, S.; Hamada, H.; Shibatomi, K.; Kameyama, M.; Motoyama, Y.; Nishiyama, H. Highly Efficient Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Bis(Oxazoliny)phenyl-Pd(II) Complex. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3397-3401.

⁵³ Olsson, D.; Wendt, O. F. Suzuki Reaction Catalysed by a PC_{sp3}P Pincer Pd(II) Complex: Evidence for a Mechanism Involving Molecular Species. *J. Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 3112-2115.



Pd se encuentra enlazado a un C con hibridación sp^3 y no a uno de tipo aromático como normalmente se espera en estos compuestos metálicos con ligantes tipo pinza **Figura 22**. Además la prueba de la gota de Hg resultó negativa, indicativo de que durante la catálisis no se encuentran involucradas especies de Pd(0). De acuerdo a estos resultados, cuando el contraión trifluoroacetato del catalizador empleado es sustituido por un fenilo se obtiene una especie de paladio altamente reactiva que reacciona rápidamente con bromuros de arilo. Esto sugiere que el ciclo catalítico sigue una ruta libre de reacciones redox, de tal manera que se lleva a cabo a través de una transmetalación **Figura 26**. En estudios recientes Frech y colaboradores⁵⁴ llegaron a resultados similares empleando compuestos metálicos con ligantes tipo pinza basados en fosfinas alifáticas.

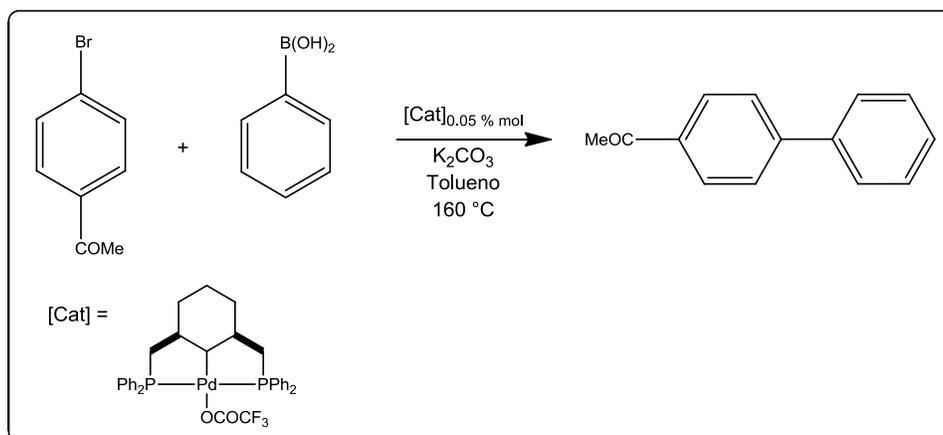


Figura 22. Reacción de acoplamiento cruzado con un compuesto metálico $PC_{sp^3}C$ reportado por Wendt y Olsson.

El primer informe de acoplamiento cruzado C-C usando compuestos metálicos con ligantes POCOP fue publicado por Bedford y colaboradores **Figura 23**.⁶ Este catalizador no sólo ha mostrado ser eficiente en la reacción arriba mostrada; también cataliza la reacción entre compuestos alílicos de boro y estaño

⁵⁴ Gerber, R.; Blacque, O.; Frech, C. M. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by an Aliphatic Phosphine-Based Pincer Complex of Palladium: Evidence for a Molecular Mechanism. *Chem. Catal. Chem.* **2009**, *1*, 393-400.



con aldehídos e iminas,⁵⁵ así como la condensación de iminas con isocianoacetatos.⁵⁶

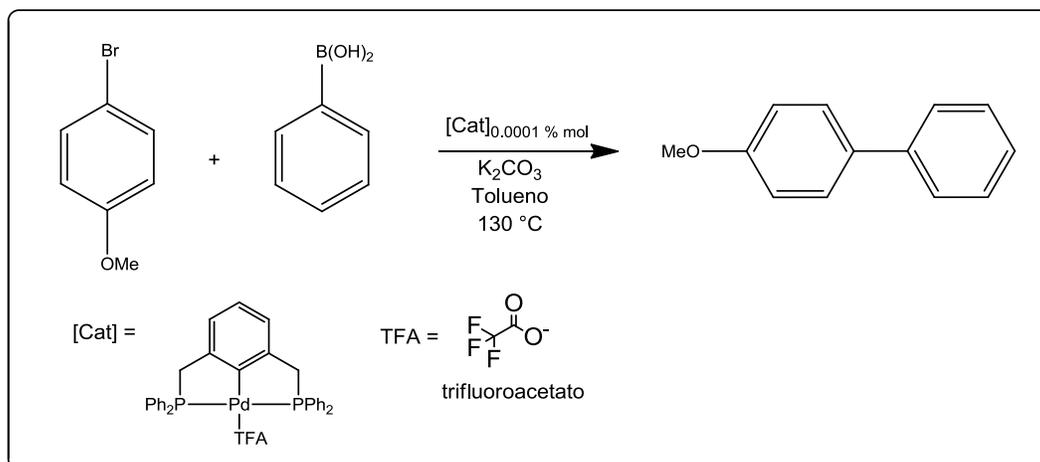


Figura 23. Acoplamiento C-C de Suzuki con alto TON (190 000) con un bajo % mol del catalizador, reportado por Bedford *et. al.*

Por otro lado Frech y Colaboradores⁵⁷ han empleado complejos de Pd(II) con ligantes tipo pinza PNCNP como catalizador en acoplamientos C-C del tipo Suzuki-Miyaura **Figura 24**. El compuesto mostrado como catalizador demostró ser un catalizador eficiente para la obtención de 1,1'-bifenilo con un TON de 1 000 000. La reacción fue negativa para la prueba de la gota de mercurio, y la serie de

⁵⁵ **a)** Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabó K. J. Pincer Complex-Catalyzed Allylation of Aldehyde and Imine Substrates via Nucleophilic Eta¹-allyl Palladium Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *126*, 7026-7033. **b)** Solin N.; Wallaner O. A.; Szabó, K. J. Palladium Pincer-Complex Catalyzed Allylation of Tosylimines by Potassium Trifluoro(allyl)borate. *Org. Let.* **2005**, *17*, 689-691.

⁵⁶ **a)** Aydin, J.; Kumar, K. S.; Eroksson, L.; Szabó, K. J. Palladium Pincer Complex-Catalyzed Condensation of Sulfonylimines and Isocyanacetate to Imidazoline Derivatives. Dependence of the Stereoselectivity on the Ligand Effects. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2585-2594. **b)** Aydin, J.; Rydén, A.; Szabó, K. J. Chiral Palladium-Pincer Complex Catalyzed Asymmetric Condensation of Sulfonylimines and Isocyanacetate. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2008**, *19*, 1867-1870.

⁵⁷ **a)** Bolliger, J. L.; Blacque, O.; Frech, C. M. Short, Facile, and High-Yielding Synthesis of Extremely Efficient Pincer-Type Suzuki Catalyst Bearing Aminophosphine Substituents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6514-6517. **b)** Bolliger, J. L.; Frech, C. M. The 1,3-Diaminobenzene-Derived Aminophosphine Palladium Pincer Complex {C₆H₃[NHP(piperidiny)]₂]₂Pd(Cl)} – A Highly Active Suzuki-Miyaura Catalyst with Excellent Functional Group Tolerance. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1075-1080.



compuestos informados fueron completamente recuperados después de la reacción. Con lo cual concluyeron que este tipo de acoplamientos no se llevan a cabo por medio de Pd(0) y, que el acoplamiento cruzado de tipo Suzuki-Miyaura catalizado con este tipo de compuestos transcurre a través de especies de Pd(II)/Pd(IV) y no de Pd(II)/Pd(0).

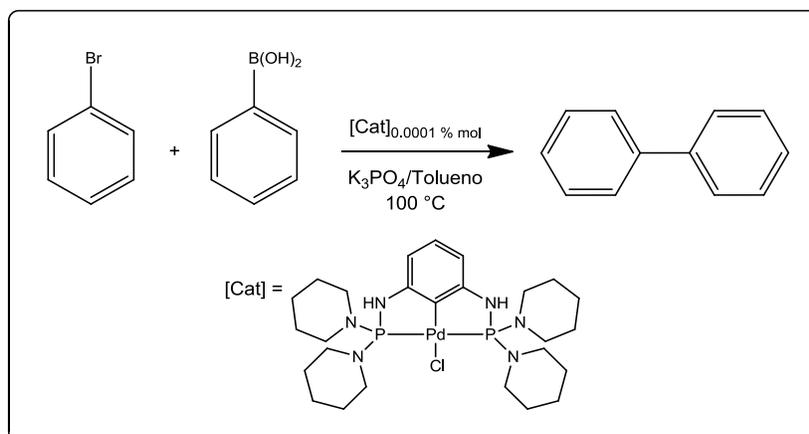


Figura 24. Catalizador de Pd(II) con ligante tipo pinza basado en amifosfina para acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura.

En otra investigación, Kirchner *et. al.*⁵⁸ publicaron el empleo de compuestos metálicos de Pd(II) y Pt(II) con ligantes similares basados en diaminobencenos, obteniendo una catálisis efectiva para el mismo tipo de acoplamiento (Suzuki-Miyaura) entre bromuros de arilo con ácido borónico en presencia de K₂CO₃ como base con un 0.00001 % mol del catalizador y con rendimientos casi del 100 %.

Hasta el momento sólo se han mencionado los casos publicados, donde se sugiere un mecanismo de especies de Pd(II) ver (**Figura 26**) o Pd(II)/Pd(IV), sin embargo, existe la contraparte, en la que, el análisis cualitativo de la prueba de Hg ha dado positivo, además se ha observado en algunos casos la descomposición completa del catalizador, lo cual indica que la reacción de acoplamiento cruzado se lleva a cabo a través de la reducción del átomo de Pd(II) a Pd(0) seguido por la formación de NPs que son las especies catalíticamente activas. En este caso la

⁵⁸ Benito-Garagorri, D.; Bocokí, V.; Mereiter, K.; Kirchner, K. A Modular Approach to Achiral and Chiral Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) PCP Pincer Complexes Based on Diaminobenzenes. *Organometallics* **2006**, *25*, 3817-3823.



integridad del compuesto metálico con el ligante se pierde y el ligante no afecta la actividad y la selectividad de la reacción. Por ejemplo, Protasiewicz y colaboradores⁵⁹ llevaron a cabo reacciones de acoplamiento cruzado con complejos PCP algunos de ellos análogos al publicado por Bedford (ver **Figura 23**) y encontraron que el catalizador se descompone y, por tanto, estos compuestos son sólo un precatizador que provee las NPs del metal en cuestión, las cuales son las especies catalíticamente activas. Por otro lado SanMartin y Domínguez⁶⁰ estudiaron el mecanismo y síntesis de compuestos basados en carbenos análogos a compuestos PCP para el acoplamiento C-C tipo Suzuki para la obtención de derivados de 1,1'-bifenilo **Figura 25**. Los resultados de la prueba de la gota de Hg, las mediciones cinéticas y las imágenes de TEM mostraron claramente que la reacción fue catalizada por NPs de Pd(0) resultado de la descomposición completa de los compuestos propuestos como catalizadores.

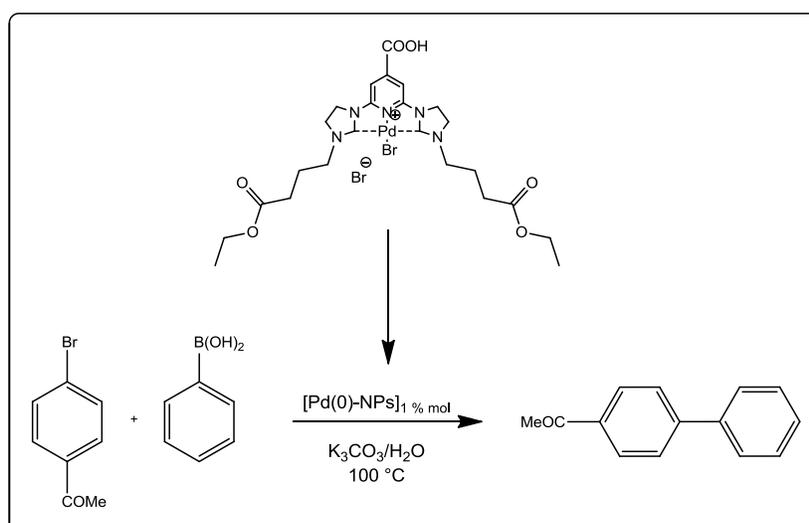


Figura 25. Compuesto metálico de Pd(II) como precatizador en la reacción de Suzuki-Miyaura.

⁵⁹ Lipke, M. C.; Woloszynek, R. A.; Ma, L.; Protasiewicz, J. D. *m*-Terphenyl Anchored Palladium Diphosphinite PCP-Pincer Complexes That Promote the Suzuki-Miyaura Reaction Under Mild Conditions. *Organometallics* **2009**, *28*, 188-196.

⁶⁰ Inés, B.; SanMartin, R.; Moure, M. J.; Domínguez, E.. Insights into the Role of New Palladium Pincer Complexes as Robust and Recyclable Precatalysts for Suzuki-Miyaura Couplings in Neat Water. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2124-2132.



El ciclo catalítico propuesto para la reacción de Suzuki con compuestos metálicos PCP, de acuerdo a las evidencias experimentales que sugieren que procede a través de especies moleculares y no de nanopartículas de Pd(0) es el siguiente **Figura 26**.

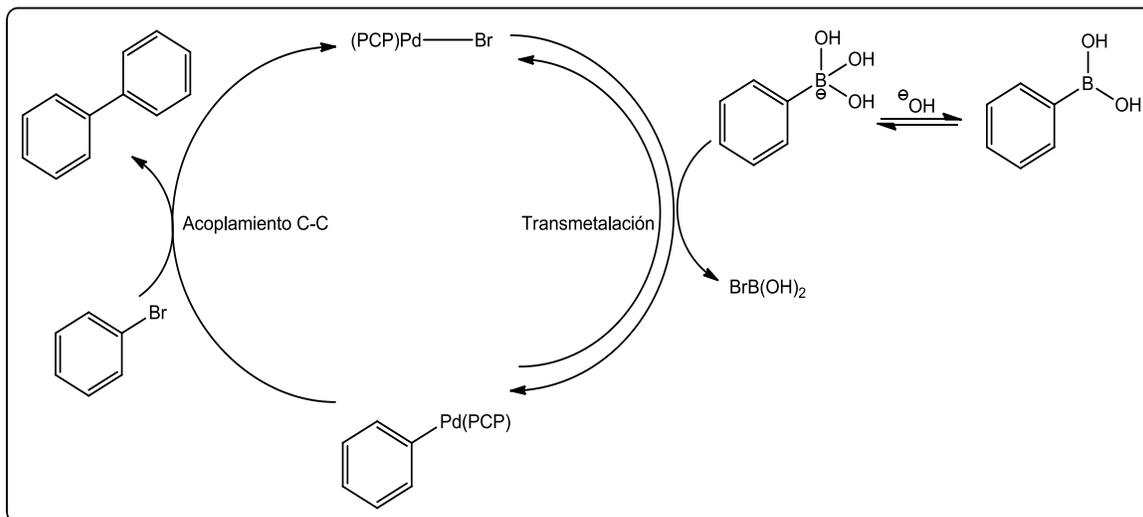


Figura 26. Ciclo catalítico propuesto por Wendt *et. al.* para la reacción de acoplamiento de Suzuki mediante especies moleculares de Pd(II) con ligantes PCP.

El ciclo incluye probablemente la coordinación de una molécula de base sobre el centro metálico de Pd, seguido de una reacción de transmetalación reversible, seguido de una metátesis con el halogenuro de arilo.

La transmetalación probablemente tenga lugar via una pre-coordinación del derivado del ácido borónico⁶¹ una vez que reacciona con la base y la posterior eliminación de BrB(OH)₂ para la obtención del intermediario PhPd(PCP).

⁶¹ Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Maseras, F. Computational Characterization of the Role of the Base in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9298-9307.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivo general.

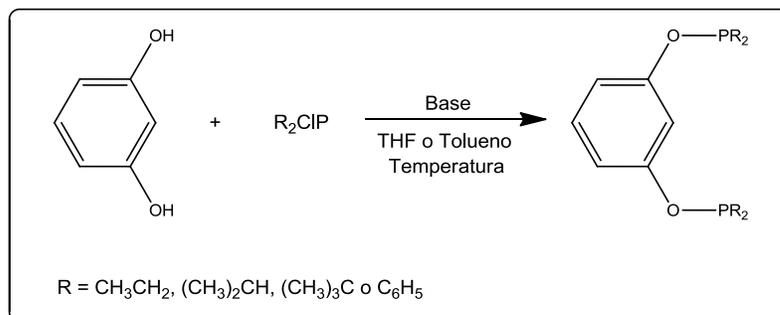
- Sintetizar y caracterizar compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP basados en resorcinol y evaluar su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura para la obtención de 1,1'-bifenilo, así mismo comparar dicha actividad catalítica con NPs de paladio(0) y NPs de Pd(0) estabilizadas con los ligantes tipo pinza POCOP.

Para poder llegar al objetivo principal de este trabajo se han planteado los siguientes objetivos particulares.

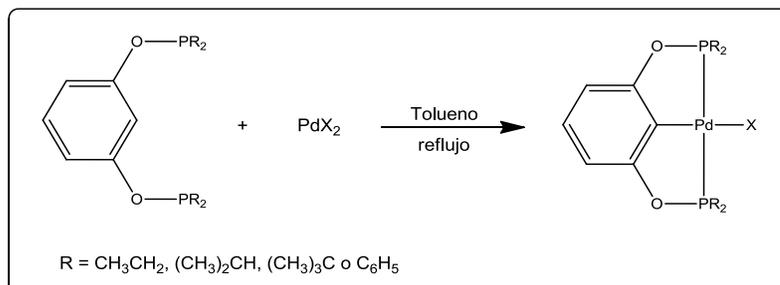
1. Sintetizar y caracterizar compuestos de paladio [PdCl₂(COD)] y [PdCl₂(CNPh)₂] a partir de PdCl₂, los cuales serán utilizados como precursores de Pd para la síntesis de los compuestos de Pd(II) con los ligantes tipo pinza POCOP.



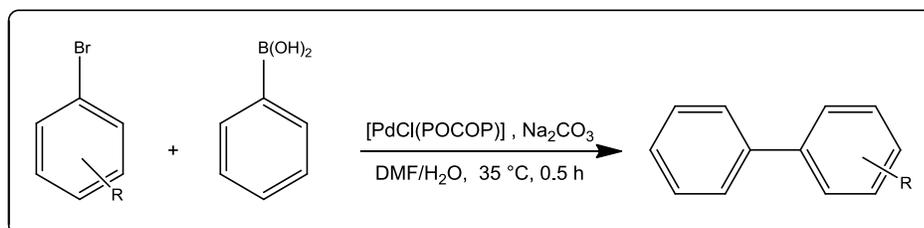
2. Sintetizar y caracterizar cada uno de los ligantes tipo pinza POCOP a partir de resorcinol y la clorofosfina correspondiente, en presencia de base, buscando las condiciones de reacción (de tiempo y temperatura) para cada uno de los ligantes.



3. Sintetizar y caracterizar los compuestos metálicos de Pd(II) con cada uno de los ligantes, a través de una reacción de metalación probando diferentes precursores de Pd(II).



4. Una vez sintetizados y caracterizados los compuestos organometálicos, se realizarán pruebas catalíticas de acuerdo a la siguiente reacción publicada.⁶²



⁶² Liu, L.; Wang, W.; Xiao, C. A Simple and Efficient Protocol for Suzuki Coupling Reactions of Aryl Chlorides and Aryl Bromides in Aqueous DMF. *J. Organometallic Chemistry* **2014**, *749*, 83-87.



5. Sintetizar nanopartículas de Pd(0) de acuerdo al método ya establecido y reportado por nuestro grupo de trabajo, una vez obtenidas dichas NPs se realizarán las mismas pruebas catalíticas realizadas con los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP, en ausencia o presencia de los ligantes tipo pinza POCOP.

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS

Es posible llevar a cabo la síntesis de compuestos metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP a partir de resorcinol y diferentes clorofosfinas. Dichos compuestos presentaran una alta estabilidad térmica, lo cual permitirá su aplicación como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado, específicamente del tipo Suzuki-Miyaura para la obtención de 1,1'-bifenilo.

De acuerdo a la estabilidad de estos compuestos; al llevar a cabo la catálisis con éstos, para la obtención de bifenilo, no habrá descomposición del catalizador, de tal manera que dicho ciclo catalítico no procederá a través de nanopartículas de Pd(0), sino de especies moleculares de Pd(II).

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas, instrumentación y reactivos utilizados durante los procedimientos experimentales para la síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP, los compuestos metálicos de Pd(II) con dichos ligantes, la síntesis de las NPs de paladio, los precursores de paladio usados para las reacciones de metalación así como las pruebas catalíticas realizadas.

5.1. TÉCNICAS UTILIZADAS

En general la síntesis de compuestos organometálicos requiere de la obtención de intermediarios, los cuales generalmente son sensibles al oxígeno y a la humedad presente en la atmósfera, es por esta razón que para llevar a cabo una síntesis exitosa de los mismos debe trabajarse con técnicas diferentes a las convencionales. Estas técnicas son conocidas como técnicas de Schlenk, las cuales consisten en trabajar en una atmósfera inerte, nitrógeno (N₂) o argón (Ar). En el caso particular de este proyecto, se trabajó con atmósfera de N₂, utilizando



una línea doble de vacío/nitrógeno **Figura 27**, la cual consta de dos tubos paralelos de vidrio independientes, pero conectados a una llave de paso, que permite cerrar o abrir el sistema hacia vacío o bien hacia nitrógeno. Cada llave de paso permite conectar un sistema de reacción (matraz Schlenk **Figura 28**) y llevar a cabo “purgas” antes de comenzar a trabajar, permitiendo así, dejar al sistema bajo atmósfera inerte mientras se lleve a cabo la síntesis. La línea de vacío se encuentra conectada a una trampa para disolventes, la cual está conectada a una bomba de vacío que permite generar el mismo o bien evaporar disolventes cuando es necesario.

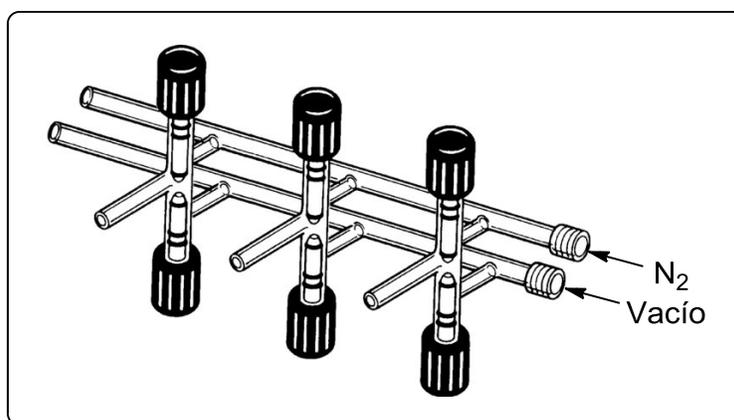


Figura 27. Esquema de una doble línea de vacío/nitrógeno.

Para la “purga” se abre la llave de vacío, posteriormente se cierra y se abre la de nitrógeno, hasta que la diferencia de presiones vuelve a ser la misma y la cual se detecta a través de una trampa de Hg, que se coloca para cerciorarse de que el sistema de reacción se encuentra lleno de nitrógeno, (lo cual es detectable a simple vista, ya que antes de que esto suceda, el Hg es succionado y cuando el sistema de reacción está cargado de nitrógeno, se observa que éste comienza de nuevo a ser burbujeadado sobre el mercurio. Este procedimiento se realiza por triplicado dejando finalmente al sistema bajo atmósfera de nitrógeno.

Para poder trabajar en la doble línea doble de vacío/nitrógeno, se usan matraces especiales conocidos como tubos o matraces de Schlenk **Figura 28**. Los cuales tienen en un extremo una llave de paso que permite la entrada de gas inerte o la generación de vacío dentro del mismo. La boca es de junta esmerilada



la cual permite conectar refrigerantes, embudos de adición, etc. y tener todo el sistema bajo nitrógeno o bien puede ser cerrado por medio de septas.

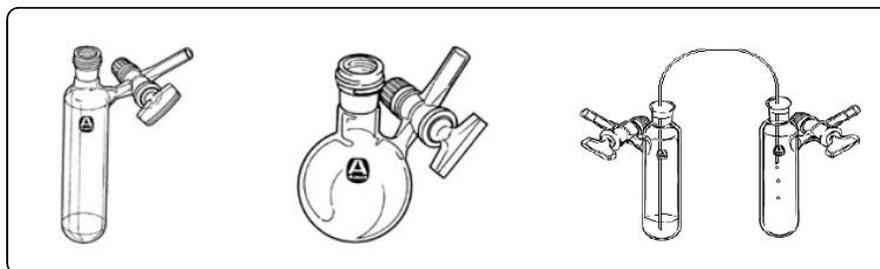


Figura 28. Tubo de Schlenk (izquierda), matraz de Schlenk (centro), tubos de Schlenk con cánula para poder llevar a cabo la transferencia de líquidos (derecha). Tomado de *Sigma-Aldrich*[®].

Como se puede apreciar en la **Figura 28**, para la transferencia de líquidos bajo atmósfera inerte, se utilizan cánulas (aguja con un orificio en cada extremo, generalmente de acero inoxidable o bien de teflón). Para llevar a cabo la transferencia de líquidos de un matraz a otro, primero se purga el matraz al cual se transferirá el líquido, posteriormente se introduce la cánula a través de la septa (tapón de hule) al matraz que contiene el líquido, dejando flujo de nitrógeno en el mismo para evitar que entre aire, después se introduce el otro extremo de la aguja al matraz al que se va a transferir, previamente purgado y, generando una diferencia de presiones; flujo de nitrógeno del matraz del que se transfiere y vacío al que se está transfiriendo (giro rápido, suficiente para generar una disminución en la presión y para evitar que el disolvente comience a evaporarse y se vaya a la línea), el líquido comenzará a transportarse de un matraz al otro.

Para las reacciones que se llevan a cabo a reflujo y bajo atmósfera inerte, primero se purgan los sólidos dentro del matraz y después se transfiere el disolvente seco vía cánula, posteriormente bajo flujo de nitrógeno, para evitar que entre el aire, se coloca el refrigerante y se deja abierto un momento para dejar que el nitrógeno desplace al aire y finalmente se coloca en el extremo superior del refrigerante una trampa con aceite mineral para evitar que entre el aire y dejar que el sistema se quede bajo nitrógeno el tiempo que dure el reflujo **Figura 29**.

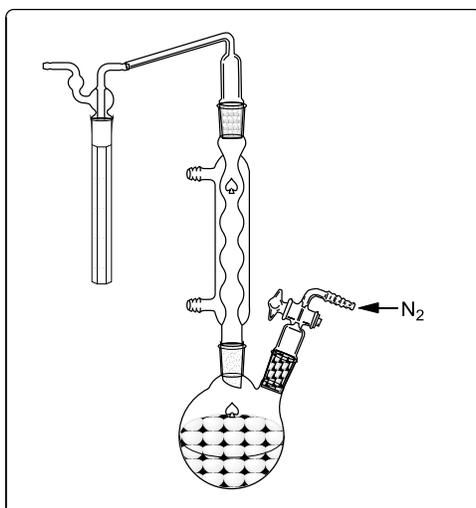


Figura 29. Esquema de un sistema bajo atmósfera de nitrógeno para llevar a cabo una reacción a reflujo.

Debido a que los ligantes tipo pinza POCOP que se informan en este trabajo son extremadamente sensibles al oxígeno y a la humedad del aire, y puesto que se requiere llevar a cabo una filtración con celita; ésta se realiza colocando un embudo de adición (en cuyo interior se coloca la celita seca) en la boca del matraz y se lleva a cabo la purga de todo el sistema, posteriormente se lleva a cabo la transferencia de la mezcla de reacción, vía cánula, al embudo para que se lleve a cabo la filtración y recibir la disolución en el matraz. **Figura 30.**

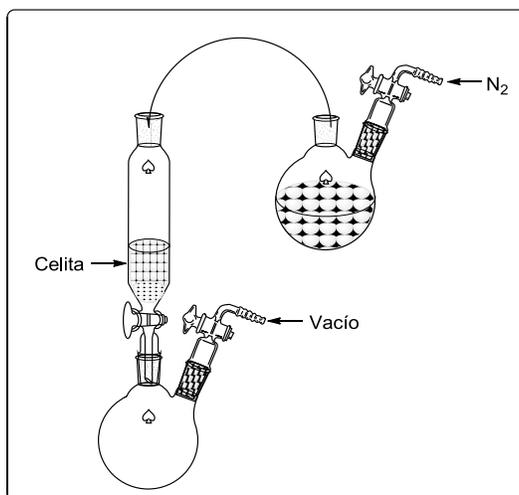


Figura 30. Esquema del sistema de filtrado en celita bajo atmósfera de nitrógeno.



5.2. INSTRUMENTACIÓN

5.2.1. PUNTOS DE FUSIÓN

Los puntos de fusión de los compuestos presentados se obtuvieron en un equipo capilar marca MELT-TEMP y se reportan sin corrección.

5.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo de los compuestos metálicos POCOP-Pd(II)-Cl, así como de los precursores de Pd, se adquirieron en un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier marca Bruker, modelo ALPHA FT-IR Spectrometer.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM gracias al apoyo del M. en C. R. Omar Saavedra Díaz y al Dr. Ronan Marie Le Lagadec, del departamento de química inorgánica laboratorio 2.

5.2.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Todos los análisis de resonancia magnética nuclear, se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros de ^{31}P de los ligantes y de los compuestos de Pd(II) con ligantes POCOP fueron obtenidos en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca Varian, modelo Unity INOVA 300 MHz utilizando H_3PO_4 como referencia externa a 0 ppm.

Los espectros de ^{13}C de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP fueron adquiridos en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca Varian 400 MHz, modelo MR. Utilizando el residual de CDCl_3 de las muestras como referencia interna a 77.0 ppm.

Los espectros de ^1H de los ligantes tipo pinza POCOP y de los compuestos de Pd(II) con estos ligantes se obtuvieron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, marca Varian 300 MHz, modelo Unity Inova, utilizando la señal de TMS como referencia externa a 0 ppm.



5.2.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de espectrometría de masas del Instituto de Química de la UNAM (compuestos **1b-3b**) y en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM (compuesto **4b**).

Los análisis de espectrometría de masas para los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP se realizaron en un espectrómetro de masas marca: MStation, modelo: JMS-700, para los compuestos **1b-3b**; para el compuesto **4b** se utilizó un espectrómetro de masas Marca: Thermo-Electron, modelo: DFS

5.2.5. ANÁLISIS ELEMENTAL

Los análisis se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

La determinación analítica se llevó a cabo por duplicado en un Analizador Perkin Elmer PE24000 que da información del contenido porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre si están presentes en la muestra. Para ello se pesó entre 1 y 2 mg de muestra y adicionalmente se fijaron los valores de los parámetros analíticos siguientes: tipo de programa utilizado, temperatura de la columna cromatográfica, así como temperatura del reactor de combustión y tiempo de medición como se muestra a continuación:

Gas acarreador/gas de referencia:	Helio
Temperatura de la columna:	82.2 °C
Detector:	Conductividad Térmica
Presión:	116.2 mm Hg
Temperatura del reactor de combustión:	975 °C
Temperatura del reactor de reducción:	501 °C
Programa analítico:	CHNS
Tiempo de análisis:	430 s



Compuesto de calibración:

Cistina, R. A. Perkin Elmer

5.2.6. TEM

El análisis por microscopía de transmisión electrónica TEM, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión TEM, marca JEOL, modelo JEM2010 FEG operado a 60 kV, en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. El análisis de las micrografías se realizó utilizando el programa Digital Micrograph.

5.2.7. CROMATOGRAFÍA DE GASES

Los cromatogramas de la curva de calibración y de las pruebas catalíticas fueron obtenidos en un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo 5890 SERIES II, utilizando el software Instrument1. Este análisis cromatográfico se llevó a cabo en el laboratorio 215 del departamento de química inorgánica y nuclear de la división de estudios de posgrado de la facultad de química de la UNAM, gracias al apoyo del Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldivar.

A continuación se muestran las condiciones a las cuales fueron adquiridos cada uno de los cromatogramas.

Temperatura del horno:	100 °C
Temperatura inicial:	100 °C
Tiempo inicial:	2 min
Velocidad de calentamiento (rate):	20 °C/min
Temperatura final:	280 °C
Tiempo final:	2 min
Temperatura del inyector:	200 °C
Temperatura del detector (FID):	200 °C
Presión de aire:	400 mL/min
Presión de H ₂ :	38 mL/min



Presión de N ₂ :	30 mL/min
Presión total:	70 mL/min
t _r Estándar interno (Alcohol bencílico):	4.28 min
t _r 1,1'-bifenilo:	7.62 min
t _r DMF:	5.24 min
t _r Bromobenceno:	4.04 min
t _r Acetona:	1.51 min

5.2.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

El análisis de difracción de rayos X de monocristal se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Química de la UNAM, para la obtención de los monocristales se utilizó una mezcla de disolventes EtOH:CH₂Cl₂ en proporciones 1:1.

5.3. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los reactivos usados en las síntesis de los ligantes (resorcinol ≥ 99.0 %; cloro di-etil fosfina 90 %; cloro di-isopropil fosfina 96 %; cloro di-terbutil fosfina 96 %; cloro di-fenil fosfina 96 %; 4-(di-metil-amino)piridina ≥ 99 %; trietilamina ≥ 99.5 %, hidruro de sodio 95 %), de los compuestos de Pd(II) (cloruro de paladio(II) 99 %; 1,5-ciclooctadieno ≥ 99 %; ácido clorhídrico 37 %; acetonitrilo anhidro 99.8 %, benzonitrilo anhidro 99%), de la síntesis de nanopartículas de Pd(0) (citrato de sodio 99 %, borohidruro de sodio 98 %), de las pruebas catalíticas (bromo benceno, 99%; ácido fenil-borónico, 95 %, carbonato de sodio, ≥ 99.5 %;) y para la cuantificación por cromatografía de gases (alcohol bencílico ≥ 99.0 %; bifenilo ≥ 99 %, acetona HPLC ≥ 99.9 %) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich® y utilizados sin purificación previa.

Los disolventes deuterados utilizados para RMN fueron adquiridos en Sigma-Aldrich® (Cloroformo-d, 99.8 % atom % D).



Los disolventes utilizados fueron secados y destilados de acuerdo a los métodos descritos a continuación⁶³:

THF: Por cada 200 mL de THF se adicionan aproximadamente 5 g de sodio metálico en pequeños trozos y 5 g de benzofenona, se coloca en un matraz de bola de 2 L y se destila bajo atmósfera de nitrógeno.

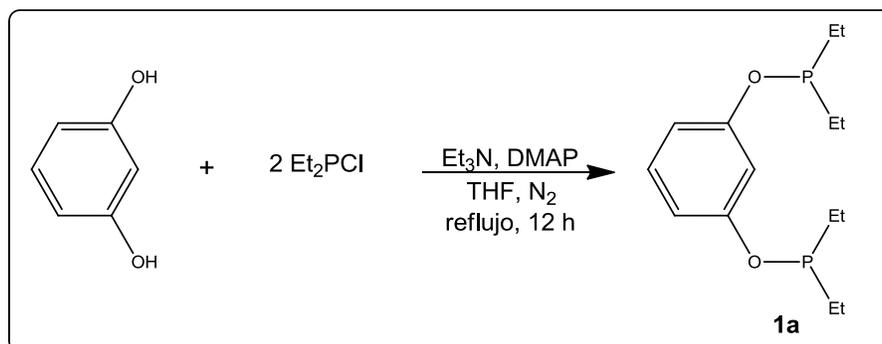
Tolueno. Por cada 200 mL de tolueno se adicionan 50 mL de H₂SO₄ concentrado y se deja en agitación en un baño de hielo por un periodo de 1 hora, transcurrido el tiempo se realiza 1 lavado con agua destilada, posteriormente se lava con una disolución de NaOH 0.1 M y se realizan 3 lavados con agua destilada, finalmente se seca con Na₂SO₄ y se decanta sobre un matraz de bola de 2 L y se adicionan 5 g de sodio metálico en trozos, se pone a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 1 hora y finalmente se destila también bajo atmósfera de nitrógeno.

Una vez que se destila cada uno de los disolventes (THF o tolueno) éstos se reciben bajo atmósfera de nitrógeno en matraces Schlenk dejándose bajo nitrógeno y con malla o tamiz molecular (Molecular sieves, 4 Å, beads, 4-8 mesh) hasta que son utilizados.

⁶³ Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.*, A Wiley-Interscience Publication, United States of America, **1972**, pp. 429-448.

5.4. SÍNTESIS DE LOS LIGANTES TIPO PINZA POCOP^{10a y 64}

5.4.1. SÍNTESIS DE C₆H₄-1,3-(OPEt₂)₂ (**1a**)



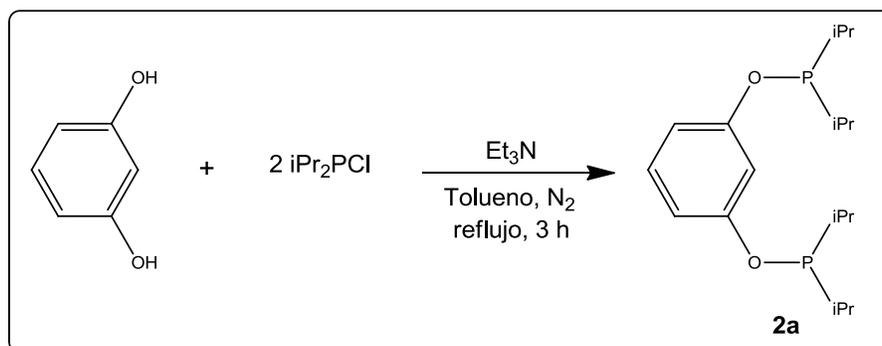
Esquema 1. Síntesis de C₆H₄-1,3-(OPEt₂)₂ (**1a**).

En un matraz Schlenk se colocó 0.250 g (2.27 mmol) de resorcinol y 13 mg (0.1 mmol) de DMAP, vía cánula se adicionaron 15 mL de THF seco y bajo agitación constante se adicionaron 0.64 mL (4.54 mmol) de Et₃N lentamente. Posteriormente la mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo y se adicionó gota a gota, vía cánula, una disolución de Et₂PCI 0.61 mL (4.54 mmol) en 10 mL de THF seco. La mezcla de reacción se dejó en agitación a refluxo por 12 h bajo nitrógeno. Concluido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se filtró en celita seca bajo nitrógeno y el disolvente fue evaporado al vacío. **1a**. Aceite incoloro, si se expone al aire se oxida con rapidez tornándose de color café oscuro. **Rendimiento:** 0.95 g (97.9 %). **RMN-³¹P** (121.5 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 140.05 (s, 2P). El compuesto **1a** fue usado sin previa purificación en la siguiente reacción para la síntesis de **1b** (**Esquema 5**).

⁶⁴ **a)** Göttker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. Iridium Bis(phosphinite) *p*-XPCP Pincer Complexes: Catalysts for the Transfer Dehydrogenation of Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811. **b)** Jun-Fang, G.; Yan-Hui, Z.; Mao-Ping, S.; Chen, X. New PCN and PCP Pincer Palladium(II) Complexes: Convenient Synthesis via Facile One-Pot Phosphorylation/Palladation Reaction and Structural Characterization. *Organometallics* **2007**, *26*, 6487-6492.



5.4.2. SÍNTESIS DE $C_6H_4-1,3-(OPiPr_2)_2$ (**2a**)

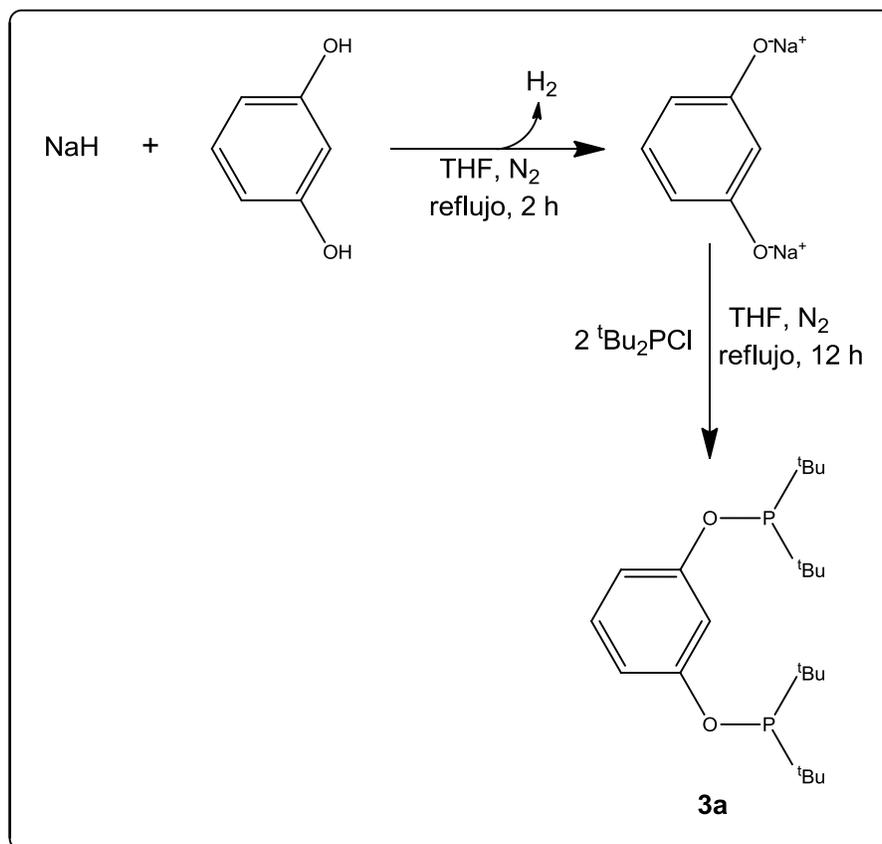


Esquema 2. Síntesis de $C_6H_4-1,3-(OPiPr_2)_2$ (**2a**).

En un matraz Schlenk se colocó 1 g (9.1 mmol) de resorcinol, vía cánula se adicionaron 15 mL de tolueno seco y con agitación se adicionaron 2.5 mL (18.2 mmol) de Et_3N lentamente. Posteriormente se colocó la mezcla de reacción en un baño de hielo y se adicionó gota a gota una disolución de iPr_2PCl 2.9 mL (18.2 mmol) en 15 mL de tolueno seco vía cánula. La mezcla de reacción se dejó en agitación a reflujo por 3 h bajo nitrógeno. Concluido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtró en celita seca bajo nitrógeno y el disolvente fue evaporado al vacío. **2a**. Aceite incoloro, si se expone al aire se oxida con rapidez tornándose de color café oscuro. **Rendimiento:** 1.2 g (77.2 %). **RMN- ^{31}P** (121.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 148.85 (s, 2P). El compuesto **2a** fue usado sin previa purificación en la siguiente reacción para la síntesis de **2b** (**Esquema 6**).



5.4.3. SÍNTESIS DE $C_6H_4-1,3-(OP^tBu_2)_2$ (**3a**)

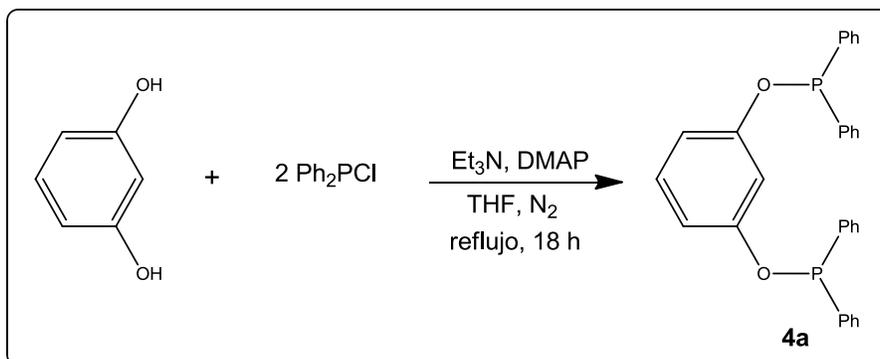


Esquema 3. Síntesis de $C_6H_4-1,3-(OP^tBu_2)_2$ (**3a**).

En un matraz Schlenk, bajo nitrógeno, se colocaron 0.250 g (2.27 mmol) de resorcinol y 0.5 g (19.8 mmol) de NaH, vía cánula se adicionaron 25 mL de THF seco y se dejó la reacción con agitación y a reflujo por 2 h bajo atmósfera de nitrógeno, se observó el desprendimiento de H₂. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar la reacción y posteriormente se colocó en un baño de hielo, con agitación se adicionaron 0.85 mL (4.54 mmol) de tBu₂PCl, gota a gota. La mezcla de reacción se dejó en agitación y a reflujo por 12 h bajo nitrógeno. Concluido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtró en celita seca bajo nitrógeno y el disolvente fue evaporado al vacío. **3a**. Aceite incoloro, si se expone al aire se oxida tornándose de color café oscuro. **Rendimiento:** 0.54 g (59.6 %). **RMN-³¹P** (121.5 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 154.88 (s, 2P). El compuesto **3a** fue usado sin previa purificación en la siguiente reacción para la síntesis de **3b** (**Esquema 7**).



5.4.4. SÍNTESIS DE $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (**4a**)

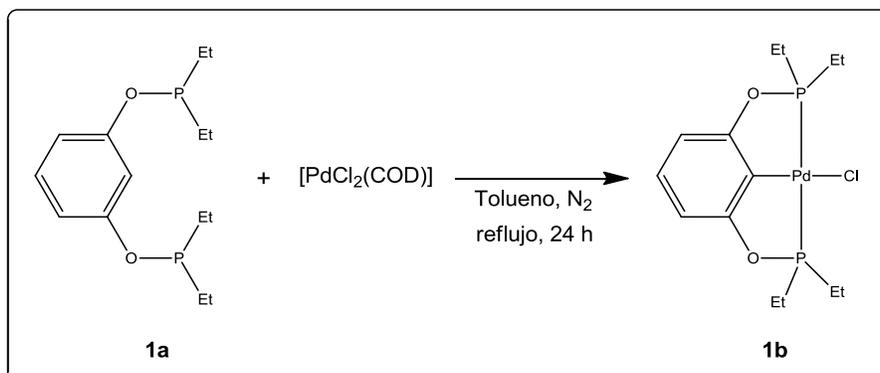


Esquema 4. Síntesis de $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (**4a**).

Una disolución de Ph_2PCL 1.9 mL (9.1 mmol) en 20 mL de THF seco se adicionó vía cánula a una mezcla de 0.5 g (4.55 mmol) de resorcinol, 0.125 g (1.0 mmol) de DMAP y 1.8 mL (13.10 mmol) de Et_3N en 20 mL de THF seco, con agitación y en una bañó de hielo. La mezcla resultante se dejó con agitación bajo nitrógeno por 18 h. Cuando el tiempo de reacción terminó la mezcla resultante se filtró en celita, a la solución filtrada se le evaporó el disolvente con vacío. **4a**. Sólido color blanco, se descompone lentamente si se expone al aire tornándose de color amarillo-café claro. **Rendimiento:** 1.7 g (76.8 %). **RMN- ^{31}P** (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 110.80 (s, 2P). El compuesto **4a** Fue usado sin previa purificación en la siguiente reacción para la síntesis de **4b** (**Esquema 8**).

5.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE Pd(II) CON LIGANTES TIPO PINZA POCOP^{10a y 64}

5.5.1. SÍNTESIS DE $[PdCl(C_6H_3-1,3-(OPEt_2)_2)]$ (**1b**)

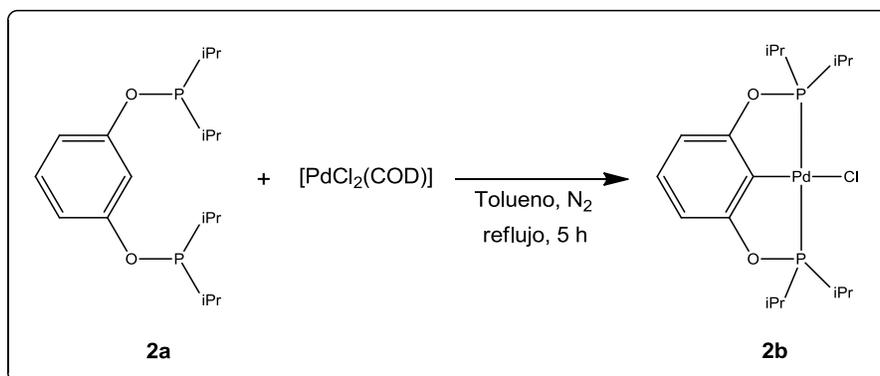


Esquema 5. Síntesis de $[PdCl(C_6H_3-1,3-(OPEt_2)_2)]$ (**1b**).



En un matraz Schlenk bajo nitrógeno, se colocaron 0.5 g (1.75 mmol) de **1a** y 140 mg (0.49 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$, se adicionaron vía cánula 30 mL de tolueno seco y dejó la reacción a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante por 24 h. Después de transcurrido el tiempo se evaporó el disolvente en vacío y el crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna con sílica gel, utilizando como eluyente una mezcla de hexanos: CH_2Cl_2 10:90, se evaporó el disolvente y se recristalizó en una mezcla de pentano: CH_2Cl_2 50:50. **1b** Sólido cristalino blanco, estable al aire. **P_f**: 80 °C; **Rendimiento**: 0.185 g (88.4 %); **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.88 (t, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 12H), 2.16-2.22 (c, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 8H), 6.55 (d, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H arom), 6.99 (t, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H arom); **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 165.53 (t, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2C arom.), 128.39 (s, 1C arom.), 106.31 (t, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2C arom.), 24.01 (t, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, 4C $-\text{CH}_2-$), 7.64 (s, 4C, $-\text{CH}_3$); **RMN-³¹P** (121.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 171.87 (s, 2P); **Masas (FAB⁺)**: calculado para $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OEt}_2)_2)]$ m/z 429.16 (**1b**), encontrado $[\text{M}^+ - 1]$ 428 m/z; **Análisis elemental**: calculado para $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OEt}_2)_2)]$ C (39.18 %), H (5.87 %), obtenido experimentalmente: C (40.235 %), H (5.400 %); **IR**: 3052, 2963, 2930, 2898, 2872, 2000-1600, 1438, 1378, 845, 775, 760, 730, 693 y 676 cm^{-1} .

5.5.2. SÍNTESIS DE $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$ (**2b**)



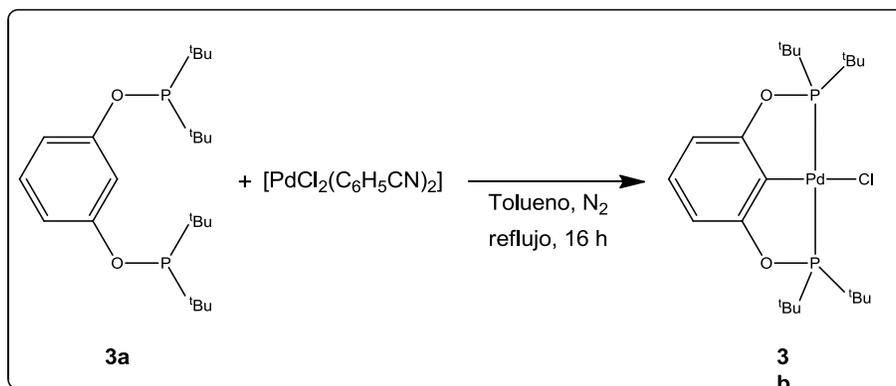
Esquema 6. Síntesis de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$ (**2b**).

En un matraz Schlenk se colocaron 1.2 g (3.5 mmol) de **2a** y 0.9 g (3.5 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$, se adicionaron vía cánula 30 mL de tolueno seco y dejó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 5 h. Después de transcurrido el tiempo se evaporó el disolvente en vacío y el crudo de reacción fue purificado por



cromatografía en columna con sílica gel, utilizando como eluyente una mezcla de hexano:AcOEt 80:20, se evaporó el disolvente y se recristalizó en EtOH:CH₂Cl₂ 50:50. **2b** Sólido cristalino blanco, estable al aire. **P_f**: 165 °C; **Rendimiento**: 1.41 g (83.5 %); **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.40-1.80 (m, 24H), 2.39 (s, 4H), 6.34 (d, 2H arom) 6.48 (d, *J_{HH}*= 8 Hz, 2H arom), 6.89 (t, *J_{HH}*= 8 Hz, 2H arom), 6.98 (t, *J_{HH}*= 8 Hz, 2H arom); **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 166.30 (s, 2C arom.), 128.02 (s, 1C arom.), 105.94 (t, *J_{PC}*=7Hz, 2C arom.), 28.80 (t, *J_{PC}*=12 Hz, 4C -CH-), 17.29 (t, *J_{PC}*= 4 Hz, 8C -CH₃-); **RMN-³¹P** (121.5 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 183.7 (s, 2P); **Masas (FAB⁺)**: calculado para [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPiPr₂)₂)] m/z 485.27 (**2b**), encontrado [M⁺-1] 484 m/z; **Análisis elemental**: calculado para [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPiPr₂)₂)] C (44.55 %), H (6.85 %), obtenido experimentalmente: C (45.063 %), H (6.633 %); **IR**: 3052, 2958, 2928, 2868, 2000-1600, 1440, 1380, 770, 735, 686 y 659 cm⁻¹.

5.5.3. SÍNTESIS DE [PdCl(C₆H₃-1,3-(OP^tBu)₂)] (**3b**)



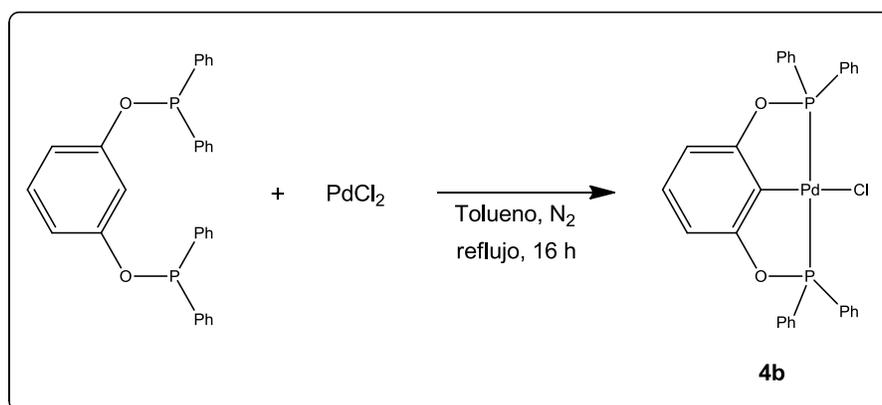
Esquema 7. Síntesis de [PdCl(C₆H₃-1,3-(OP^tBu)₂)] (**3b**).

En un matraz Schlenk se colocaron 0.5 g (1.25 mmol) de **3a** y 200 mg (0.52 mmol) de [PdCl₂(C₆H₅CN)₂], se adicionaron vía cánula 30 mL de tolueno seco y dejó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 16 h con agitación constante; la mezcla de reacción fue aclarándose al transcurrir el tiempo, inicialmente se observó una disolución color naranja traslúcida que fue tornándose incolora conforme el tiempo de reacción avanzó. Después de transcurrido el tiempo se evaporó el disolvente en vacío y el crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna con



sílica gel, utilizando como eluyente una mezcla de hexanos:CH₂Cl₂ 50:50, se evaporó el disolvente y se recrystalizó en EtOH:CH₂Cl₂ 50:50. **3b** Sólido cristalino blanco, estable al aire. **P_f**: >250 °C; **Rendimiento**: 0.060 g (21.3 %); **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.25 (s, 36H), 6.74-6.77 (d, *J_{HH}*= 12 Hz, 2H arom) 6.95 (t, *J_{HH}*= 8 Hz, 1H arom)(s, 2P); **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 127.57 (s, 1C arom), 110.01 (s, 1C arom.), 105.67 (t, *J_{PC}* = 8 Hz, 2C arom), 27.68 (t, *J_{PC}* = 4 Hz, 4C -C-), 22.69 (s, 12C -CH₃); **RMN-³¹P** (121.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 186.46 (s, 2P); **Masas (FAB⁺)**: calculado para [PdCl(C₆H₃-1,3-(OP^tBu₂)₂)] m/z 541.38 (**3b**), encontrado [M⁺-1] 540 m/z; **Análisis elemental**: calculado para [PdCl(C₆H₃-1,3-(OP^tBu₂)₂)] C (48.81 %), H (7.63 %), obtenido experimentalmente: C (49.175 %), H (7.155 %); **IR**: 3052, 2963, 2866, 2000-1600, 1472, 1424, 1394, 812, 772, 730 y 703 cm⁻¹.

5.5.4. SÍNTESIS DE [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)] (**4b**)



Esquema 8. Síntesis de [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)] (**4b**).

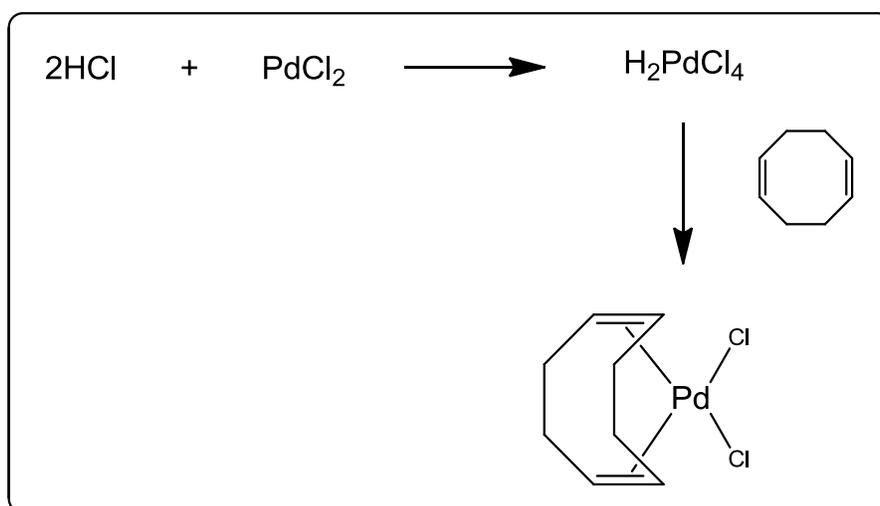
En un matraz Schlenk se colocaron 0.5 g (1.05 mmol) de **4a** y 186.2 mg (1.04 mmol) de PdCl₂, se adicionaron vía cánula 25 mL de tolueno seco y se dejó la reacción bajo atmósfera de nitrógeno por 16 h con agitación. Transcurrido el tiempo de reacción el disolvente se evaporó con vacío y el crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna con sílica gel, utilizando como eluyente una mezcla de hexano:AcOEt 80:20. Se evaporó el disolvente y se recrystalizó en EtOH:CH₂Cl₂ 50:50. **4b** Sólido cristalino blanco estable al aire. **P_f**: >250 °C; **Rendimiento**: 323.3 mg (50 %); **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.69 (d, 1H



core del fosfinito); 7.18 (t, 2H core del fosfinito); 7.42 (d, 8H arom.); 7.90 (t, 8H arom); 7.91 (t, 8H arom); **RMN-¹³C** 100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 164.74 (t, J_{PC} = 8 Hz, 2C arom., core del fosfinito); 133.50 (t, J_{PC} = 8 Hz, 1C arom., core del fosfinito); 132.21 (s, 4C arom.); 131.86 (t, J_{PC} = 8 Hz, 8C arom); 129.15 (t, J_{PC} = 4 Hz, 12 C arom) 107.50 (t, J_{PC} = 8 Hz, 2C core del fosfinito); **RMN-³¹P** (121.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 143.71 (s, 2P); **Masas (FAB⁺)**: calculado para [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)] m/z 621.34 (**4b**), encontrado [M⁺-1] 620 m/z; **Análisis elemental**: calculado para [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)] C (57.99 %), H (4.06 %), obtenido experimentalmente: C (58.105 %), H (3.360 %); **IR**: 3052, 2000-1600 y 845-684 cm⁻¹.

5.6. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES METÁLICOS DE Pd(II)

5.6.1. SÍNTESIS DE [PdCl₂(COD)]⁶⁵



Esquema 9. Síntesis de [PdCl₂(COD)].

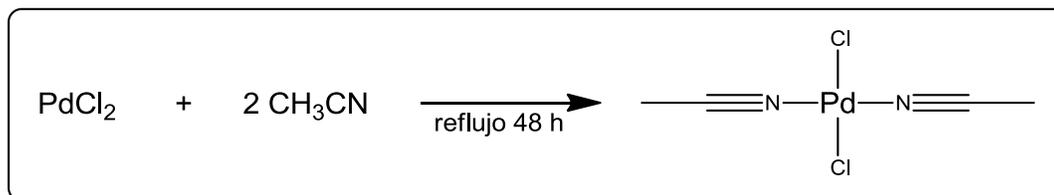
Se pesó 1.0 g (5.64 mmol) de PdCl₂ y se disolvió en 2.5 mL de HCl concentrado con calentamiento (40 °C aproximadamente) y agitación. Una vez disuelto todo el PdCl₂ se diluyó con 75 mL de EtOH absoluto y se filtró por gravedad lavando con EtOH el papel filtro. Al filtrado se le adicionaron 1.5 mL (12.06 mmol) de 1,5-ciclooctadieno lentamente y con agitación. Se comenzó a formar un precipitado

⁶⁵ Drew, D.; Doyle, J. R. Cyclic Diolefin Complexes of Platinum and Palladium: Palladium Compounds-B. Dichloro(η⁴-1,5-Cyclooctadiene)-Palladium(II). *Inorg.Synth.* **1990**, 28, 348-349.



amarillo. Una vez que se adicionó todo el 1,5-ciclooctadieno se dejó en agitación a temperatura ambiente por 30 minutos, finalmente se filtró el sólido al vacío y se lavó con 10 mL de EtOH frío (3 veces), finalmente se secó con vacío. **[PdCl₂(COD)]**: Sólido amarillo que puede ser recristalizado con CH₂Cl₂ o acetona. **P_f**: 190 °C (se descompone); **Rendimiento**: 1.56 g (88.88 %) **IR**: 3029, 2988, 2941, 2882, 1522, 1478, 1342, 1311, 1247, 1011, 994, 865, 822, 791, 765, 680, 559 y 453 cm⁻¹.

5.6.2. SÍNTESIS DE [PdCl₂(CH₃CN)₂]

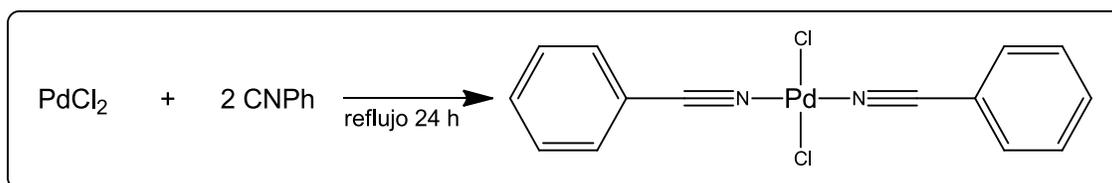


Esquema 10. Síntesis de [PdCl₂(CH₃CN)₂].

En un matraz de bola se colocó 1 g (5.64 mmol) de PdCl₂ y se le agregaron 100 mL de CH₃CN (1.9 mol) se puso a reflujo la mezcla de reacción por 48 h. Se observó un cambio de coloración durante el periodo de reacción de café oscuro a un rojo ladrillo translúcido. Transcurridas las 48 h se concentró la solución en el rotavapor y comenzó a precipitar un sólido anaranjado, antes de que se terminará de evaporar el disolvente se filtró al vacío el sólido haciendo lavados con hexano frío. **[PdCl₂(CH₃CN)₂]**: Sólido anaranjado que puede ser recristalizado en CH₂Cl₂. **P_f**: 160 °C (se descompone); **Rendimiento**: 1.342 g (91.92 %) **IR**: 3293, 2980, 2922, 2333, 2303, 1408, 1352 y 409.32 cm⁻¹.



5.6.3. SÍNTESIS DE $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ ⁶⁶



Esquema 11. Síntesis de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$.

En un matraz de bola se colocó 0.5 g (2.82 mmol) de PdCl_2 y se le agregaron 30 mL de CNPh (0.3 mol) se puso a reflujo la mezcla de reacción por 24 h. Se observó un cambio de coloración durante el periodo de reacción de café oscuro a un rojo ladrillo traslúcido. Transcurridas las 24 h se filtró en caliente la mezcla de reacción y al filtrado se le agregó hexano frío, inmediatamente comenzó a precipitar un sólido amarillo-naranja, el cual fue filtrado al vacío realizando lavados con hexano frío. Finalmente se secó con vacío. **$[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$** : Sólido amarillo-naranja que puede ser recristalizado en hexano: CH_2Cl_2 50:50. **P_f**: 128 °C **Rendimiento**: 0.952 g (88.01 %) **IR**: 3050, 2286, 1600-2000, 759, 682 y 547.52 cm^{-1} .

5.7. SÍNTESIS DE NPS DE PALADIO⁶⁷

5.7.1. POR REDUCCIÓN CON CITRATO DE SODIO

Se pesaron 0.24 g (1 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ los cuales fueron disueltos y aforados con DMF en un matraz volumétrico de 10 mL, posteriormente se pasó a un vaso de precipitados de 50 mL y se adicionaron lentamente 2.1627 g (10 mmol) de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bajo agitación constante, una vez terminado de agregar todo el $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se dejó la disolución a temperatura ambiente por 40 minutos bajo agitación constante, se observó un ligero cambio en la coloración de la disolución, pasando de un café más oscuro a uno más claro. Se tomó una

⁶⁶ Anderson, G. K.; Lin, M. Bis(Benzonitrile)Dichloro Complexes of Palladium and Platinum: A. Bis(Benzonitrile)Dichloropalladium. *Inorg.Synth.* **1990**, *28*, 61-62.

⁶⁷ Rendón Lara, S. K. Síntesis de Nanopartículas de Paladio un Estudio en Diferentes Disolventes. (Tesis de licenciatura), **2006**, Facultad de Química-UNAM.



muestra para microscopía electrónica de transmisión (TEM) para comprobar la presencia de NPs de Pd(0).

5.7.2. POR REDUCCIÓN CON NaBH₄

Se pesaron 0.24 g (1 mmol) de [PdCl₂(CH₃CN)₂] los cuales fueron disueltos y aforados con DMF en un matraz volumétrico de 10 mL, posteriormente se pasó a un vaso de precipitados de 25 mL y se adicionaron lentamente 0.38 g (10 mmol) de NaBH₄ bajo agitación constante, se dejó la disolución a temperatura ambiente por 40 minutos con agitación, se observó inmediatamente la formación de una disolución negra. Se tomó una muestra para microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la comprobar la presencia de NPs de Pd(0).

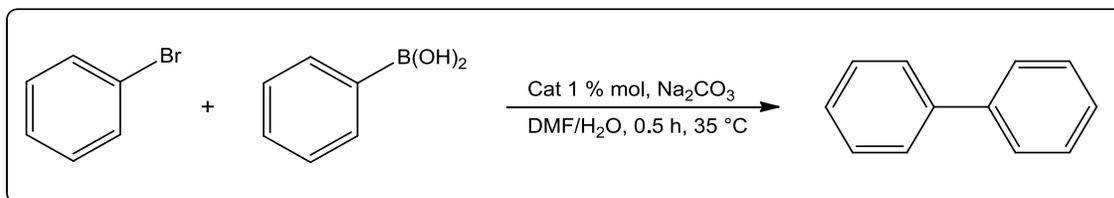
5.8. CATÁLISIS

Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando:

- Sólo NPs de Pd (0).
- Sólo el sistema [PdCl₂(CH₃CN)₂]/cit.
- Utilizando cada uno de los compuestos sintetizados en este proyecto (**1b**, **2b**, **3b** y **4b**).
- Compositos NPs de Pd(0)-Ligante (**NPs Pd(0)-3a**, **NPs Pd(0)-4a**).
- Sistema [PdCl₂(CH₃CN)₂]/cit-Ligante (**1a-4a**)
- Sólo los ligantes (**1a**, **2a**, **3a** y **4a**).

A continuación se describen las condiciones de reacción de las pruebas catalíticas.

La reacción utilizada para las pruebas catalíticas corresponde a una reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, la cual se presenta a continuación.



Esquema 12. Síntesis de 1,1'-bifenilo a través de una reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura.

En un tubo de reacción, se colocaron 0.2163 g (2 mmol) de Na₂CO₃, 0.1925 g (1.5 mmol) de ácido aril borónico, 110 μL (1 mmol) de bromo benceno y la cantidad correspondiente en 1 % mol del catalizador. Se adicionaron 5 mL de una mezcla de DMF:H₂O 50:50. Se dejó la reacción bajo agitación por un período de 30 minutos (0.5 h) en un baño de silicón a 35 °C. Transcurrido el tiempo se quitó el tubo de reacción del baño y se metieron al congelador para detener la reacción.

Las muestras fueron purificadas con una mini columna de celita, haciendo pasar la mezcla de reacción y adicionando posteriormente 2 mL de acetona grado HPLC la disolución colectada se aforó a 10 mL y se centrifugó a 5000 rpm por un período de 10 min, de la disolución resultante se tomó 1 mL y se aforó a 10 para finalmente tomar una alícuota de 1 mL y llevarla a 2 mL; antes de llevar a aforo el matraz volumétrico de 2 mL, se adicionaron 100 μL de alcohol bencílico 0.2 M, como estándar interno. Cada uno de los aforos así como la disolución de alcohol bencílico se realizó adicionando acetona grado HPLC.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se mencionarán y analizarán cada uno de los resultados obtenidos en este trabajo, desde la síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP con fórmula general $C_6H_4-1,3-(OPR_2)_2$ ($R = C_2H_5$ **1a**, C_3H_7 **2a**, C_4H_9 **3a** y C_6H_5 **4a**), la síntesis de sus respectivos compuestos de paladio (II) $[PdCl(C_6H_3-1,3-(OPR_2)_2)]$ ($R = C_2H_5$ **1b**, C_3H_7 **2b**, C_4H_9 **3b** y C_6H_5 **4b**), así como los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas realizadas con éstos compuestos, las NPs de Pd(0), el sistema $[PdCl_2(CH_3CN)_2]/cit$, los sistemas composito NPs Pd(0)-Ligante tipo pinza POCOP (**3a-4a**) y el sistema $[PdCl_2(CH_3CN)_2]/cit$ -Ligante tipo pinza POCOP (**1a-4a**).

6.1. SÍNTESIS DE LIGANTES TIPO PINZA POCOP

La síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP se llevó a cabo mediante una reacción de desprotonación de resorcinol con una base orgánica **Tabla 1**, y la adición de la clorofosfina correspondiente para cada uno de los ligantes como se muestra en la **Figura 31**. La reacción se favorece en presencia de un disolvente

polar aprótico, en este caso THF. La base utilizada es una mezcla de Et_3N /DMAP para la síntesis de los ligantes **1a** y **4a**, o NaH para la síntesis del ligante **3a**. Se intentó utilizar tolueno como disolvente para la síntesis de estos ligantes (**1a-4a**), resultando sólo un caso exitoso, la síntesis del ligante **2a**, donde sólo se utilizó Et_3N como base, los tiempos de reacción resultaron ser variados para cada uno de los ligantes, siendo el menor, el caso de la síntesis del compuesto **2a**, mientras que para las síntesis en las que se utilizó THF como disolvente se puede observar un ligero cambio en el tiempo de reacción dependiendo de los sustituyentes sobre el fósforo, es decir, mientras el sustituyente R sobre el fósforo es más voluminoso, dicho tiempo de reacción es mayor y los rendimientos de reacción son más bajos **Tabla 1.**, esto puede deberse principalmente al impedimento estérico y al efecto electrónico de los mismos, lo cual se mencionará con mayor detalle en la siguiente sección.

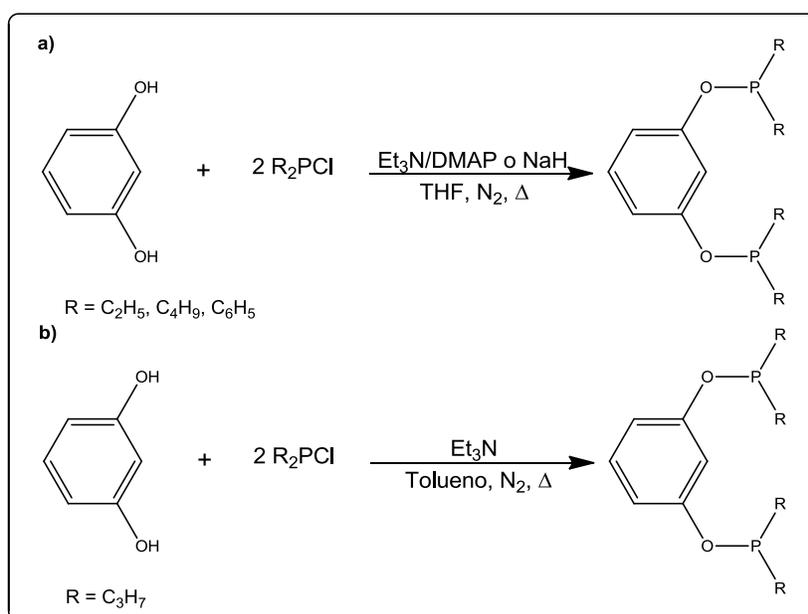


Figura 31. Esquema de síntesis de los ligantes a) **1a**, **3a** y **4a** y b) **2a**.

La adición de la clorofosfina correspondiente permite la eliminación de manera efectiva del medio de reacción de la sal formada de la desprotonación del resorcinol, lo cual es visible al momento de adicionar la clorofosfina a la reacción, ya que inmediatamente se observó la precipitación de un sólido blanco, correspondiente a la sal formada, la cual es eliminada al momento de llevar a cabo



la filtración con celita. Este método ha mostrado ser efectivo para la adición de sistemas con heteroátomos electroattractores como los fosfinitos que se han obtenido en este trabajo **Figura 32**.

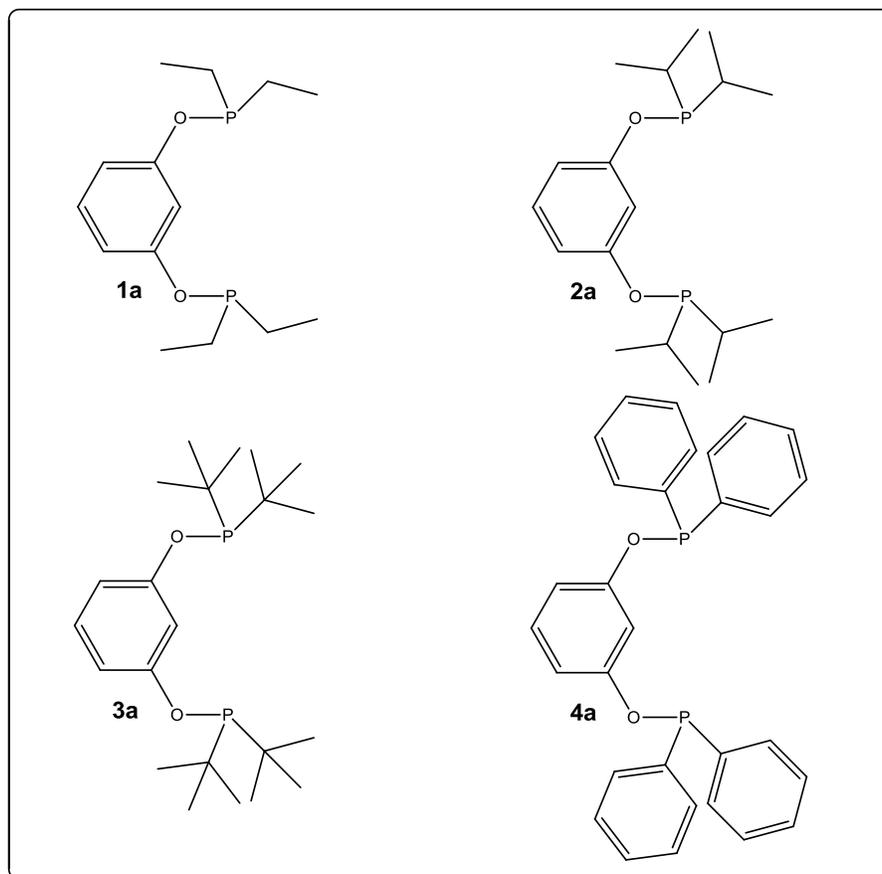


Figura 32. Ligantes sintetizados a partir de resorcinol y la clorofosfina correspondiente.

A continuación se resumen en la **Tabla 1** las condiciones de reacción utilizadas para la síntesis de cada uno de los ligantes tipo pinza POCOP.



Tabla 1. Condiciones de reacción para la síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP **1a-4a**

Ligante	Disolvente	Base	Tiempo de reacción	Temperatura (°C)	Rendimiento
1a	THF	Et ₃ N/ DMAP	12 h	65-67	97.9 %
2a	Tolueno	Et ₃ N	3 h	105-110	77.2 %
3a	THF	NaH	14 h	65-67	59.6 %
4a	THF	Et ₃ N/ DMAP	18 h	65-67	76.8 %

Los ligantes obtenidos son fácilmente oxidables en presencia de oxígeno, esto principalmente a la facilidad que presenta el fósforo de enlazarse al oxígeno, en este caso, el oxígeno presente en la atmósfera. Esta oxidación se puede observar a simple vista, ya que si se deja el producto abierto a la atmósfera por un período corto de tiempo, inmediatamente la coloración se va tornando de incolora a café oscuro, indicativo de la oxidación de la fosfina, ya que el fósforo es muy reactivo frente al oxígeno, oxidándose espontáneamente al contacto con éste.

La susceptibilidad a la oxidación de los ligantes obtenidos es una de las razones por las cuales se utilizaron sin previa purificación, ya que de hacerlo se corría el riesgo de perderlo al momento de realizar una cromatografía en columna con sílica gel, además de requerir condiciones anhidras de N₂ y de disolventes secos, lo cual aumenta el costo de la síntesis de los compuestos, siendo que se busca disminuirlo.

Se observó por medio de RMN-³¹P la presencia de materia prima sin reaccionar en algunos casos, o bien el óxido correspondiente de la materia prima, los cuales no interfieren de manera notable en la síntesis de los compuestos ciclopaladados correspondientes. (ver anexo, **Espectros 1, 2-3, 4 y 5-6**)

Los ligantes **1a**, **2a** y **3a** se obtuvieron como aceites incoloros, mientras que el ligante **4a** resultó ser un sólido blanco. La **Tabla 2** resume los resultados de la síntesis. Los ligantes se obtuvieron con rendimientos relativos aceptables, aunque no se pueden comparar ya que el tiempo así como las condiciones de reacción no fueron las mismas para ningún caso.

**Tabla 2.** Resultados de la síntesis de los ligantes **1a-4a**.

Ligante		Estado físico
C ₆ H ₄ -1,3-(OPEt ₂) ₂	1a	Aceite incoloro
C ₆ H ₄ -1,3-(OPiPr ₂) ₂	2a	Aceite incoloro
C ₆ H ₄ -1,3-(OP ^t But ₂) ₂	3a	Aceite incoloro
C ₆ H ₄ -1,3-(OPPh ₂) ₂	4a	Sólido blanco

En experimentos anteriores, los cuales no se anexan a este trabajo, se intentó llevar a cabo la síntesis de todos los ligantes bajo las mismas condiciones que el ligante **2a**, ya que el proyecto partió de este compuesto previamente publicado por Jensen y *et. al.* en el 2000^{20a}, donde la obtención del ligante tipo pinza POCOP se realizó a temperatura ambiente en un periodo de 24 h, utilizando DMAP como base y THF como disolvente, sin embargo, utilizando estas condiciones, el rendimiento obtenido es muy bajo, por lo que se optó por modificar las condiciones de reacción de acuerdo con otra síntesis publicada por Schnetmann y *et. al.*^{64a} en la que se utiliza como base Et₃N y tolueno seco como disolvente por un periodo de 3 h a temperatura ambiente, sin embargo, nuevamente se obtuvo un rendimiento bajo, así que se decidió utilizar la misma base y disolvente, con la consideración de que la Et₃N es una base más fuerte (pKa 10.7) comparada con la DMAP (pKa 9.2), lo cual si bien no es una diferencia notable se espera que la desprotonación del resorcinol con Et₃N se lleve a cabo de manera más efectiva comparada a la desprotonación por DMAP y, aunado al incremento de la temperatura de reacción, aproximadamente a 105-110 °C (reflujo), el aumento en la cinética de la reacción fue considerable, lo que condujo a un incremento en el rendimiento de reacción, comparado con los dos métodos sintéticos probados originalmente.

Una vez que se encontraron las condiciones de reacción que proporcionaron un mejor rendimiento, se intentó llevar a cabo la síntesis de los ligantes **1a**, **3a** y **4a** de la misma manera, sin embargo, en ninguno de los casos se obtuvo el producto con rendimientos mayores al 10 % (ligantes **1a** y **4a**) y, en el caso del ligante **3a** no se logró obtener, ni en bajos rendimientos, por esta ruta sintética. Por lo que nuevamente se modificaron las condiciones de reacción,

basados en reportes previos.^{10a y 64} Es importante mencionar que si bien se tomaron referencias para la síntesis de estos compuestos, los resultados informados no fueron reproducibles con buenos rendimientos, pero permitieron basarnos en sus condiciones para poder llegar a mejores rendimientos para la obtención de estos ligantes.

6.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE Pd(II) CON LIGANTES TIPO PINZA POCOP

6.2.1. SÍNTESIS

La síntesis de los compuestos metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP se efectuó a través del método de ciclometalación directa por activación del enlace C-H del anillo aromático central del ligante tipo pinza POCOP, utilizando tres compuestos de paladio(II) como precursores; $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ para los compuestos **1b** y **2b**, $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ para el compuesto **3b** y finalmente PdCl_2 para el compuesto **4b**, **Figura 33**.

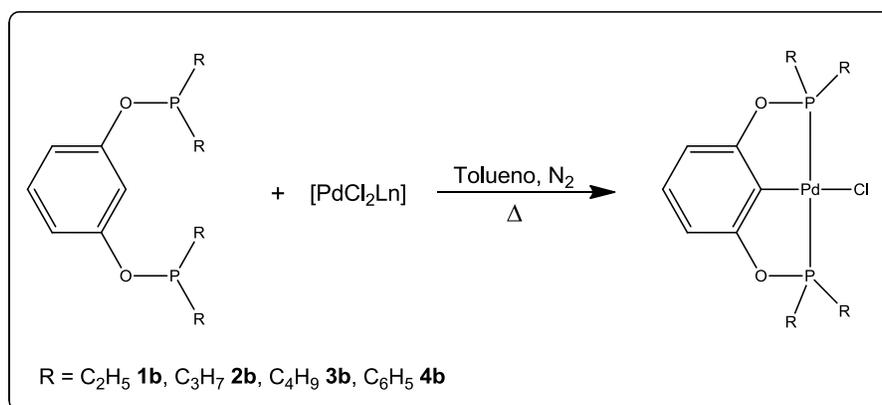


Figura 33. Esquema general de síntesis de compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza por ciclometalación directa.

A continuación en la **Tabla 3** se muestran las condiciones de reacción para las reacciones de metalación de cada uno de los ligantes.



Tabla 3. Condiciones de reacción para la síntesis de los compuestos metálicos [PdCl(POCOP)] **1b-4b**.

Compuesto [PdCl(POCOP)]	Disolvente	Precursor de Pd(II)	Tiempo de reacción	Temperatura (°C)	Rendimiento
1b	Tolueno	[PdCl ₂ (COD)]	24 h	105-110	88.4 %
2b	Tolueno	[PdCl ₂ (COD)]	5 h	105-110	83.5 %
3b	Tolueno	[PdCl ₂ (C ₆ H ₅ CN) ₂]	16 h	105-110	21.3 %
4b	Tolueno	PdCl ₂	18 h	105-110	50 %

La reacción se llevó a cabo en todos los casos en tolueno seco dejándola con agitación y temperatura a reflujo (105-110 °C aproximadamente) por diferentes periodos de tiempo, inicialmente cada uno de los compuestos de paladio no son solubles en tolueno a temperatura ambiente, pero se logra aumentar su solubilidad al tener el sistema a reflujo, el avance de la reacción en cada uno de los casos puede observarse a simple vista ya que inicialmente las reacciones que involucran [PdCl₂(COD)] (**1b** y **2b**) son disoluciones amarillas y gradualmente se va perdiendo el color mientras se va consumiendo en la reacción el precursor metálico, hasta tener una disolución casi incolora. La reacción para la síntesis del compuesto **3b** que involucra al compuesto [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] es inicialmente una disolución anaranjada, una vez que se ha consumido el precursor metálico la disolución es de un color anaranjado pálido, casi incolora, mientras que con PdCl₂ (compuesto **4b**) la disolución inicial es de color café oscuro observándose un cambio gradual hasta un café pálido, se observó además la aparición de un precipitado negro, probablemente óxido de paladio, lo cual disminuye notablemente el rendimiento de la reacción, lo que nos habla de la probable oxidación de este a partir de la sal metálica de PdCl₂ limitando la cantidad de Pd(II) que puede coordinarse al ligante.

Para la reacción de metalación de los ligantes **1a-4a** se propuso el empleo del compuesto [PdCl₂(COD)] como un buen precursor de paladio debido a la labilidad que presenta, siendo fácil que los grupos fosfinito presentes en los ligantes **1a-4a** pudieran sustituir fácilmente al COD de la esfera de coordinación del Pd(II), sin embargo esto no resultó en todos los casos, teniéndose que buscar



otras alternativas para llevar a cabo la metalación, se utilizó también $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ pero no se logró obtener el compuesto metalado para ningún caso.

Para el caso del ligante **4a** se adicionó la sal comercial de PdCl_2 y se observó que se logró llevar a cabo la reacción de metalación de manera exitosa, esta sal, normalmente se encuentra como polímero, lo cual dificulta que el átomo de Pd se pueda coordinar a algún ligante de manera fácil, ya que se requiere efectuar la ruptura del polímero en un principio, lo que dependerá del poder coordinante del ligante en cuestión y si bien los fosfinitos con sustituyentes arilo son buenos aceptores π , dicho sustituyente, imposibilitaría que esto suceda de manera fácil, debido a que estarían quitando densidad electrónica a los átomos de fósforo, lo cual influye en la capacidad de estos como donadores σ y por tanto sería más difícil que se pudieran coordinar al metal, sin embargo, una vez mencionado lo anterior, podría atribuirse al impedimento estérico que generan estos fenilos la incapacidad del ligante para coordinarse al átomo de Pd(II) que provenga de especies más voluminosas como el caso de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ o $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$, lo cual sólo deja la posibilidad de que especies pequeñas puedan interactuar con el ligante y por consiguiente llevar a cabo la coordinación del átomo de Pd(II) con el ligante, a pesar del impedimento electrónico que ya se ha mencionado.

Los ligantes con sustituyentes R alquílicos fueron fácilmente metalados por precursores como $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ o $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ los cuales no funcionaron cuando R es fenilo, como ya se ha mencionado, ahora bien, si se compara un sustituyente alquílico con el fenilo, generalmente, el impedimento estérico generado por estos es menor, lo cual permite que el ligante interactúe con moléculas más voluminosas como el caso de los precursores de Pd(II) antes mencionados. En cuanto a cuestiones electrónicas, los grupos alquílicos son capaces de donar densidad electrónica por inducción a través de los enlaces de éstos hacia el fósforo, aumentando su carácter de donador σ , lo cual ayuda a que



sea capaz de desplazar al COD en un caso y al benzonitrilo en el otro y, por consiguiente, a la metalación del ligante.

En la **Figura 35** se muestran las estructuras de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP sintetizados y, la **Tabla 4** se resumen algunas de sus propiedades.

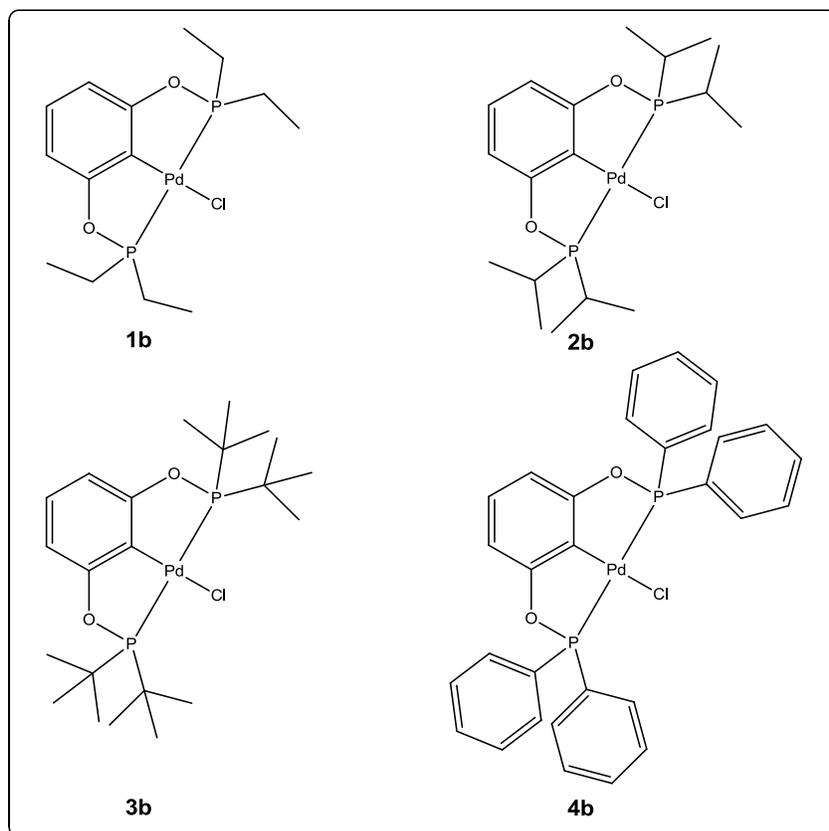


Figura 35. Compuestos POCOP-Pd-Cl sintetizados.



Tabla 4. Resultados de la síntesis de los compuestos metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP **1b-4b**.

Compuesto de Pd(II) con ligante pinza POCOP	Estado físico	Punto de fusión
[PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OPe _t) ₂) ₂] 1b	Sólido blanco, cristalino	80 °C
[PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OPiPr) ₂) ₂] 2b	Sólido blanco, cristalino	165 °C
[PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OP ^t But) ₂) ₂] 3b	Sólido blanco, cristalino	> 250 °C
[PdCl(C ₆ H ₃ -1,3-(OPPh) ₂) ₂] 4b	Sólido blanco, cristalino	> 250 °C

Para el mecanismo de ciclometalación de ligantes tipo pinza POCOP **Figura 35**, se propone como primer paso la coordinación de uno de los grupos donadores del ligante al metal (i). Una vez que se tiene la primera coordinación de uno de los grupos donadores del ligante, existen dos posibles rutas, una de ellas es la coordinación del metal a otra molécula de ligante (ii), lo que llevaría a la obtención de especies polinucleares o bien la coordinación del metal con el segundo átomo donador del ligante tipo pinza (iii) para dar el compuesto organometálico. Escriche y colaboradores⁶⁸ plantean que si las condiciones de reacción son suaves, temperatura ambiente y un disolvente polar poco coordinante se favorecerá la formación de especies polinucleares, pero bajo las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones de metalación de los ligantes sintetizados en este trabajo, se espera que todos o la mayoría de los ligantes siga la ruta de la segunda coordinación al otro grupo donador del mismo ligante, sin la obtención de especies polinucleares.

Una vez que se tiene al metal coordinado a ambos grupos donadores del ligante, el paladio se encuentra acomodado en el espacio de manera adecuada para llevar a cabo la activación del enlace C-H (iv) del anillo aromático central del

⁶⁸ Lucena, N.; Casabó, J.; Escriche, L.; Sánchez-Castelló, G.; Teixidor, F.; Kivekäs, R.; Sillanpää, R. Synthesis and Characterization of Cyclopalladated and Non-Cyclopalladated Complexes of Ligands Containing the 1,3-Bis(Thiomethyl)Benzene Unit. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3009-3018.

ligante de manera intramolecular a través de una interacción agóstica y producir el compuesto de Pd(II) con el ligante tipo pinza POCOP, tras la liberación de HCl.

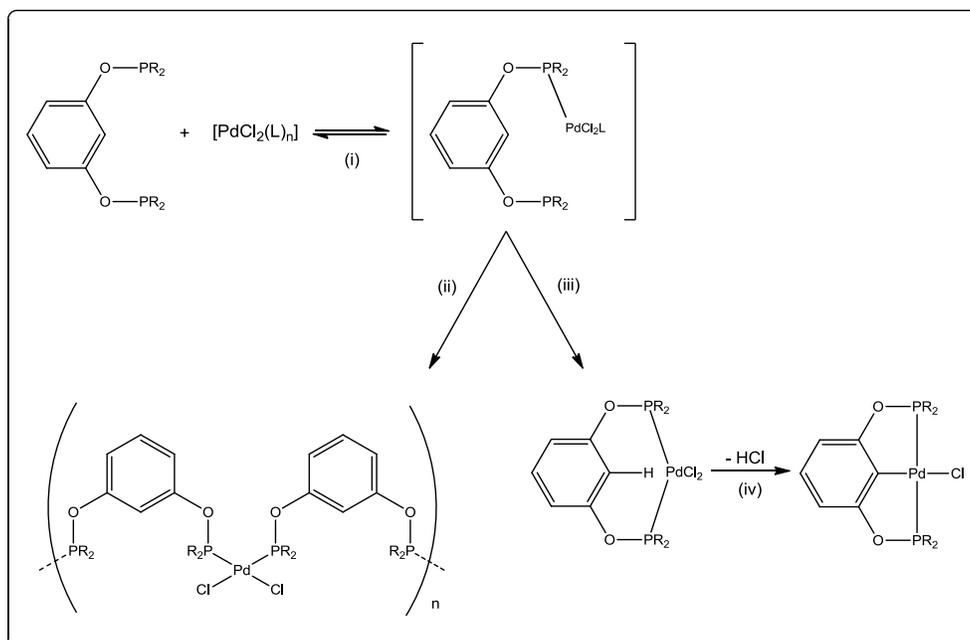


Figura 35. Mecanismo propuesto para la síntesis de compuestos metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP.

Debido a que los enlaces metal-areno son energéticamente más fuertes que sus análogos metal-alquilo, la adición oxidativa es termodinámicamente más favorable para enlaces C-H de anillos aromáticos que para la adición de alquenos. Por otro lado, la activación del enlace C-H es favorable si el compuesto metálico se encuentra coordinativamente insaturado, el compuesto metálico no presenta impedimento estérico y el metal presenta un orbital molecular ocupado capaz de interactuar con el orbital σ^* del enlace C-H aromático.⁶⁹

⁶⁹ Crabtree, R. H. The Organometallic Chemistry of Alkanes. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245-269.

6.2.2. CARACTERIZACIÓN POR RMN-³¹P

De acuerdo a los espectros de RMN-³¹P de los compuestos de Pd(II) sintetizados, **Figura 36**, en los que no se observa ninguna otra señal, se puede descartar la presencia de materia prima, como la clorofosfina, el óxido de la misma, la presencia de ligante **1a-4a** y/o su óxido. Por otro lado, al comparar los espectros de RMN-³¹P con el respectivo ligante, se obtiene un desplazamiento hacia campo bajo en todos los casos, lo cual se atribuye a la coordinación del ligante al metal a través de los átomos de fósforo, así como a la formación de los dos metalociclos.

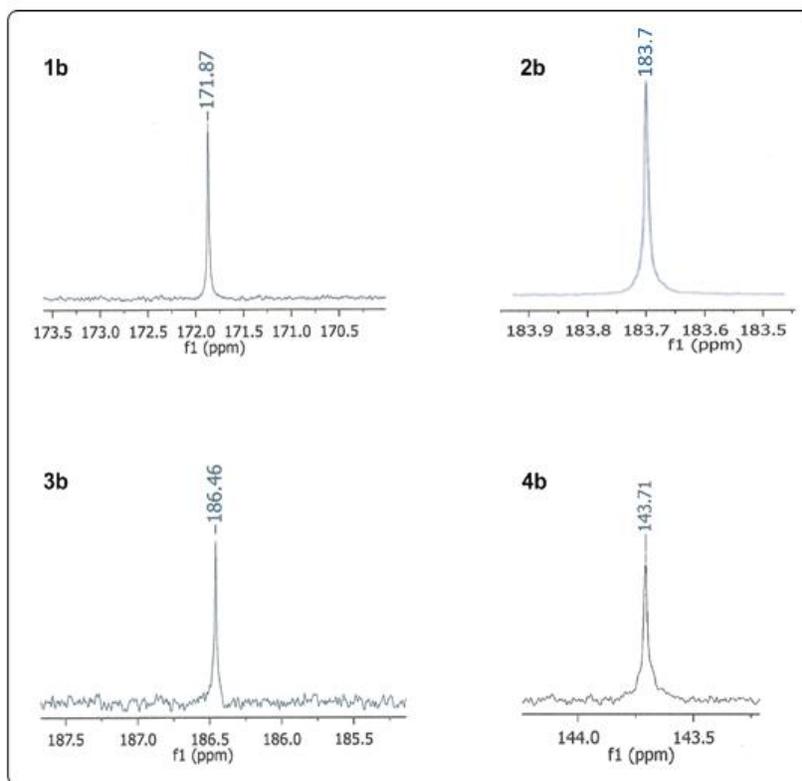


Figura 36. Única señal observada en los espectros de RMN-³¹P de cada uno de los compuestos [PdCl(POCOP)] sintetizados.

En todos los casos se observó un desplazamiento hacia campo bajo de los núcleos de fósforo del ligante tipo pinza POCOP, una vez que se coordina al átomo de paladio, con una diferencia en desplazamiento mayor a 30 ppm respecto al desplazamiento encontrado en los ligantes libres. En la **Tabla 5** se muestran los desplazamientos encontrados en RMN-³¹P para los ligantes sin coordinar y una vez que han sido coordinados al átomo de Pd(II).



Tabla 5. Desplazamientos de los ligantes POCOP y los compuestos [PdCl(POCOP)] en RMN-³¹P.

Compuesto	RMN- ³¹ P δ (ppm)	Diferencia (ppm)
1a	140.05	
1b	171.87	31.82
2a	148.85	
2b	183.70	34.85
3a	154.88	
3b	186.56	31.68
4a	110.80	
4b	143.71	32.91

6.2.3. CARACTERIZACIÓN POR RMN-¹³C

Se obtuvieron los espectros de RMN-¹³C para cada uno de los compuestos de Pd(II) sintetizados **1b-4b** (ver anexo, **Espectros 8, 13-14, 19 y 24-25**), en la **Tabla 6** se resumen las principales señales observadas; la numeración para cada caso se asignó de manera arbitraria.

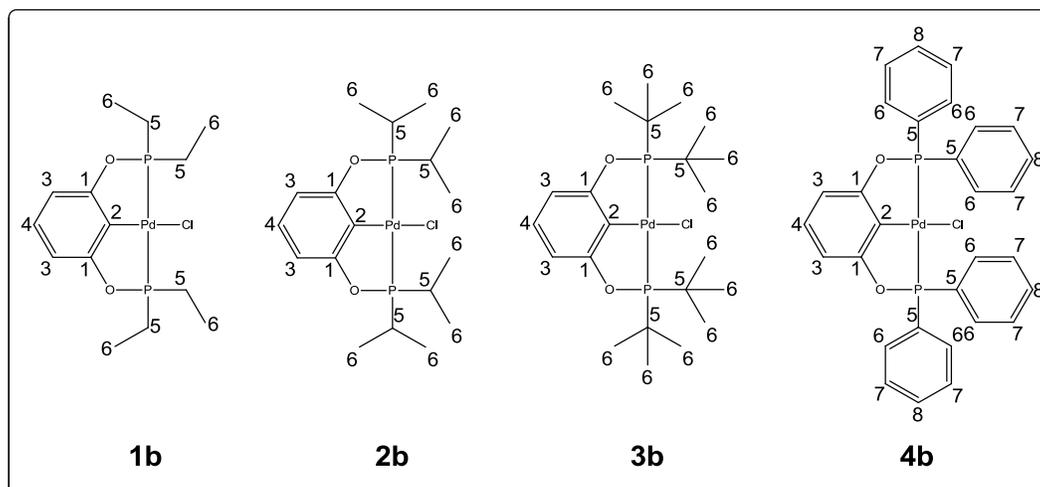


Figura 37. Asignación numérica para el espectro de RMN-¹³C de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP.



Tabla 6. Asignación de señales en RMN-¹³C para los compuestos POCOP-Pd-Cl.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	Núcleo	¹³ C δ (ppm)	J _{PC} (Hz)
1b	1	165.53	7
	2	---	---
	3	106.31	7
	4	128.39	---
	5	24.01	13
	6	7.64	---
2b	1	166.30	---
	2	---	---
	3	105.94	7
	4	128.02	---
	5	28.80	12
	6	17.29	4
3b		16.71	---
	1	---	---
	2	110.01	---
	3	105.67	8
	4	127.57	---
	5	27.68	4
4b	6	22.69	---
		14.12	---
	1	164.74	8
	2	---	---
	3	107.50	8
	4	132.21	---
	5	133.50	8
	6	131.86	8
7	129.15	8	
8	129.15	---	

En general los desplazamientos, respecto al anillo aromático central, son similares de un compuesto a otro, por ejemplo, todos los compuestos a excepción del compuesto **3b** muestran una señal entre 160-170 ppm, la cual corresponde a un núcleo de un carbono base de oxígeno, es decir, a los carbonos que se encuentran enlazados al átomo de oxígeno (C1). La ausencia de la señal en el compuesto **3b** podría atribuirse a la velocidad a la cual estos núcleos de carbono se relajan una vez que han sido excitados, lo que hace difícil su detección, lo mismo sucede con el núcleo de carbono del enlace C-Pd (**2**). Las señales



correspondientes a los núcleos 3 y 4 (ver **Figura 37**) se presentan en un intervalo de desplazamientos similares, 105-107 y 127-134 ppm respectivamente.

Se simuló el espectro de RMN-¹³C utilizando el programa ChemDraw[®] de cada uno de los compuestos sintetizados con el propósito de observar a qué desplazamiento se encontraría el carbono que participa directamente en el enlace C-Pd de los compuestos teniendo en todos los casos valores entre 103-105 ppm aproximadamente, sin embargo, dentro del mismo espectro simulado el programa hace la aclaración de que dicho desplazamiento es una mala aproximación al desplazamiento esperado experimentalmente, dificultando así la asignación de dicha señal. Incluso en algunos casos (compuestos **1b**, **2b** y **4b**) fue imposible asignar una señal para el C del enlace C-Pd ya que no se observa en ninguno de los tres espectros (ver anexo **Espectros 8, 13-14 y 24-25**) una señal adicional entre 100 y 115 ppm diferente a la asignada para los carbonos numerados con el número 3 (ver **Figura 37**).

Las señales correspondientes a los sustituyentes R de cada uno de los compuestos obtenidos difieren un poco entre sí, sin embargo, para el caso de los compuestos **1b-3b** dichas señales aparecen en la zona de núcleos de carbono alifáticos, ya que para el caso de los núcleos de carbono enlazados a los átomos de fósforo de la molécula, así como los grupos metilo los desplazamientos observados se encuentran en un intervalo de 24-28 ppm y 7-22 ppm respectivamente; para el caso del espectro del compuesto **1b** los desplazamientos correspondientes a dichos núcleos de carbono son los que se encuentran a un menor desplazamiento, es decir, más hacia campo alto, mientras que en el compuesto con más grupos metilos (compuesto **3b**) dichos desplazamientos se observan a campo bajo, esto se atribuye al entorno electrónico en el cual se encuentran dichos núcleos.

A diferencia de los compuestos con sustituyentes alifáticos **1b-3b**, el compuesto **4b**, el cual presenta grupos fenilo sobre el átomo de fósforo, no presenta señales que se hayan asignado por debajo de las 60 ppm, la cual corresponde a la zona de los núcleos de carbonos alifáticos. Las señales



importantes para el espectro del compuesto **4b** se observan por arriba de las 100 ppm, al tratarse de carbonos aromáticos.

La asignación de señales para cada uno de los espectros de RMN-¹³C resultó un poco complicada, principalmente porque a pesar de lo que se esperaría, tomando en cuenta la simetría de la molécula, los núcleos de C no son del todo equivalentes debido a su ubicación espacial que adopta cada uno de ellos dentro de la estructura de molécula la cual difiere de un sustituyente R a otro dentro del mismo compuesto, haciendo que sus entornos electrónicos sean diferentes, lo cual tiene como consecuencia diferentes tipos de acoplamientos entre los mismos núcleos de C o bien entre los átomos vecinos como lo son el P y el Pd.

De acuerdo a la posición *trans* de los átomos de fósforo dentro de los compuestos organometálicos, las multiplicidades observadas presentan cambios, debido al acoplamiento virtual que podría estarse dando con el sistema P-Pd-P, lo cual implica que cada uno de los núcleos de C de los sustituyentes se encuentra acoplado al fósforo al cual se encuentra enlazado y al fósforo *trans* dando lugar a multiplicidades diferentes a las esperadas. Se sabe que este efecto aparece cuando el acoplamiento entre dos núcleos de fósforo equivalentes es muy grande, como lo es el caso de este tipo de compuestos al encontrarse en posición *trans*.

6.2.4. CARACTERIZACIÓN POR RMN-¹H

Las señales obtenidas en los espectros de RMN-¹H de los compuestos de Pd(II) **1b-4b** se resumen en la **Tabla 7**. La numeración se realizó de manera arbitraria, de igual manera se omitieron los átomos de hidrógeno para mayor claridad, de tal manera que el número sobre los átomos de C corresponde a los átomos de H que se encuentran sobre dichos átomos de carbono.

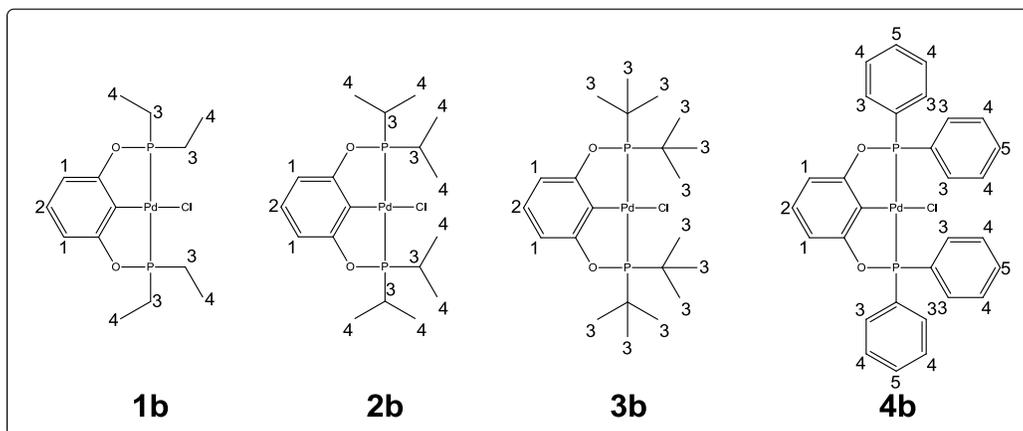


Figura 38. Asignación numérica para el espectro de RMN-¹H de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP.

Tabla 7. Asignación de señales en RMN-¹H para los compuestos POCOP-Pd-Cl.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	Núcleo	¹ H δ (ppm)	J _{HH} (Hz)	Multiplicidad
1b	1	6.56-6.54	8	d
	2	6.99	8	t
	3	2.22-1.28	8	dc
	4	0.88	8	t
2b	1	6.48-6.39	8	d
	2	6.89	8	t
	3	2.39	---	m
	4	1.31-1.18	---	4 d
3b	1	6.55-6.53	8	d
	2	6.95	8	t
	3	1.43	8	t
		1.25	---	s
4b	1	6.69	8	d
	2	7.01	8	t
	3	7.91-7.90	---	d
	4	7.42	---	m
	5	7.42	---	m

Se observa que las señales correspondientes a los núcleos de hidrógeno numerados con el 1 y el 2 (ver **Figura 38**) en todos los compuestos se encuentran a desplazamientos similares, mismos que, oscilan entre 6.39-6.69 ppm y 6.89-7.01 ppm, respectivamente; las multiplicidades presentadas para dichas señales son de



doblete y triplete para los núcleos 1 y 2 respectivamente, lo cual es congruente con la estructura.

Los átomos de hidrógeno, correspondientes a los sustituyentes metilo (núcleos de hidrógeno numerados con el número 3 ó 4) presentes en los compuestos **1b**, **2b** y **3b** aparecen por debajo de 1.5 ppm siendo los que menor desplazamiento presentan, debido a una mayor lejanía existente con los átomos más electronegativos como el átomo de fósforo y los átomos de oxígeno presentes en la estructura del propio ligante, en comparación con los protones de los átomos de carbono enlazados a los átomos de fósforo en los compuestos **1b** y **2b** (núcleos 3) cuyos desplazamientos se encuentran entre 2.39 y 2.16 ppm, es decir, más hacia campo bajo, debido a la cercanía con los átomos de oxígeno, los cuales al ser electronegativos y al estar más cercanos a estos núcleos de hidrógeno retiran la carga eléctrica con mayor facilidad, de tal forma que, la resonancia de éstos se produce con un campo externo menos intenso, campo bajo.

En el compuesto **4b** las señales asignadas a los protones de la estructura se encuentran en la zona de los protones aromáticos, ya que, los sustituyentes R sobre los átomos de fósforo son fenilos, dichas señales aparecen entre 7.42 y 7.91 ppm.

En general la asignación de señales tanto para de RMN-¹³C como para RMN-¹H, fue complicada, lo cual se atribuye a la estructura misma del compuesto, sin embargo, permitió dar una idea de los desplazamientos de cada uno de los núcleos en cuestión, se sugiere en todos los casos realizar estudios de RMN en 2D, tales como COSY y HSQC que nos permitan relacionar cada uno de los núcleos observados y así asignar las señales observadas de manera más precisa.

6.2.5. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS EM-FAB⁺

La técnica utilizada para la obtención de los espectros de masas de cada uno los compuestos fue la de bombardeo con átomos rápidos, con detección de iones positivos, en todos los casos se observó el ión molecular como [M-1], así como el patrón isotópico del halógeno presente, es decir, del cloro en [M-1]+2 (**Figura 39**),

en la **Tabla 8** se muestran los valores de m/z encontrados en los espectros de masas de cada uno de los compuestos sintetizados.

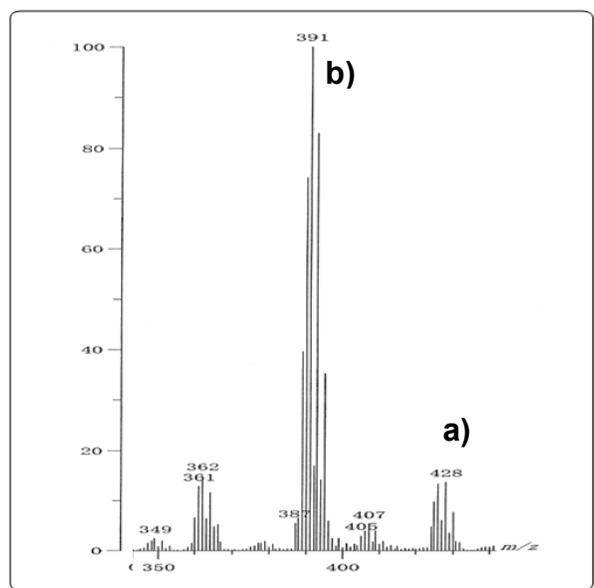


Figura 39. Fragmento del espectro de masas FAB^+ del compuesto **1b**, donde se puede observar el patrón isotópico característico para un compuesto de orgánometálico de Pd(II) **a)** $[[PdCl(1b)]-1]^+$ y **b)** $[[Pd(1b)]-1]^+$.

El pico base encontrado en los espectros de masas de los compuestos **1b**, **2b** y **3b** corresponde a la pérdida del átomo de cloro. Dicha pérdida es la primera que se tiene, después de ésta, se tiene la pérdida de los grupos R sobre el átomo del fósforo de manera parcial, es decir, de uno en uno, compuestos **1b-3b**, para el caso del compuesto **4b** no se ven dichos fragmentos de pérdidas del fenilo de uno en uno, de acuerdo a lo observado en el espectro (ver anexo, **Espectro 29**) se cree que dichos fenilos se fragmenten en lugar de salir completos, puesto que no se observan pérdidas consecutivas de $77 m/z$ a partir del ión molecular $[M-1]^+$ una vez que se ha perdido al átomo de cloro $[M-1]^+ - Cl$.



Tabla 8. Principales fragmentos del espectro de masas FAB⁺ de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	Fragmento	<i>m/z</i>	Intensidad %
1b	[M-1] ⁺	428	17
	[M-1] ⁺ - Cl	393	82
	[M-1] ⁺ - Cl	391	100
	[M-1] ⁺ - (-CH ₂ CH ₃)	362	18
	[M-1] ⁺ - 2(-CH ₂ CH ₃)	333	---
	[M-1] ⁺ - 3(-CH ₂ CH ₃)	304	---
	[M-1] ⁺ - 4(-CH ₂ CH ₃)	274	---
2b	[M-1] ⁺	484	20
	[M-1] ⁺ - Cl	449	90
	[M-1] ⁺ - Cl	447	100
	[M-1] ⁺ - [-CH(CH ₃) ₂]	406	17
	[M-1] ⁺ - 4[-CH(CH ₃) ₂]	277	8
3b	[M-1] ⁺	540	17
	[M-1] ⁺ - Cl	505	57
	[M-1] ⁺ - Cl	503	71
	[M-1] ⁺ - [-C(CH ₃) ₃]	448	19
	[M-1] ⁺ - 2[-C(CH ₃) ₃]	391	---
	[M-1] ⁺ - 3[-C(CH ₃) ₃]	334	---
	[M-1] ⁺ - 4[-C(CH ₃) ₃]	277	---
4b	[M-1] ⁺	620	1
	[M-1] ⁺ - Cl	585	5
	[M-1] ⁺ - Cl	583	7

En todos los espectros se observa un pico en 154 *m/z*, éste se atribuye a la presencia del alcohol 3-nitrobencílico utilizado como matriz en la obtención de cada uno de los espectros.

6.2.6. ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental de las muestras (compuestos **1b-4b**) se llevó a cabo por duplicado, en la **Tabla 9** se presentan los porcentajes experimentales y calculados de hidrógeno y carbono presentes en cada uno de los compuestos de Pd(II) con los ligantes tipo pinza POCOP sintetizados.



Tabla 9. Resultados del análisis elemental calculado y obtenido experimentalmente para los compuestos **1b-4b**.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	Calculado		Experimental		% Error	
	% C	% H	% C	% H	%C	%H
1b	39.18	5.87	40.24	5.40	2.71	8.01
2b	44.55	6.85	45.06	6.63	1.14	3.21
3b	48.81	7.63	49.18	7.16	0.76	6.16
4b	57.99	4.06	58.11	3.36	0.21	17.24

Como se puede observar en la tabla anterior los porcentajes obtenidos experimentalmente no difieren en más de una unidad, sin embargo, se puede observar que el % de error para el caso de hidrógeno es alto, pero comparando la cantidad de C presente respecto al H y bajo la consideración de que las curvas de calibración están hechas para cuantificación de N y S además de C e H, dichos valores de error traen consigo el error proporcionado por la misma curva de calibración, así como de la propia técnica realizada. Esta técnica complementa a las otras técnicas de análisis; nos permiten realizar un estudio más completo y más acertado sobre la estructura de cada uno de los compuestos de Pd(II) (**1b-4b**) obtenidos.

6.2.7. ESPECTROSCOPIA DE IR

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo (IR) de cada uno de los compuestos obtenidos para confirmar la presencia de los grupos funcionales presentes en cada una de las moléculas **1b-4b** así como la confirmación de la sustitución 1, 2, 3 sobre el anillo aromático central de cada uno de los compuestos. En la **Tabla 10** se resumen las principales señales observadas en los espectros de IR de cada uno de los compuestos (ver anexo, **Espectros 11, 17, 22 y 28**).



Tabla 10. Principales bandas de absorción en el IR de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	ν C-H arom.	ν_{as} C-H -CH ₃	ν_{as} C-H -CH ₂ -	ν_s C-H -CH ₃	ν_s C-H -CH ₂ -	sobretonos arom.	δ_s -CH ₃	ν C=C arom.
1b	3052	2963	2930	2898	2872	2000-1600	1378	775, 760, 730 y 693
2b	3052	2958	2928	2890	2868	2000-1600	1380	770, 735, 686 y 659
3b	3052	2963	---	2866	---	2000-1600	1395	812, 772, 730 y 703
4b	3052	---	---	---	---	2000-1600	---	800- 650

Como se puede observar, algunas de las señales de IR son comunes entre los compuestos debido a la semejanza que existe entre ellos. Puesto que todos los compuestos **1b-4b** presentan un anillo aromático central, proveniente del resorcinol, la banda de absorción debida al estiramiento del enlace C-H de los átomos presentes en el anillo es similar en todos los casos, apareciendo en 3052.59 cm^{-1} , variando en decimales de uno a otro compuesto. De acuerdo a la sustitución que presenta dicho anillo se observa en cada uno de los espectros el patrón característico de los sobretonos correspondientes a las vibraciones del enlace C-H del anillo para una trisustitución 1, 2, 3 entre 2000 y 1600 cm^{-1} , en el caso del compuesto **4b**, dichos sobretonos no se pueden observar claramente ya que en esta región se tienen también los sobretonos correspondientes a la monosustitución de los fenilos sobre el átomo de fósforo.

Siguiendo con la estructura general de los compuestos se tienen en todos los espectros 4 señales entre 820 y 650 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones



de deformación fuera del plano de los enlaces C-H y C=C del anillo aromático central (compuestos **1b-4b**) dichas señales son semejantes debido a que dicho anillo presenta una trisustitución 1, 2, 3 en todos los casos; el mismo problema de los sobretonos que se presenta para el compuesto **4b** se tiene para las señales debidas a las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H y C=C del anillo aromático central, ya que, se superponen con las señales debidas a las vibraciones de deformación fuera del plano C-H y C=C de los fenilos enlazados a los átomos de fósforo.

Para el caso de los compuestos **1b-3b** se obtienen señales de absorción comunes entre los espectros (ver anexo, **Espectros 11, 17 y 22**) debidas a los grupos $-\text{CH}_3$ presentes en las moléculas. Las vibraciones del enlace C-H debidas al estiramiento asimétrico de los grupos $-\text{CH}_3$ se observan en 2963 (**1b** y **3b**) y 2958 (**2b**) cm^{-1} , mientras que las correspondientes a las vibraciones del enlace C-H debidas al estiramiento simétrico se observan 2898 (**1b**) 2890 (**2b**) y 2866 (**3b**) cm^{-1} . En la **Tabla 10** no se incluyen las señales debidas a la deformación asimétrica de los grupos metilo, sin embargo, aparece y es importante mencionarla para los compuestos **1b, 2b** y **3b** en 1438, 1440 y 1441 cm^{-1} respectivamente; así como la señal de confirmación de los grupos $-\text{CH}_3$ presentes, debida a la deformación simétrica, la cual aparece en 1378, 1380 y 1394 para **1b, 2b** y **3b** respectivamente. Dichas señales ayudan también a diferenciar entre isopropilo y *tert*-butilo de acuerdo a la intensidad de éstas. Para el caso de isopropilo, como sustituyente R, se observan dos señales semejantes en intensidad, mientras que para el *tert*-butilo, una de ellas es más intensa que la otra, como se puede apreciar en la **Figura 40**.

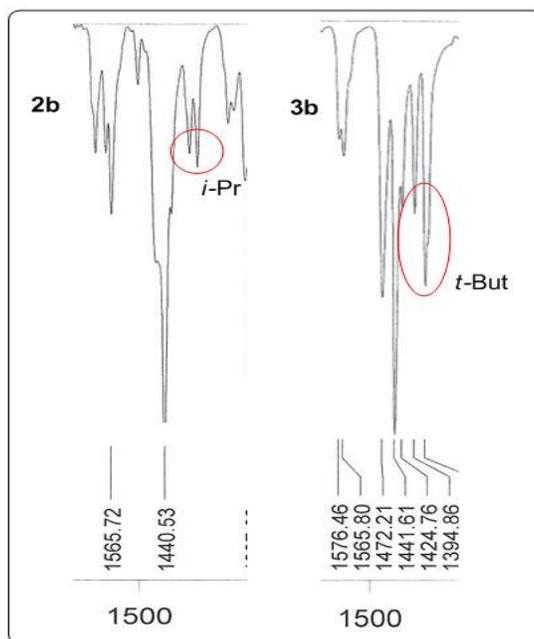


Figura 40. Señales de absorción en el IR características de los grupos $-\text{CH}_3$ debidas a la deformación simétrica. (Izquierda compuesto **2b**, derecha compuesto **3b**)

Para los compuestos **1b** y **2b** se observan señales de absorción correspondientes a las vibraciones de los grupos $-\text{CH}_2-$ (**1b**) y $-\text{CH}-$ (**2b**). En 2930 y 2872 cm^{-1} se observan las señales de absorción debidas al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de los enlaces C-H en el compuesto **1b**, mientras que para el compuesto **2b** sólo se observa una señal de adsorción en 2928 cm^{-1} debida al estiramiento asimétrico del enlace C-H del grupo $-\text{CH}-$.

6.2.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

Tres de los compuestos (**2b-4b**) cristalizaron por evaporación, en una mezcla de disolventes; EtOH:CH₂Cl₂ en proporción 1:1, lamentablemente no se obtuvieron cristales del compuesto **1b** adecuados para llevar a cabo el análisis por difracción de rayos X de monocristal.

El análisis por esta técnica permitió corroborar las estructuras propuestas y esperadas de tres de los cuatro compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP sintetizados en este trabajo y analizados por las técnicas antes mencionadas. Como ya se ha mencionado, no se logró obtener cristales



adecuados para el análisis del compuesto **1b**, sin embargo, al haber obtenido los resultados esperados para los otros tres compuestos, nos permite hacer la suposición, basados en los análisis previos, de que la estructura de dicho compuesto es análoga a las que a continuación se describen.

Se encontró para los tres casos analizados que el ligante POCOP es monoaniónico, donador de 6 electrones al centro metálico de cada uno de ellos, de tal manera que el modo de coordinación corresponde a un ligante tridentado, que es característico para este tipo de ligantes.

En las **Figuras 41, 42 y 43** se observa que el anillo aromático central adopta una conformación coplanar con el átomo de paladio y los átomos de fósforo se encuentran en posición *trans* con respecto al paladio. Por el modo de coordinación tridentado característico de este tipo de ligantes, se observa también la formación de dos anillos de cinco miembros. El efecto quelato que presenta este tipo de coordinación característico de los ligantes tipo pinza, en este caso POCOP, es uno de los factores importantes que influyen en la alta estabilidad de este tipo de compuestos como se mencionó en la sección 2.1.1.

De acuerdo con los ángulos obtenidos, se puede observar que los compuestos de Pd(II) presentan una geometría cuadrada, ligeramente distorsionada: P(11)-Pd(1)-P(12), **2b** 160.38 ° (6); P(1)-Pd(1)-P(1), **3b** 159.98 ° (3); P(1)-Pd(1)-P(1), **4b** 160.39 ° (2); C(11)-Pd(1)-Cl(1), **2b** 178.72 ° (18); C(1)-Pd(1)-Cl(1), **3b** 179.27 ° (11); C(2)-Pd(1)-Cl(1), **4b** 179.24 ° (6).

A continuación se muestran las representaciones ORTEP de los compuestos [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPPrⁱ₂)₂)] **2b**,^{10a} [PdCl(C₆H₃-1,3-(OP^tBut₂)₂)] **3b** y [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)] **4b**.

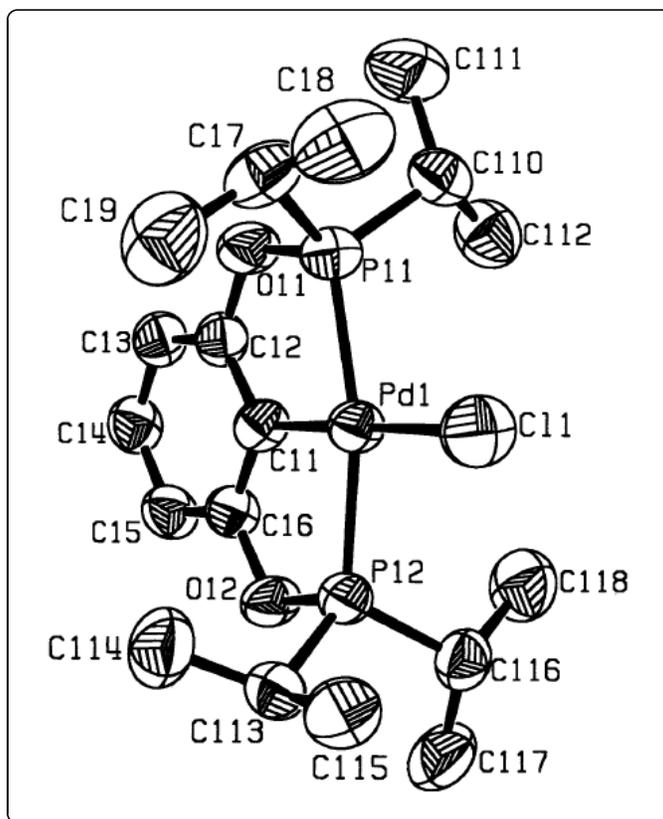


Figura 41. Representación ORTEP del compuesto **3b**. Tomado de *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 958-963.

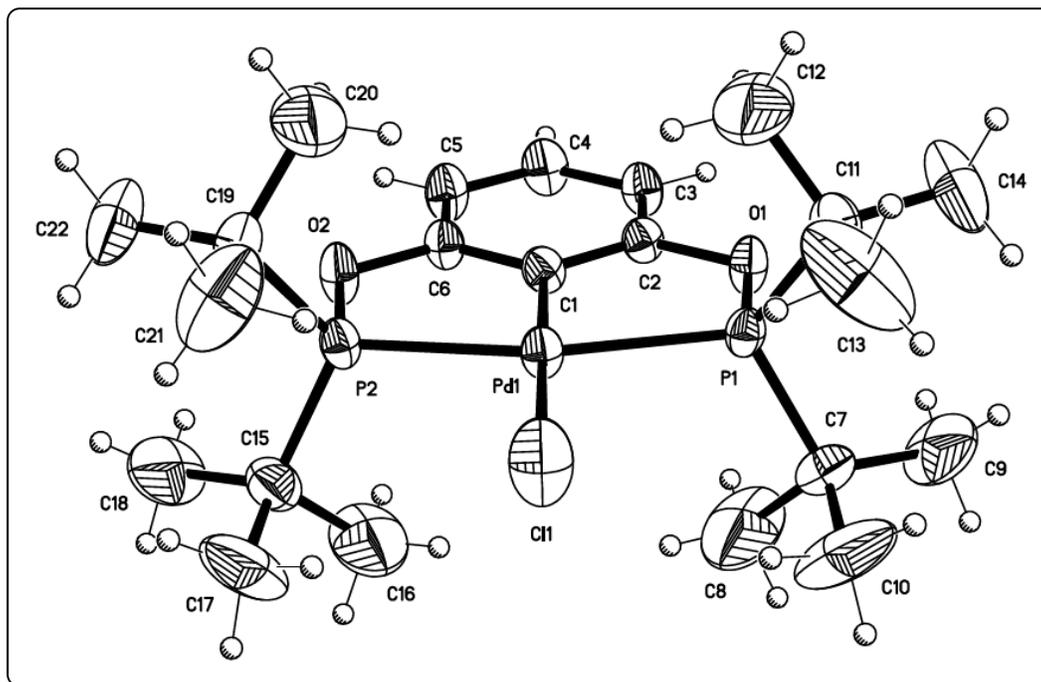


Figura 42. Representación ORTEP del compuesto **3b**.

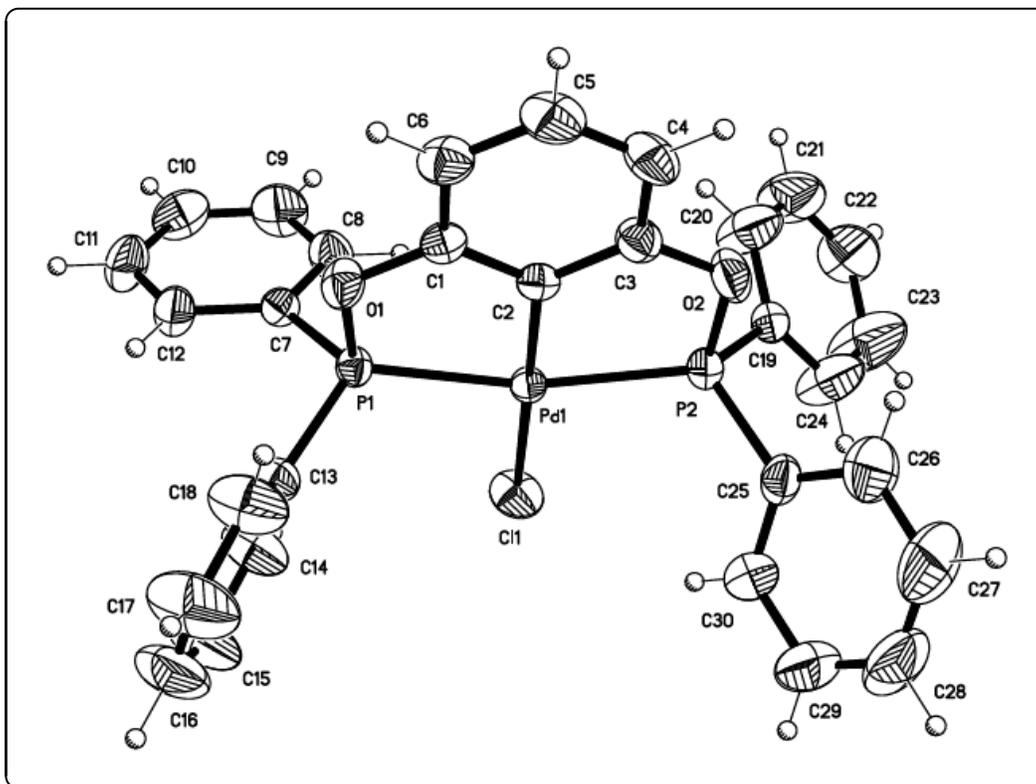


Figura 43. Representación ORTEP del compuesto **4b**.

Las principales distancias y ángulos de enlace de tres de los cuatro compuestos de Pd(II) sintetizados se muestran en la **Tabla 11** y la **Tabla 12** respectivamente.

Tabla 11. Distancias de enlace de las estructuras cristalinas de los compuestos **2b-4b**.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	Enlace	Distancia (Å)
2b	Pd(1)-C(11)	1.974(6)
	Pd(1)-P(11)	2.276(16)
	Pd(1)-P(12)	2.284(17)
	Pd(1)-Cl(1)	2.371(18)
3b	Pd(1)-C(1)	1.992(3)
	Pd(1)-P(1)	2.296(10)
	Pd(1)-P(2)	2.298(10)
	Pd(1)-Cl(1)	2.380(10)
	P(1)-O(1)	1.651(2)
	P(1)-C(7)	1.854(4)
P(1)-C(11)	1.855(4)	



	P(2)-O(2)	1.649(2)
	P(2)-C(15)	1.850(4)
	P(2)-C(19)	1.855(4)
	Pd(1)-C(2)	1.985(19)
	Pd(1)-P(1)	2.273(5)
	Pd(1)-P(2)	2.273(6)
	Pd(1)-Cl(1)	2.357(5)
4b	P(1)-O(1)	1.645(14)
	P(1)-C(7)	1.801(2)
	P(1)-C(13)	1.793(2)
	P(2)-O(2)	1.643(16)
	P(2)-C(19)	1.800(2)
	P(2)-C(17)	1.801(2)

Tabla 12. Ángulos de enlace de las estructuras cristalinas de los compuestos **2b-4b**.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	Enlace	Ángulo (°)
2b	C(11)-Pd(1)-P(11)	79.92(17)
	C(11)-Pd(1)-P(12)	80.50(17)
	P(11)-Pd(1)-P(12)	160.38(6)
	C(11)-Pd(1)-Cl(1)	178.72(18)
	P(11)-Pd(1)-Cl(1)	100.97(7)
	P(12)-Pd(1)-Cl(1)	98.63(6)
3b	C(1)-Pd(1)-P(1)	79.98(11)
	C(1)-Pd(1)-P(2)	80.07(11)
	P(1)-Pd(1)-P(2)	159.98(3)
	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	179.27(11)
	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.76(4)
	P(2)-Pd(1)-Cl(1)	100.20(4)
4b	C(2)-Pd(1)-P(1)	80.29(6)
	C(2)-Pd(1)-P(2)	80.17(6)
	P(1)-Pd(1)-P(2)	160.39(2)
	C(2)-Pd(1)-Cl(1)	179.24(6)
	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.25(2)
	P(2)-Pd(1)-Cl(1)	100.31(2)

De acuerdo a los ángulos observados en los dos metalociclos que se forman al coordinar el ligante tipo pinza POCOP con el Pd(II), éstos no son planos.



Por otro lado las distancias (**Tabla 11**) observadas en cada uno de los compuestos son similares entre sí, por ejemplo, el enlace C-Pd es de aproximadamente 1.9 Å.

En la **Tabla 13**, se resumen los datos cristalográficos de los tres compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP analizados por esta técnica.

Tabla 13. Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas de los compuestos **2b-4b**.

Compuesto POCOP-Pd-Cl	2b	3b	4b
Fórmula	C ₁₈ H ₃₁ ClO ₂ P ₂ Pd	C ₂₂ H ₃₉ ClO ₂ P ₂ Pd	C ₃₀ H ₂₃ ClO ₂ P ₂ Pd
Masa fórmula	483.22	539.32	619.27
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 _{1/c}
T (K)	293(2)	298(2)	298(2)
a (Å)	8.171(2)	8.302(11)	15.299(6)
b (Å)	12.277(4)	12.211(16)	10.045(4)
c (Å)	22.985(7)	13.438(18)	17.389(7)
α (°)	86.84	100.07(2)	90
β (°)	82.22	95.87(2)	91.65
γ (°)	79.59(10)	104.85(2)	90
Volumen (Å ³)	2245.8(11)	1280.9	2671.1(18)
Z	4	2	4
ρ _{calculada} (g·cm ⁻³)	1.429	1.398	1.540
Coefficiente de absorción μ (mm ⁻¹)	1.095	0.968	0.941
GoF on F ²	0.969	1.075	1.051

Como se ha mencionado con anterioridad la síntesis de tres de los compuestos presentados en este trabajo (**1b**, **3b** y **4b**) está basada originalmente en la síntesis de un compuesto (**2b**) ya publicado por Jensen y colaboradores^{20a}, el cual fue comparado directamente con los resultados del análisis hecho por ellos en cuanto a su estructura, encontrando los mismos resultados y de acuerdo al análisis de difracción de rayos X de monocristal se logró obtener el mismo compuesto (**2b**) a través de una metodología de síntesis diferente; además se lograron obtener 3 compuestos adicionales (**1b**, **3b** y **4b**) que comparten

características similares con éste, dos de ellos (**3b** y **4b**), en cuanto a su estructura se refiere, han sido confirmados por difracción de rayos X de monocristal.

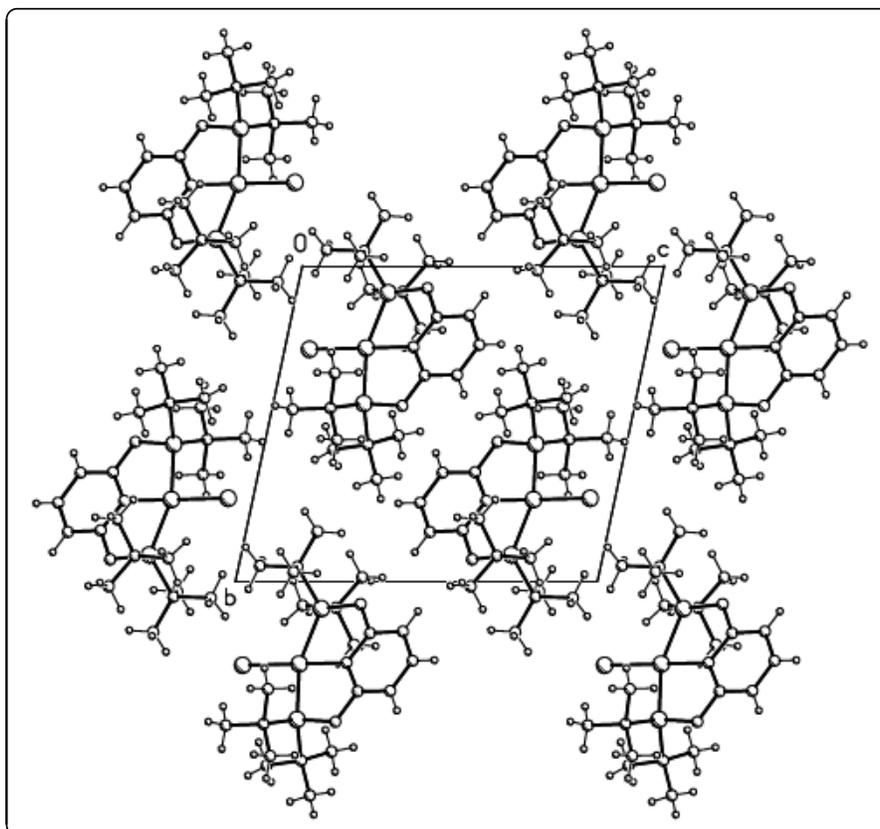


Figura 44. Empaquetamiento cristalino del compuesto **3b**.

En el empaquetamiento del compuesto **3b**, mostrado en la **Figura 44**, se puede observar que el arreglo cristalino se ve influido por los grupos R sobre el átomo de fósforo, en este caso *tert*-butilo, colocándose dichos grupos casi paralelos al anillo aromático de la molécula vecina, esto puede explicarse por el impedimento estérico que existe entre dichos grupos entre una molécula y otra.

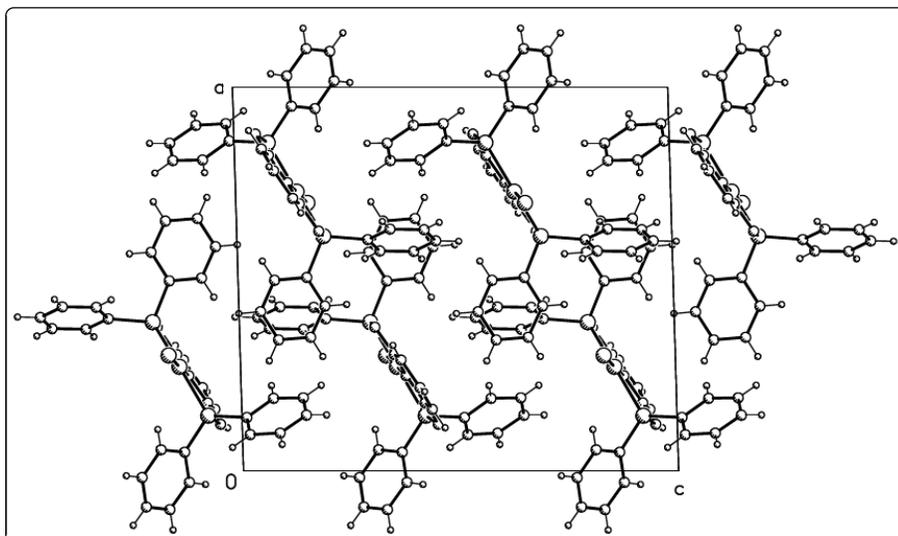


Figura 45. Empaquetamiento cristalino del compuesto **4b**.

En el caso del compuesto **4b**, se puede observar como los anillos aromáticos sobre el átomo de fósforo generan un arreglo muy ordenado, donde se puede distinguir que este anillo aromático se encuentra paralelo a los de las moléculas vecinas, aunque sin estar uno frente al otro, sino en posición alternada. Esto se podría explicar por los grupos R, así como por la rigidez que existe en el compuesto organometálico, dada por los 2 anillos de cinco miembros que se forman, así como por la alta densidad electrónica tanto del anillo aromático central como la de los sustituyentes fenilo, los cuales presentan repulsión entre sí orientándolos en el espacio de tal manera que dicha repulsión se vea disminuida.

6.3. SÍNTESIS DE NPs DE Pd(0)

La síntesis de nanopartículas de Pd(0) se llevó a cabo de acuerdo a una metodología ya probado por el grupo de trabajo⁶⁷, puesto que las reacciones catalíticas se realizaron en una mezcla 50:50 de DMF:H₂O y los estudios realizados por nuestro grupo de trabajo en torno a su síntesis en diferentes disolventes así como diferentes condiciones para reducir el paladio (II) sólo se han hecho sin utilizar mezclas, se optó por utilizar las sintetizadas en DMF empleando inicialmente como agente reductor citrato de sodio. De acuerdo a los estudios realizados previamente, se ha observado que al utilizar borohidruro de sodio, se obtiene una mayor cantidad de agregados de NPs de Pd(0) comparado a cuando



se utiliza citrato de sodio, las opciones eran estos dos agentes reductores, ya que fueron los que mostraron obtener con un mejor rendimiento así como el menor tamaño de partícula comparados con los otros agentes reductores que se han trabajado.

De acuerdo a un estudio previo, realizado por nuestro grupo de trabajo,⁶⁷ estos cúmulos desaparecen al llevar a cabo reacciones catalíticas a temperaturas de 200 °C, como lo fue en el caso de la reacción de acomplamiento cruzado C-C tipo Heck utilizando DMF como disolvente, teniendo una redispersión de éstas a dicha temperatura, sin embargo, las condiciones de reacción para la reacción catalítica estudiada en este trabajo fueron más suaves, la temperatura de reacción es de 35 °C, lo cual nos llevó a descartar en un principio el uso de borohidruro de sodio como agente reductor, ya que se pretendía tener la menor cantidad de agregados de NPs posibles, pues éstos afectarían directamente la actividad catalítica de éstas, por presentar una menor área superficial.

Se tomó una muestra del sistema $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{cit}$ antes de las pruebas catalíticas para ser analizadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la **Figura 46**, se muestra la micrografía obtenida, en la cual se puede observar, que no hay presencia de NPs de Pd(0), se observan unas formas que parecen hexagonales, que pueden corresponder a cristales de citrato de sodio. Uno de los problemas de intentar llevar a cabo la reducción de la sal de paladio con citrato de sodio es la baja solubilidad de éste en DMF.

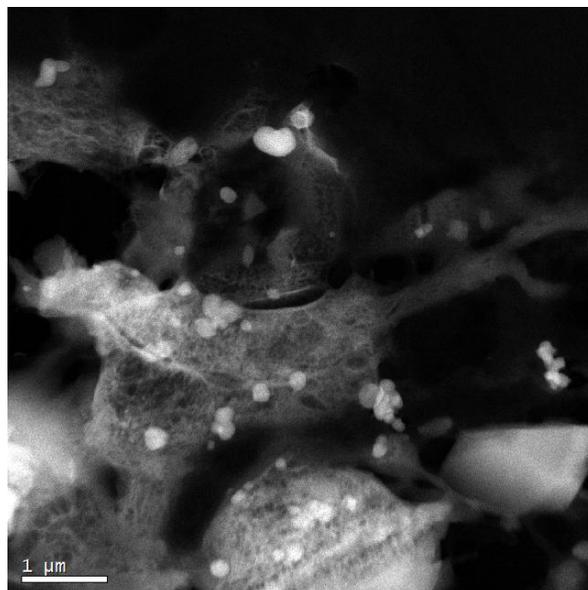


Figura 46. Micrografía de HRTEM de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{cit.}$

Debido a que no se observó una reducción por parte del citrato de sodio sobre la sal de paladio antes de la reacción, se llevó a cabo la síntesis de NPs de Pd(0) mediante la reducción con borohidruro de sodio. Se tomó una muestra de las NPs de Pd(0) antes y después de la reacción catalizada por éstas para ser analizadas por HRTEM. En la **Figura 47** se muestran las micrografías obtenidas, así como el respectivo histograma **Gráfica 1** de las NPs de Pd(0) antes de la reacción y en la **Figura 50**, las obtenidas una vez que se llevó a cabo la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura y su respectivo histograma **Gráfica 2**.

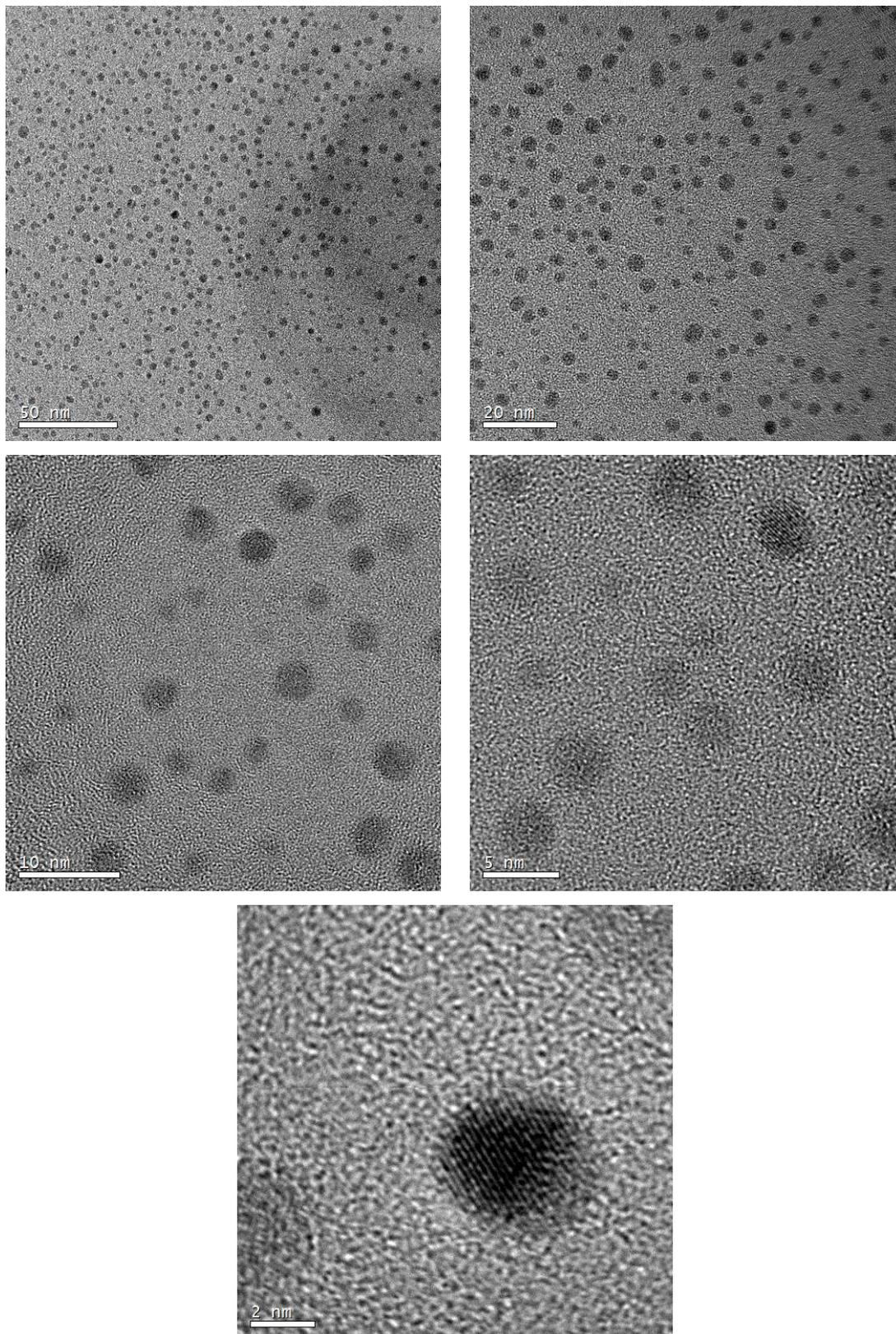


Figura 47. Micrografías de HRTEM de NPs de Pd(0) obtenidas por reducción con NaBH_4 antes de la reacción.

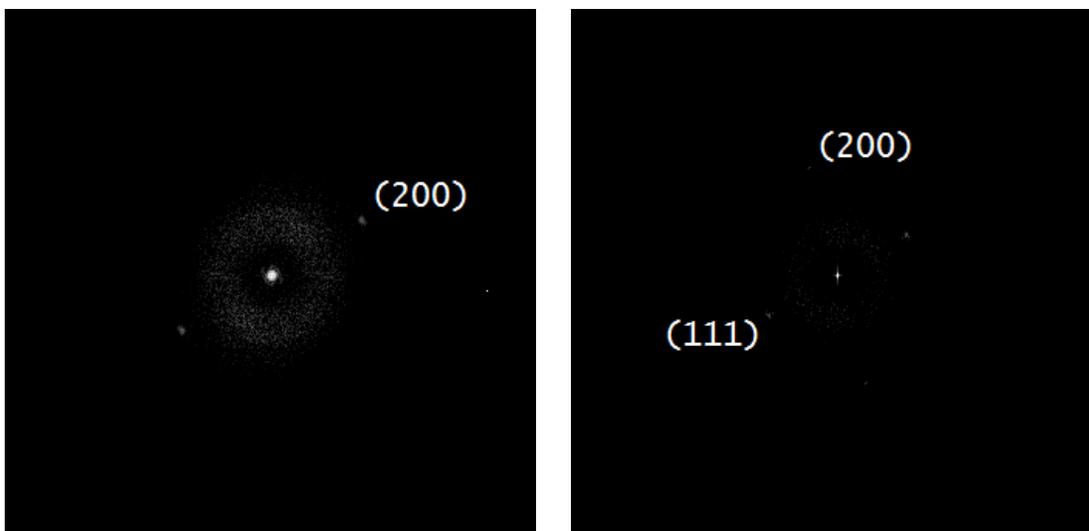
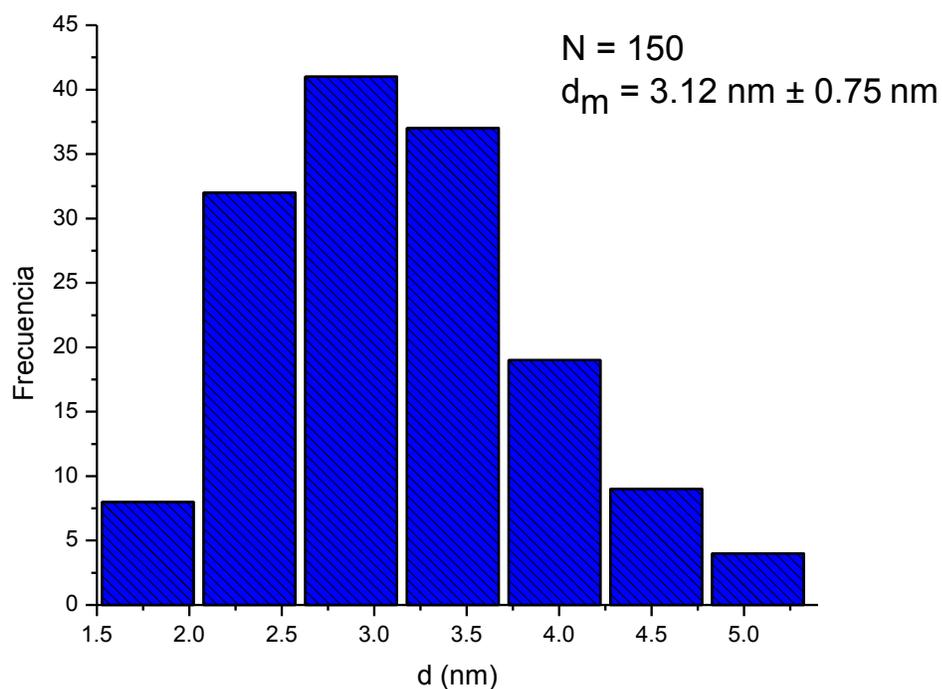


Figura 48. TF de las micrográficas HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a Pd(0). (No. Ficha 88-2335)



Gráfica 1. Histograma de tamaño de las NPs de Pd(0), obtenidas por reducción con NaBH_4 , antes de la reacción.



De acuerdo a las micrografías (**Figura 47**) obtenidas, se puede observar cierta homogeneidad de las mismas, por otro lado, no se observa una aglomeración de éstas, sino todo lo contrario, se observa una buena dispersión del material, lo cual no se esperaba ya que de acuerdo a estudios previos realizados por el grupo de trabajo, cuando se lleva a cabo la reducción por este método, NaBH_4 como agente reductor, las NPs de Pd(0) tienden a la aglomeración y a precipitar casi de manera inmediata, sin embargo, esto no sucedió con las NPs de Pd(0) aquí presentadas.

De acuerdo a la transformada de Fourier (TF) presentada en la **Figura 48**, obtenida de algunas micrografías seleccionadas, la distancia entre los planos, corresponde a valores cercanos a los reportados en la ficha de patrón de difracción para Pd(0) (ver anexo). Con la distancia medida en nm, y realizando los cálculos correspondientes, se obtuvo el plano (1,1,1), el cual es el más representativo para Pd(0), lo cual nos lleva a asegurar que las NPs obtenidas son de Pd(0).

Se realizó la medición de 150 NPs de Pd(0) obteniendo un tamaño promedio de 3.12 ± 0.75 nm (**gráfica 1**), de acuerdo al histograma presentado el tamaño de las NPs obtenidas se encuentra, en su mayoría, en un intervalo de tamaño que va de 2 a 4 nm.

6.4. CATÁLISIS

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo bajo condiciones ya reportadas, de acuerdo a Liu y colaboradores⁵⁸, quienes informan que las nanopartículas generadas *in situ* partiendo de la sal comercial $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ proveen un buen rendimiento en la reacción de *p*-bromo tolueno con ácido arilborónico en presencia de Na_2CO_3 como base y una mezcla 1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ como disolvente a las mismas condiciones a las cuales se llevaron las pruebas catalíticas de este trabajo. Se decidió trabajar con las NPs de Pd(0) que ya se han trabajado en el grupo con la finalidad de no tener que llevar a cabo una caracterización exhaustiva de las mismas, ya que el propósito de este trabajo es puramente comparativo y no está enfocado al estudio de las NPs.



Para las pruebas catalíticas se colocó 1 mmol de bromobenceno, 1.5 mmol de ácido arilborónico, de tal manera que el reactivo limitante para la cuantificación y rendimientos que a continuación se informan fue el bromobenceno. La cuantificación de 1,1'-bifenilo obtenido como producto de las reacciones realizadas, se realizó por el método del estándar interno, utilizando para este propósito alcohol bencílico y bifenilo comercial para realizar la correspondiente curva de calibración (ver anexo).

En la **Tabla 14**, se presentan los resultados obtenidos de la catálisis realizada con los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP sintetizados en este trabajo (**1b-4b**).

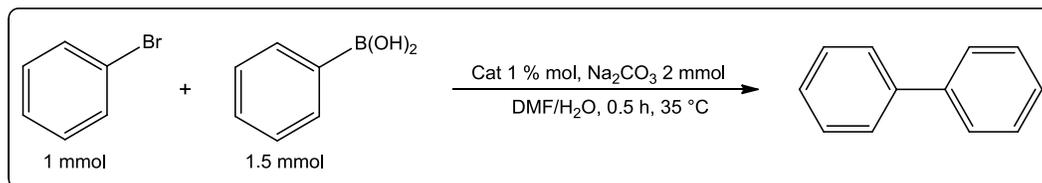


Tabla 14. Resultados de la síntesis de 1,1'-bifenilo catalizada con compuestos [PdCl(POCOP)] (1 % mol).

Entrada	Catalizador	% Conversión
1	1b	80.1 %
2	2b	53.6 %
3	3b	<5 %
4	4b	<10 %

1 mmol bromobenceno, 1.5 mmol de ácido fenil borónico, 1 % en mol de catalizador respecto al bromobenceno, 5 mL de DMF/H₂O proporción 1:1 como disolvente, 2 mmol de Na₂CO₃, 0.5 h a 35 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede decir que dos de los compuestos organometálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP sintetizados en este trabajo, presentan actividad catalítica (entradas 1 y 2, **Tabla 14**) bajo estas condiciones de reacción; se esperaría que dichos rendimientos aumentarían al incrementar el tiempo de reacción o bien la temperatura, pero ya no se realizó alguna prueba adicional modificando dichos parámetros en la reacción estudiada.



La estructura de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP (**1b-4b**) es básicamente la misma, lo único que cambia de un compuesto a otro son los sustituyentes R sobre los átomos de fósforo, teniendo grupos etilo (**1b**), isopropilo (**2b**), *tert*-butilo (**3b**) y finalmente fenilo (**4b**), los cuales influyen claramente en la actividad catalítica que presentan cada uno de estos compuestos.

De acuerdo al impedimento estérico, los compuestos menos impedidos estéricamente son los que presentan grupos etilo (**1b**) y fenilo (**4b**), mientras que los más impedidos estéricamente son los que tienen como sustituyentes sobre el átomo de fósforo grupos isopropilo (**2b**) y *tert*-butilo (**3b**), uno de los compuestos menos impedidos estéricamente (**1b**) fue el que presentó una mayor actividad catalítica (entrada 1, **Tabla 14**), lo cual es congruente con el mecanismo de reacción propuesto por Wendt y colaboradores⁵³ para este tipo de compuestos utilizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado del tipo Suzuki-Miyaura. Ya que de transcurrir a través de especies moleculares de Pd(II), al tener grupos R más pequeños y por tanto con menor impedimento estérico, el átomo de Pd(II) se encontrará más disponible para que se lleve a cabo la reacción de transmetalación entre la especie [PdCl(POCOP)] y el correspondiente derivado del ácido fenilbórico, una vez que ha sido activado por la base. Lo cual se observa en los resultados de la catálisis realizada, donde el compuestos con sustituyentes R etilo (**1b**, entrada 6, **Tabla 15**) fue el que mayor actividad catalítica presentó para la síntesis de 1,1'-bifenilo, seguido por el compuesto **2b** (entrada 7, **Tabla 15**).

Por otro lado, al tener grupos R demasiado voluminosos y por consiguiente con un mayor impedimento estérico, el átomo de Pd(II) se encontrará menos disponible para interactuar con la especie activada de boro, lo cual lleva a una disminución o ausencia de actividad catalítica como lo fue en el caso del compuesto **3b**, el más voluminoso e impedido estéricamente de los cuatro compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza sintetizados de acuerdo a las



aproximaciones de Tolman⁷⁰ (**Tabla 15**), el cual no presentó actividad catalítica (entrada 3, **Tabla 14**).

Los resultados obtenidos, en cuanto a impedimento estérico se refiere, coincide sólo en dos casos (compuestos **1b** y **3b**), en cuanto a los resultados esperados basados en las fosfinas análogas donde se tienen tres sustituyentes R y no dos, donde los ángulos de cono de Tolman⁷⁰ **Tabla 15**, el cual cuantifica el efecto estérico de las fosfinas y se define como el ángulo de un cono que tiene al átomo metálico en su vértice y que engloba al ligante PR₃ a una distancia de 2.28 Å del centro del átomo de fósforo al centro del átomo metálico, teniendo como límite la superficie de van der Waals de los átomos de H, de los sustituyentes R **Figura 49**, predice para el caso de los compuestos de Pd(II) sintetizados en este proyecto, que el orden creciente en impedimento estérico de los grupos R sea el siguiente: Et < Ph < iPr < ^tBut, lo cual no se observa, ya que para el caso del compuesto con sustituyentes Ph sobre el átomo de fósforo (**4b**), se hubiese esperado que mostrará actividad catalítica similar o mejor que la observada en el compuesto con grupos isopropilo (**2b**), lo cual no ocurrió, pero esto se discute más adelante.

Tabla 15. Ángulos de cono de Tolman para las fosfinas análogas PR₃ a los ligantes tipo pinza utilizados PR₂.

PR ₃	θ (°)
PEt ₃	132
PiPr ₃	160
P ^t But ₃	182
PPh ₃	145

⁷⁰ Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

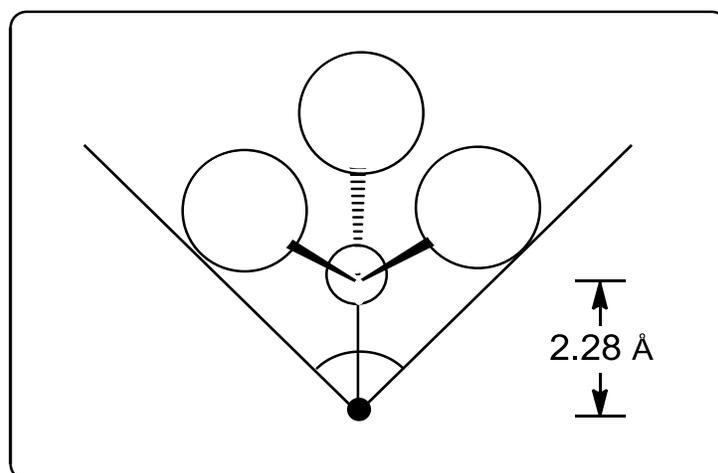


Figura 49. Esquema del ángulo de cono de Tolman para las fosfinas.

Realizando un análisis con base en las propiedades electrónicas de cada uno de los compuestos, podemos decir que como todas las fosfinas, la parte del átomo donador (fósforo) del ligante tipo pinza POCOP se comporta como donador σ /aceptor π , dependiendo de los sustituyentes sobre el fósforo, lo cual influye directamente sobre la actividad catalítica que presentará el compuesto de Pd(II), ya que al tener una fosfina con mayor capacidad de donador σ , tendremos un centro metálico más rico en electrones y por tanto una especie más reactiva, capaz de llevar a cabo la activación del bromocenceno e iniciar el ciclo catalítico a través de una adición oxidativa de dicho sustrato sobre el átomo de Pd(II), y en caso contrario, al tener fosfinas que tengan grupos electroattractores o bien que no sean capaces de donar tanta densidad electrónica al átomo de fósforo, tendremos que la capacidad de donador σ de la fosfina será menor, disminuyendo la densidad electrónica sobre el átomo de Pd.

Generalmente los grupos alquilo sobre una fosfina le confieren a la misma mayor carácter de donador σ , lo cual nos llevará a una mayor donación de densidad electrónica del ligante hacia el centro metálico y por consiguiente, como ya se había mencionada, una mayor riqueza electrónica sobre éste y una mejor actividad catalítica, como la presentada para los compuestos **1b** y **2b** (entradas 1 y 2 respectivamente, **Tabla 14**), se esperaría que para el caso del compuesto con grupos tert-butilo **3b**, también presentará una mayor actividad catalítica, sin



embargo, el impedimento estérico prevalece sobre el efecto electrónico, ya que si bien tenemos un centro metálico rico en electrones, este no se encuentra muy disponible para participar en la reacción, lo cual se ve reflejado en su nula actividad catalítica (entrada 3, **Tabla 14**).

Para el caso del compuesto **4b** donde los sustituyentes son grupos fenilos; si bien éstos son centros ricos en electrones, éstos son donadores σ débiles comparados con los alquilos, ya que el hecho de que lo fueran implicaría que se perdiera aromaticidad y por consiguiente estabilidad, lo cual es energéticamente más costoso, haciendo que sean grupos poco electrodonadores, lo cual disminuye la capacidad de donador σ del ligante y por consiguiente un centro metálico más pobre en densidad electrónica, además de que una fosfina con sustituyentes aromáticos, fenilo en este caso, son mejores aceptores π comparada con los casos en que el sustituyente R sobre los átomos de fósforo son grupos alquilo (**1b-3b**), lo cual lleva a la retrodonación por parte del metal hacia el átomo de fósforo, disminuyendo la densidad electrónica sobre éste y por tanto una menor actividad catalítica, que si bien es menos rico en densidad electrónica que el compuesto **3b**, se encuentra menos impedido estéricamente que éste, lo cual se ve reflejado en los resultados (entradas 3 y 4, **Tabla 14**).

Obviamente, ninguno de los dos efectos antes mencionados, por separado, nos podrían predecir y justificar el comportamiento y por consiguiente la actividad catalítica de cada uno de los compuestos de Pd(II) sintetizados en este trabajo; es necesario conocer y entender ambas contribuciones, ya que como hemos podido observar, de acuerdo a los resultados obtenidos de la reacción catalítica realizada, ambos efectos contribuyen en las propiedades catalíticas de los compuestos organometálicos, obtenidos en este trabajo, al ser utilizados como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura para la obtención de 1,1'-bifenilo.



Para analizar el caso de la reacción catalizada por NPs de Pd(0), se realizó la catálisis de la misma reacción presentada con anterioridad, utilizando como catalizador las NPs de Pd(0) obtenidas por reducción del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con NaBH_4 en DMF como disolvente. Por otro lado se realizó la catálisis con las NPs de Pd(0) y el sistema $[\text{PdCl}(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{cit}$, adicionando la misma cantidad (1 % mol respecto al bromobenceno) de los ligantes sintetizados (**1a-4a**) para ver si éstos influían en su actividad catalítica, o no existía ninguna diferencia entre la actividad catalítica de estos sistemas sin presencia de los mismos.

Los resultados obtenidos para la obtención de 1,1'-bifenilo utilizando como catalizador los diferentes sistemas presentados en este trabajo se muestran en la **Tabla 16** para hacer más fácil la visualización y comparación de cada sistema con los otros.

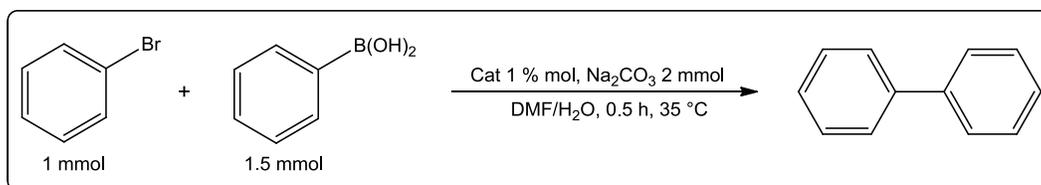


Tabla 16. Resultados de la síntesis de 1,1'-bifenilo catalizada con diferentes catalizadores (1 % mol del catalizador respecto al bromobenceno).

Entrada	Catalizador [CAT]	% Conversión
1	---	N.D.
2	1a	N.D.
3	2a	N.D.
4	3a	N.D.
5	4a	N.D.
6	1b	80.1 %
7	2b	53.6 %
8	3b	< 5 %
9	4b	< 10 %
10	[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]/cit	< 10 %
11	[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]/cit - 1a	31.5 %
12	[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]/cit - 2a	< 10 %
13	[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]/cit - 3a	20.2 %
14	[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]/cit - 4a	19.6 %
15	NPs Pd(0)	16.41 %
16	NPs Pd(0)-3a	< 5 %
17	NPs Pd(0)-4a	17.94 %

1 mmol bromobenceno, 1.5 mmol de ácido fenil borónico, 1 % en mol de catalizador respecto al bromobenceno, 5 mL de DMF/H₂O proporción 1:1 como disolvente, 2 mmol de Na₂CO₃, 0.5 h a 35 °C.

El sistema [PdCl₂(CH₃CN)₂]/cit presentó una actividad menor al 10 % (entrada 10, **Tabla 16**); al adicionar alguno de los ligantes **1a**, **3a** o **4a** (entradas 11, 13 y 14, **Tabla 16**) se observa un aumento considerable en la actividad catalítica, lo cual podría sugerir un ciclo catalítico a través de especies moleculares de paladio, ya que, se podría estar formando *in situ* el compuesto [PdCl(POCOP)] con el ligante tipo pinza POCOP adicionado. Se necesitaría hacer un estudio más exhaustivo de estos sistemas catalíticos para dilucidar qué especie se está formando que hace que aumente la actividad catalítica al adicionar alguno de los ligantes.



Se puede observar que las NPs de Pd(0) presentaron una menor actividad catalítica, (entrada 15, **Tabla 16**) respecto a dos de los compuestos metálicos de Pd(II) con ligantes tipo pinza (entradas 6 y 7, **Tabla 16**), sin embargo, no se puede hacer una comparación entre ambos sistemas, ya que se tendría que calcular el número de átomos en la superficie de las NPs, para así poder tener una relación de los sitios activos, es decir de átomos de Pd(0) que están realizando la catálisis, y ver si este número es semejante al número de moléculas del compuesto [PdCl(POCOP)]. Lo único que podría decirse de un sistema y otro es que el número de átomos de Pd(II) y Pd(0) adicionados es el mismo, independientemente del tamaño de las NPs de Pd(0), tal que, no todos los átomos de Pd(0) están participando en la catálisis, mientras que en el caso de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP todos ellos o al menos la mayoría si realizan catálisis, lo cual se ve reflejado en los resultados obtenidos.

La baja o nula actividad presentada por las nanopartículas de Pd(0) en presencia de algún ligante tipo pinza POCOP (entradas 16 y 17, **Tabla 16**), puede deberse a una baja protección de éstos y, por ende una capa de óxido de paladio en las capas más externas de las nanopartículas, la cual puede estar interfiriendo en la reactividad de las mismas.

En el caso de las nanopartículas de Pd(0) sin ligante (entrada 15, **Tabla 16**) es muy claro que la reactividad es muy baja, de ahí la propuesta de la baja protección de los ligantes POCOP sobre las nanopartículas de Pd(0). Por otro lado, resulta interesante que los sistemas [PdCl₂(CH₃CN)₂]/cit; sabiendo, por HRTEM, que no se formaron nanopartículas de Pd(0) y sabiendo también que a la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción de Susuki-Miyura no se generan nanopartículas de Pd(0), hayan presentado un aumento en su actividad al adicionar alguno de los ligantes tipo pinza POCOP (entradas 11, 13 y 14, **Tabla 16**), lo cual nos puede sugerir que el mecanismo que se está llevando a cabo en estas reacciones, es el de especies moleculares de Pd(II) o Pd(II)/Pd(IV), pues no se tiene en ningún momento la presencia de Pd(0).



6.5. NPs DE Pd(0) DESPUÉS DE LA CATÁLISIS

Una vez terminadas las reacciones catalizadas con NPs de Pd se tomó una muestra de las mismas para ser analizadas a través de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) con el propósito de ver si existía un cambio en las mismas, una vez que fueron utilizadas como catalizador en la reacción de acoplamiento estudiada (**sección 6.4**).

A continuación se muestran las micrográficas obtenidas para las NPs de Pd(0) obtenidas con NaBH₄ después de la catálisis **Figura 50**, así como su correspondiente histograma **Gráfica 2**.

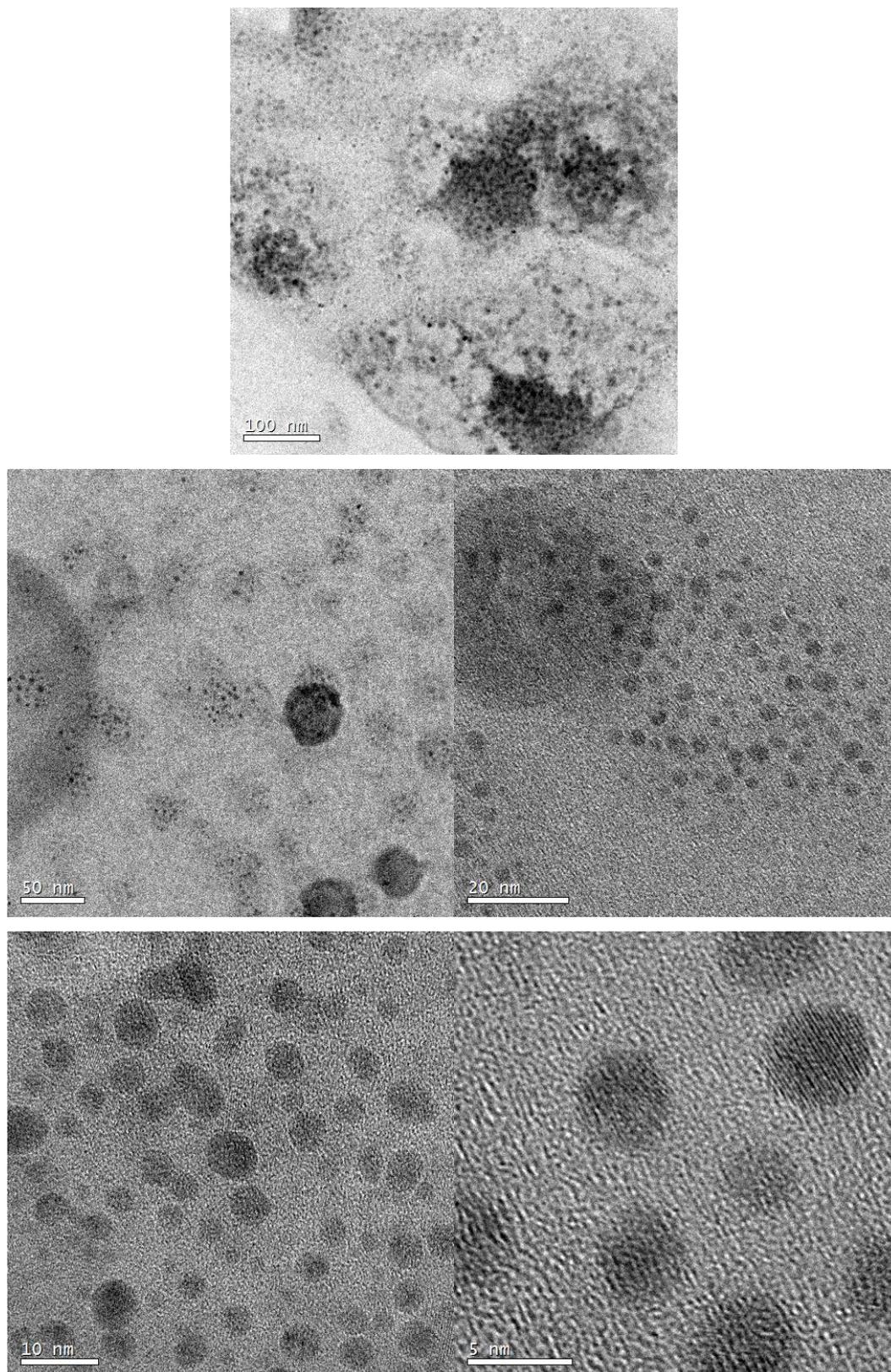


Figura 50. Micrografías de HRTEM de NPs de Pd(0) obtenidas por reducción con NaBH_4 después de la catálisis.

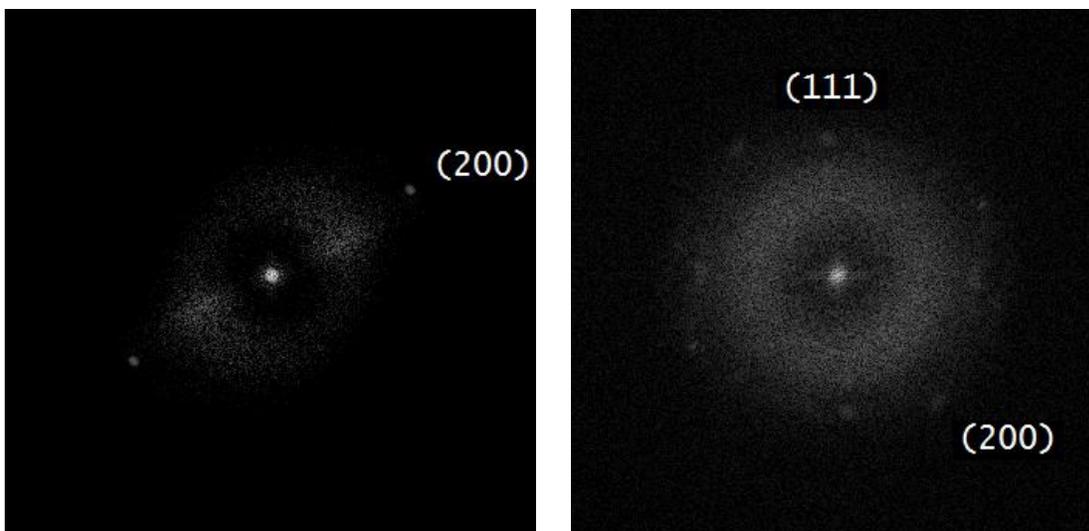
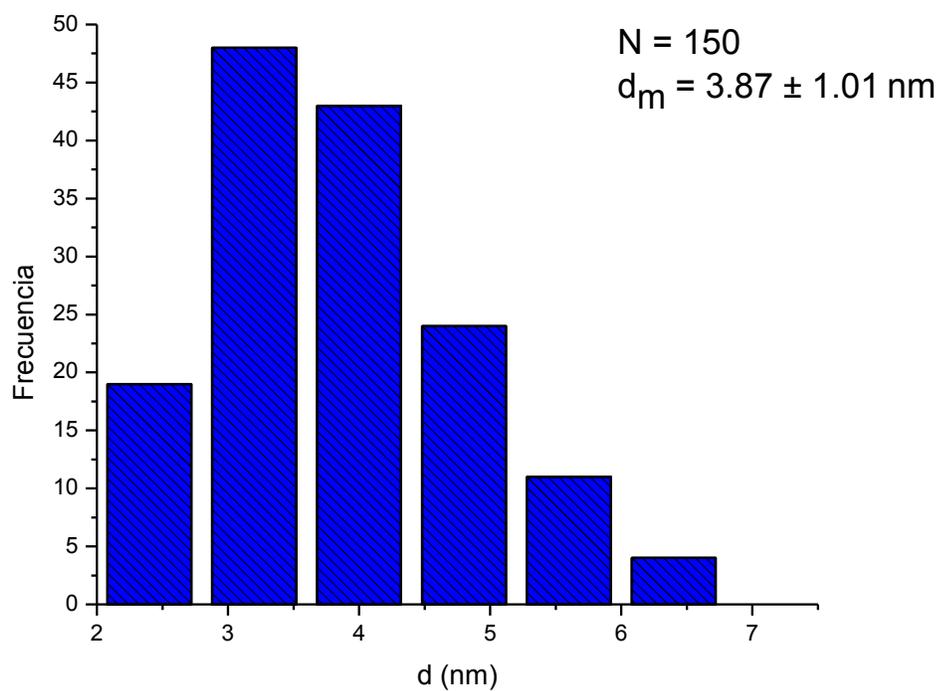


Figura 51. TF de las micrograffas HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a Pd(0). (No. Ficha 88-2335)



Gráfica 2. Histograma de tamaño de las NPs de Pd(0), obtenidas por reducción con NaBH_4 , después de la reacción.



Se puede observar en las micrografías HRTEM obtenidas de las NPs de Pd(0), después de llevar a cabo la reacción (**Figura 50**), que éstas se encuentran más cercanas, comparadas con las mismas antes de llevar a cabo la reacción (**Figura 47**) e incluso en algunas zonas se pueden apreciar aglomerados.

A las micrografías obtenidas se les aplicó la transformada de Fourier (TF) (**Figura 51**) para así poder observar la distancia entre los planos y a través de esta distancia obtener los planos mediante la ficha de patrones de difracción para Pd(0), lo cuales corresponden a los planos (1,1,1) y (2,0,0).

El tamaño promedio de las NPs obtenidas es de 3.87 ± 1.01 nm, el tamaño de éstas oscila entre 2 y 7 nm, lo cual puede observarse en el histograma correspondiente **Gráfica 2**.

Se puede observar que el tamaño promedio de las NPs de Pd(0) después de la reacción es 0.75 nm mayor que el tamaño promedio de las NPs de Pd(0) antes de la reacción; se esperaría que en una segunda reacción catalizada por estas NPs de Pd(0), la actividad catalítica que presentarían fuera menor, debido a una disminución en el área superficial de las mismas. Sin embargo, no se llevó a cabo la recuperación de las NPs ni una segunda reacción catalizada con éstas.

También se tomó una muestra del sistema $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{cit}$ una vez terminada la reacción de Suzuki-Miyaura y se realizó su correspondiente análisis por HRTEM. Durante el periodo de la reacción se observó que la mezcla de reacción se comenzó a tornar de color negro, lo cual se atribuyó a la formación de las NPs de Pd(0) o de PdO *in situ*.

En la **Figura 52** se muestran algunas micrografías obtenidas cristales y agregados que no bien definidos.

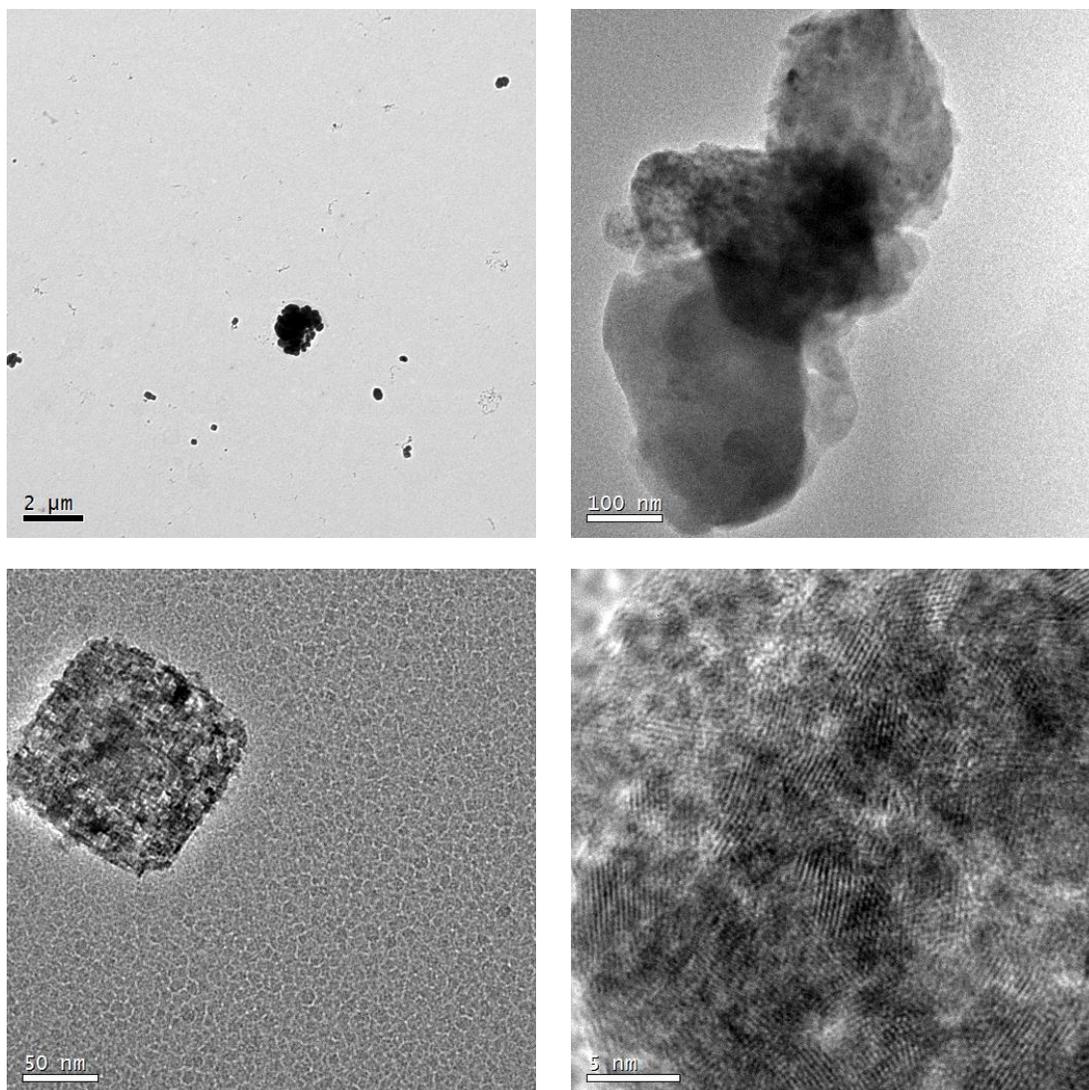


Figura 52. Micrografías de HRTEM del sistema $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{cit}$ después de la catálisis.

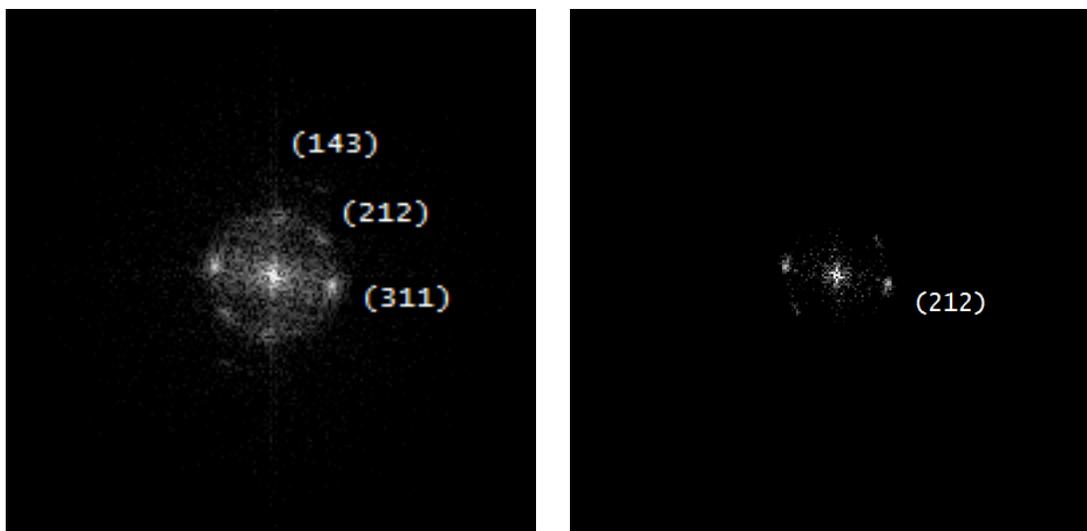


Figura 53. TF de las micrografías HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a Pd(II), PdCl₂ (No. Ficha 86-188)

Puede observarse en las micrografías obtenidas **Figura 52**, la presencia de cristales, los cuales pueden corresponder al citrato de sodio utilizado, tampoco es visible la presencia de NPs de Pd(0), lo cual se corrobora al calcular la distancia entre los planos observado, ya que dichos planos cristalográficos corresponden de acuerdo a las términos (h, k, l) encontrados en las fichas de patrones de difracción a PdCl₂ romboédrico formado durante la catálisis.

De los resultados obtenidos del análisis por HRTEM de la muestra tomada de la reacción catalizada con [PdCl₂(CH₃CN)₂]/cit, se puede decir que en ningún momento se llevó a cabo la reducción de Pd(II) a Pd(0) al no observarse las NPs de Pd(0), por el contrario, puede proponerse una descomposición del compuesto de coordinación a la sal precursora a partir de la cual fue sintetizado dicho compuesto, es decir, PdCl₂. Y proponer que el ciclo catalítico procede a través de especies moleculares de Pd, pues no se tiene en ningún momento la presencia de Pd(0).

6.6. COMPUESTOS [PdCl(POCOP)] DESPUÉS DE LA CATÁLISIS

Se observó durante el periodo de reacción catalizada con los compuestos de Pd(II) sintetizados (**1b-4b**), un cambio en la coloración de la mezcla de reacción, inicialmente dicha disolución es incolora, pero una vez que se somete a los



parámetros de reacción previamente descritos, dicha mezcla de reacción comienza a tomar un color gris translúcido, el cual se observa con una mayor intensidad en la reacción catalizada con el compuesto **1b**, la cual fue la que proporcionó el mejor rendimiento (ver **Tabla 15**), seguido en intensidad por la catalizada con el **2b**, y así sucesivamente, siendo el menos intenso y prácticamente translúcida, como la mezcla inicial, la reacción catalizada con el compuesto **4b**.

Puesto que se observó este cambio de coloración y con el propósito de descartar o asegurar la presencia de NPs de Pd(0) se tomaron dos muestras (catálisis con los compuestos **1b** y **2b**) de dichas mezclas de reacción una vez terminadas éstas, para llevar a cabo su análisis por HRTEM. Las micrografías obtenidas para la reacción catalizada con el compuesto **1b**, después de terminada, se muestran en la **Figura 54**.

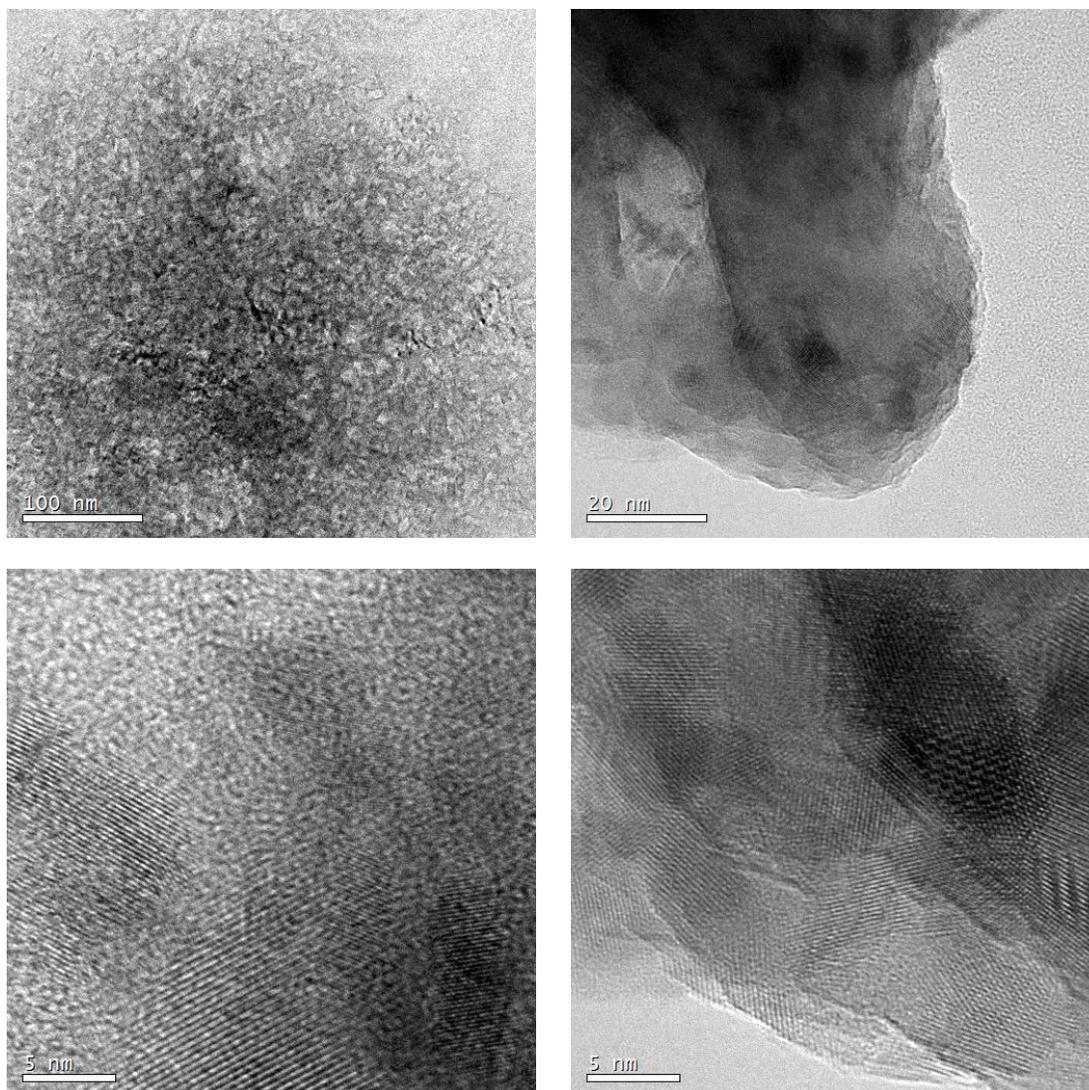


Figura 54. Micrografías de HRTEM de la reacción catalizada con el compuesto **1b**.

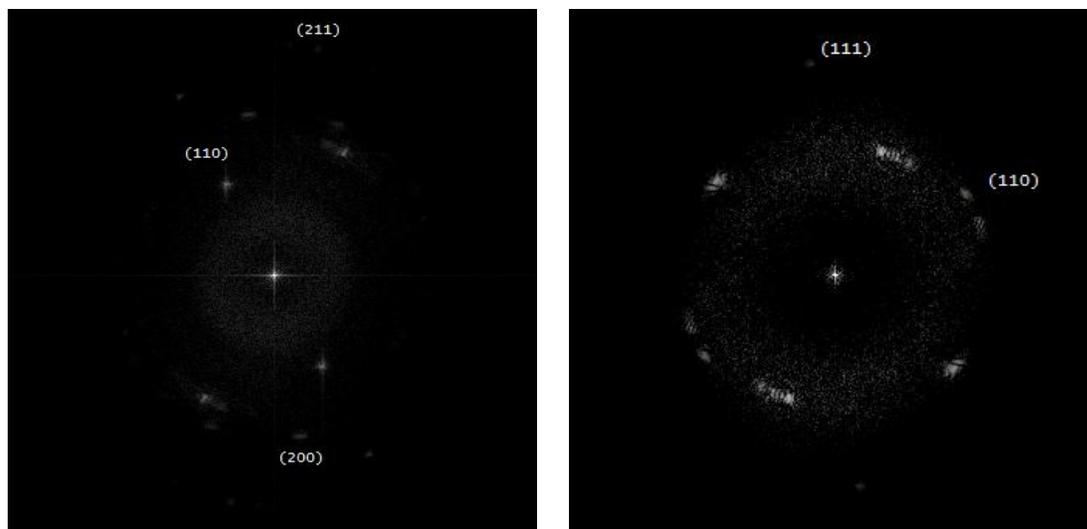


Figura 55. TF de las micrografías HRTEM, donde se observan los planos de maclas, correspondientes a Pd(IV). (No. Ficha 34-1101)

De acuerdo a las micrografías obtenidas, no se tienen NPs de Pd(0), incluso no se puede distinguir una partícula de otra, ya que como se puede observar, éstas se encuentran aglomeradas, formando maclas (por los planos observados en las TF), haciendo difícil su identificación, en las micrografías a escala de 5 nm, se observan claramente planos cristalográficos, a los cuales se les obtuvo la TF **Figura 55**, para obtener el valor en Å de las distancias entre dichos planos y así poder comparar con las fichas de planos de difracción de especies de Pd, obteniendo de acuerdo a los planos observados, que dichos planos corresponden a una especie de Pd(IV), específicamente PdO₂.

De igual manera se tomó una muestra para ser analizada por HRTEM, de la reacción catalizada con el compuesto **2b**, obteniéndose las micrografías que a continuación se muestran **Figura 56**.

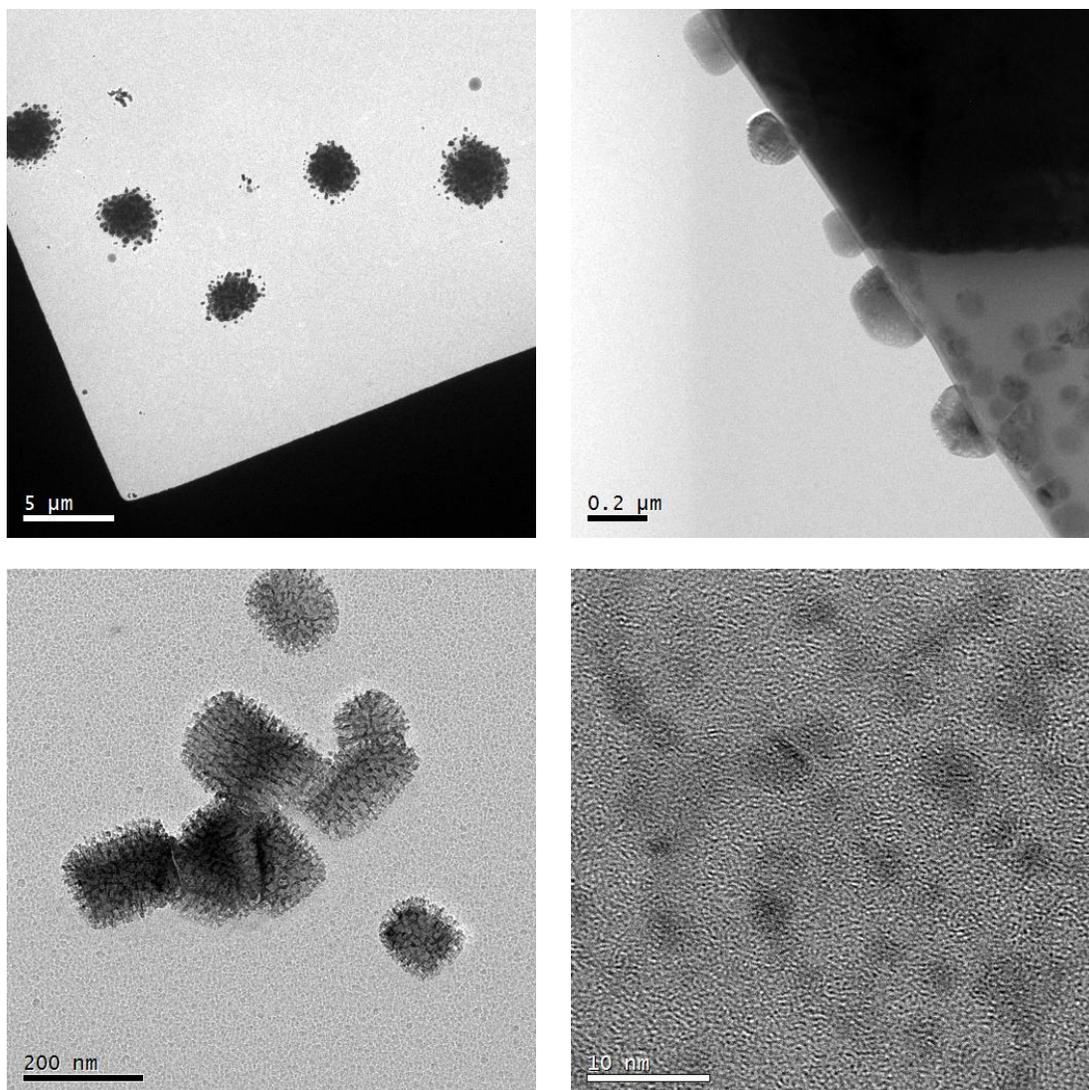


Figura 56. Micrografías de HRTEM de la reacción catalizada con el compuesto **2b**.

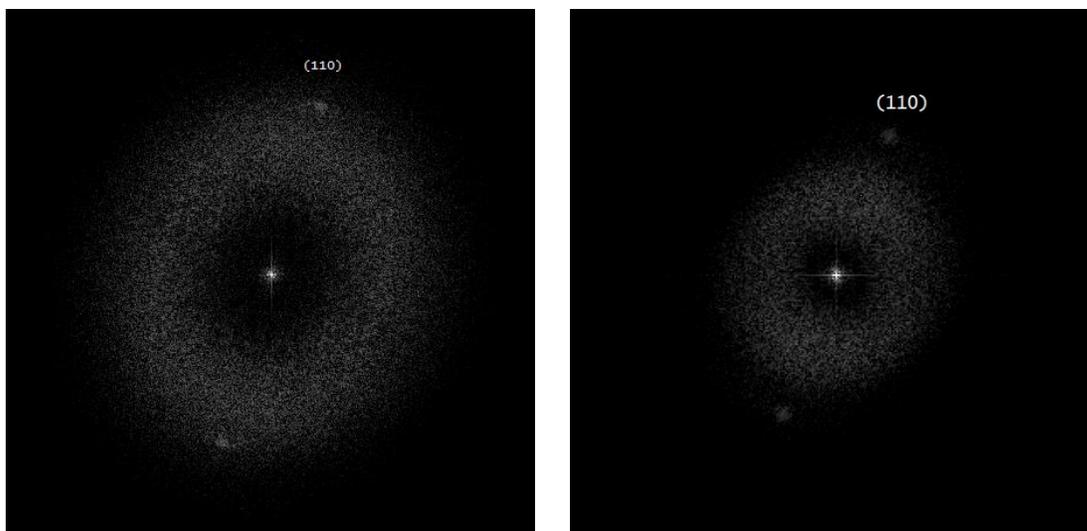


Figura 57. FT de las micrografías HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a Pd(IV). (No. Ficha 34-1101)

En las micrografías obtenidas para la muestra tomada una vez que se llevó a cabo la reacción catalizada con el compuesto **2b**, **Figura 56**, se puede observar la presencia de cristales, lo cuales pueden corresponder al propio compuesto tipo pinza o bien al producto. En este caso, si se pueden distinguir algunas nanopartículas, de las micrografías a escala de 10 nm se pueden distinguir planos, a los cuales se les aplicó la FT, pudiendo observar en todos los casos un solo plano, el (1, 1, 0) en términos de (h, k, l), el cual, de acuerdo a lo reportado en las fichas de patrones de difracción para especies de paladio, corresponden, al igual que el caso anterior (compuesto **1b**), a una especie de Pd(IV).

Puede observarse que en ambos casos, al catalizar la reacción tipo Suzuki-Miyaura estudiada, el compuesto de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP se descompone en una especie de Pd(IV) probablemente proveniente de un intermediario del ciclo catalítico. A través de las micrografías obtenidas y al no observar ningún plano correspondiente a especies de Pd(0), se descarta que la reacción haya sido catalizada por NPs de Pd(0); lo que si puede asegurarse es que cada uno los compuestos sintetizados (**1b-4b**) sufre un cambio durante la reacción, lo que se observa en un principio por el cambio de coloración de la mezcla de reacción.



De acuerdo a informes previos, tanto la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck y tipo Suzuki, catalizada con compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza, no proceden a través de especies de Pd(0), incluso se ha propuesto un ciclo catalítico en el cual se tienen especies de Pd(II)/Pd(IV). Una vez que se analizaron las reacciones catalizadas con los compuestos [PdCl(POCOP)] por HRTEM y al no encontrarse Pd(0), el ciclo catalítico propuesto para la reacción catalítica, con los catalizadores organometálicos [PdCl(POCOP)], no así con las NPs de Pd(0), sería el que se muestra a continuación. **Figura 58.**

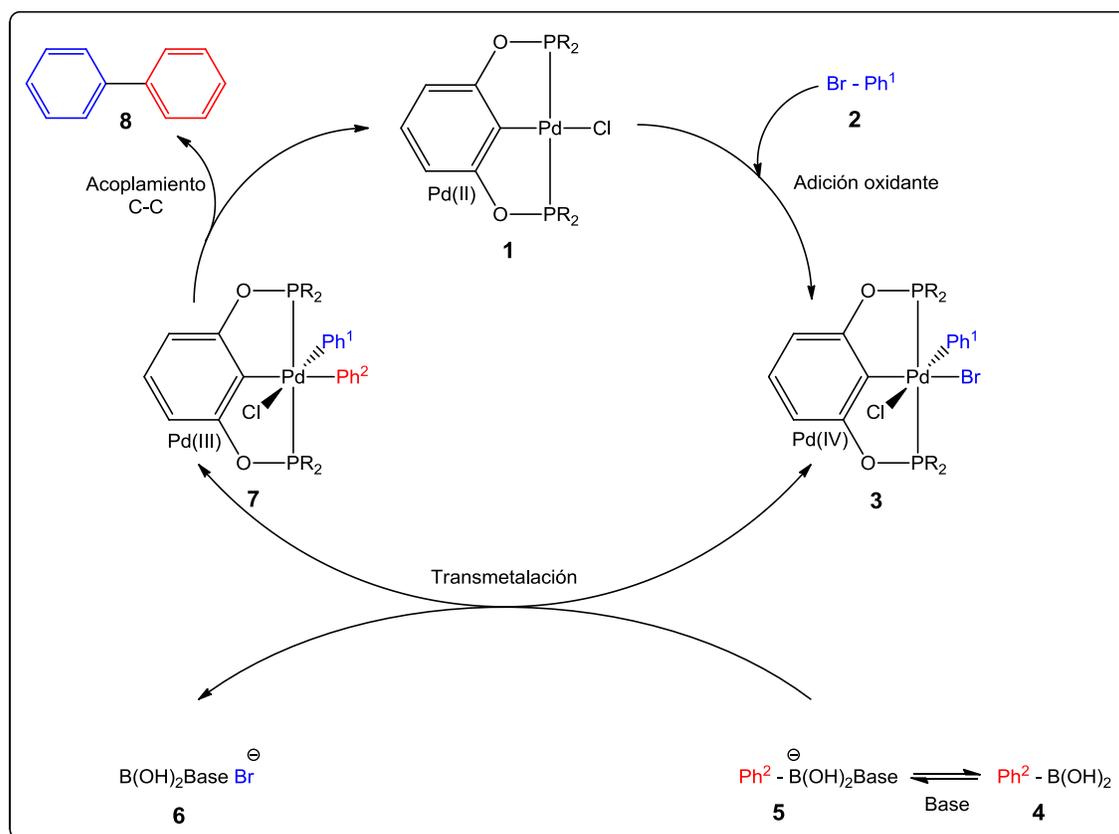


Figura 58. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de Suzuki-Miyaura con compuestos POCOP-Pd-Cl.

El primer paso del ciclo catalítico sería la adición oxidante del bromobenceno (2) sobre el catalizador (1); los compuestos [PdCl(POCOP)], pasando de una especie d^8 con geometría cuadrada de Pd(II) a una octaédrica, correspondiente a una especie de Pd(IV) d^6 (3). Por otro lado, se usa una base, Na_2CO_3 para llevar a cabo la activación del ácido fenil bórico (4) formando la



especie **5**, la cual como ya se ha mencionado previamente,⁴⁰ es más reactiva frente a un ataque nucleofílico. Una vez que se tiene formada esta especie, se lleva a cabo la reacción de trasmetalación entre el intermediario **3** y **5**, dando lugar al intermediario **7**, ya que al haber activado al ácido fenil bórico (**4**) con la base, los sustituyentes orgánicos, en este caso el fenilo, se vuelve más nucleofílico, lo cual permite que se lleve a cabo la transferencia de dicho grupo hacia el centro positivo adyacente, es decir, hacia el átomo de paladio con la salida subsecuente del átomo de Br, el cual al ser una especie menos básica de forma libre, con respecto al Cl, sale con facilidad quedando el Cl inicial coordinado al paladio, lo cual también lleva a la regeneración del catalizador (**1**). Una vez que se lleva a cabo el acoplamiento C-C entre los dos grupos arilo, se genera el producto deseado **8** (1,1'-bifenilo).

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

A continuación se mencionan las conclusiones obtenidas del trabajo aquí presentado.

Se llevó a cabo la síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP, a través de la desprotonación de resorcinol con una base (Et_3N , $\text{Et}_3\text{N}/\text{DMAP}$ o NaH) y la posterior adición de diferentes clorofosfinas, modificando condiciones de reacción previamente informadas.

Se llevó a cabo la síntesis de 4 compuestos de $\text{Pd}(\text{II})$ con ligantes tipo pinza POCOP. La síntesis de éstos no pudo ser generalizada, debido a las características electrónicas y estéricas de cada uno de los grupos R sustituyentes sobre el átomo de fósforo.



La estructura de 3 de los 4 compuestos [PdCl(POCOP)] pudo ser confirmada a través de difracción de rayos X de monocristal, sustentando las observaciones echas a través de las otras técnicas de caracterización utilizadas.

Tres de los compuestos de Pd(II) sintetizados, presentaron puntos de fusión > 150 °C, lo cual corrobora la estabilidad térmica de dichos compuestos, atribuida al enlace σ Pd-C y al modo de coordinación característico que presentan.

Se realizó la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura, catalizada con cada uno de los compuestos de Pd(II) con ligantes tipo pinza POCOP, para la obtención de 1,1'-bifenilo, utilizando 1 % en mol del catalizador respecto al bromobenceno, obteniendo rendimientos de hasta un 80 % en un periodo de 30 minutos a 35 °C utilizando como disolvente una mezcla de agua y DMF en proporción 1:1.

El impedimento estérico, así como las propiedades electrónicas de los sustituyentes R sobre el átomo de fósforo en los ligantes tipo pinza POCOP, influyen directamente en la actividad catalítica de estos.

Se obtuvieron NPs de Pd(0) con un tamaño promedio de 3.12 ± 0.75 nm de acuerdo al análisis realizado por HRTEM, la dispersión de las mismas es buena, no se observan aglomerados que influyan en la actividad catalítica de éstas, sin embargo, el % de conversión a productos es bajo comparado con la actividad observada en los compuestos organometálicos de Pd(II) que si presentaron actividad catalítica.

El sistema [PdCl₂(CH₃CN)₂]/cit presentó actividad catalítica; al no observarse en HRTEM especies de Pd(0) se descarta un ciclo catalítico a través de especies de Pd(0) y se sugiere que el ciclo catalítico ocurra a través de especies moleculares de Pd.

De acuerdo al análisis por HRTEM de dos reacciones finalizadas, cuyo catalizador fue alguno de los compuestos organometálicos [PdCl(POCOP)], el compuesto se descompone durante la reacción y, al no observar especies de



Pd(0), se descarta que el ciclo catalítico proceda a través de especies de Pd(0), lo cual lleva a proponer que dicho ciclo catalítico se lleva a cabo por especies moleculares de paladio, las cuales pueden estarse descomponiendo durante dicho ciclo en el óxido de Pd(IV) observado, disminuyendo así la cantidad de catalizador que se regenera y que podría ser recuperado.

CAPÍTULO 8

ANEXO

En este capítulo se incluyen los espectros obtenidos para la diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos, tales como: IR, utilizado para identificar los grupos funcionales presentes en cada uno de los compuestos sintetizados; RMN-³¹P, como un indicador de pureza en los productos obtenidos, y la asignación de los desplazamientos de los átomos de fósforo presentes en cada uno de los compuestos sin y con coordinación al átomo de Pd(II); RMN-¹³C, para la asignación de desplazamientos de los átomos de C presentes en las moléculas sintetizadas; RMN-¹H, al igual que la RMN-¹³C nos sirve para observar los diferentes tipos de H presentes en la molécula de acuerdo a sus desplazamiento.

Se llevó a cabo la caracterización por espectrometría de masas (FAB⁺), la cual nos permite identificar al compuesto a través de la relación m/z equivalente a su peso molecular, así mismo se puede observar un patrón de fragmentación para el mismo.



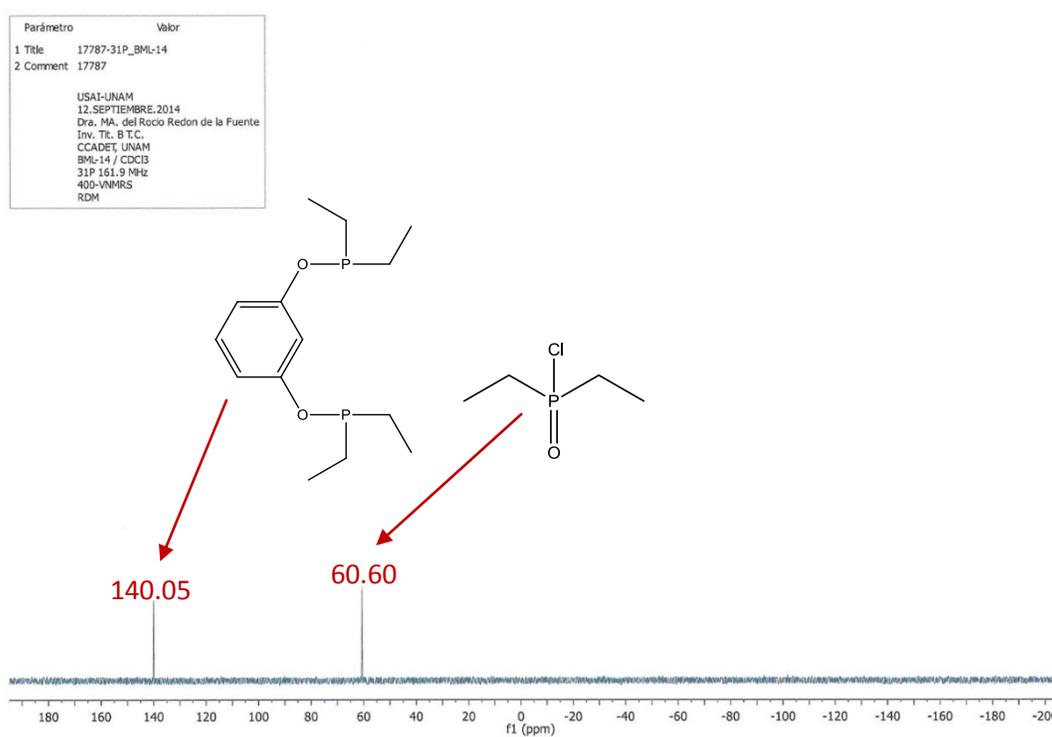
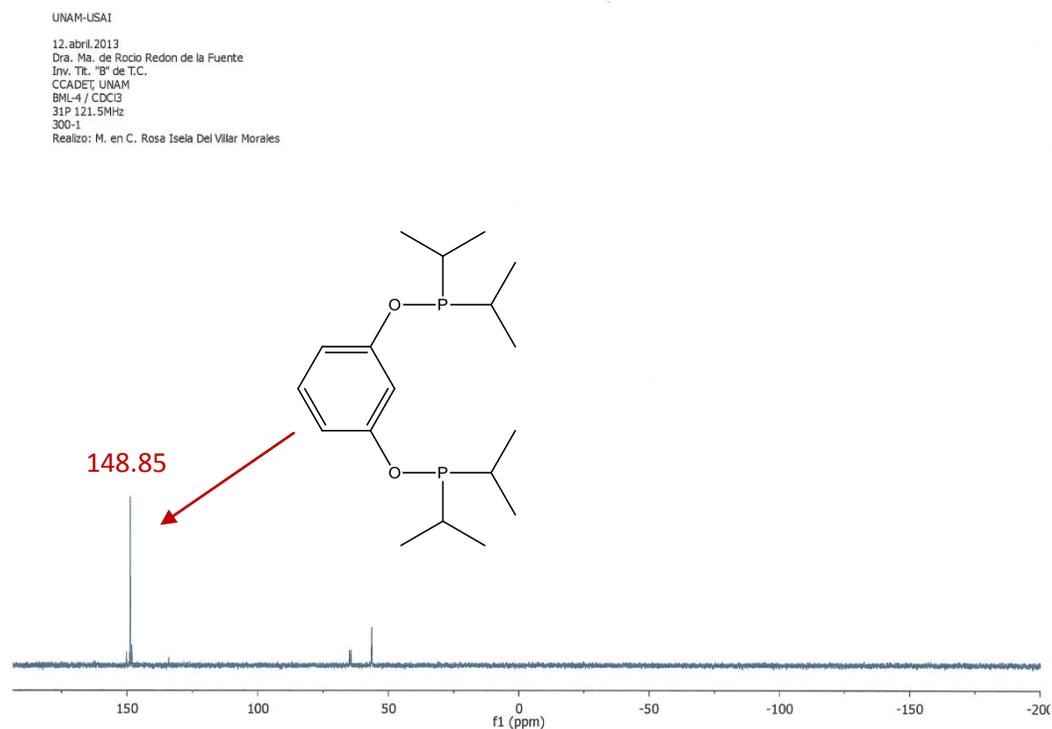
Todos los análisis descritos previamente se encuentran ordenados por compuestos y no por técnica, es decir, se incluyen los espectros obtenidos de los diferentes análisis realizados a un compuesto y posteriormente los del siguiente y así sucesivamente, empezando por los ligantes **1a-4a** seguido de los compuestos de Pd(II) con los ligantes tipo pinza **1b-4b**.

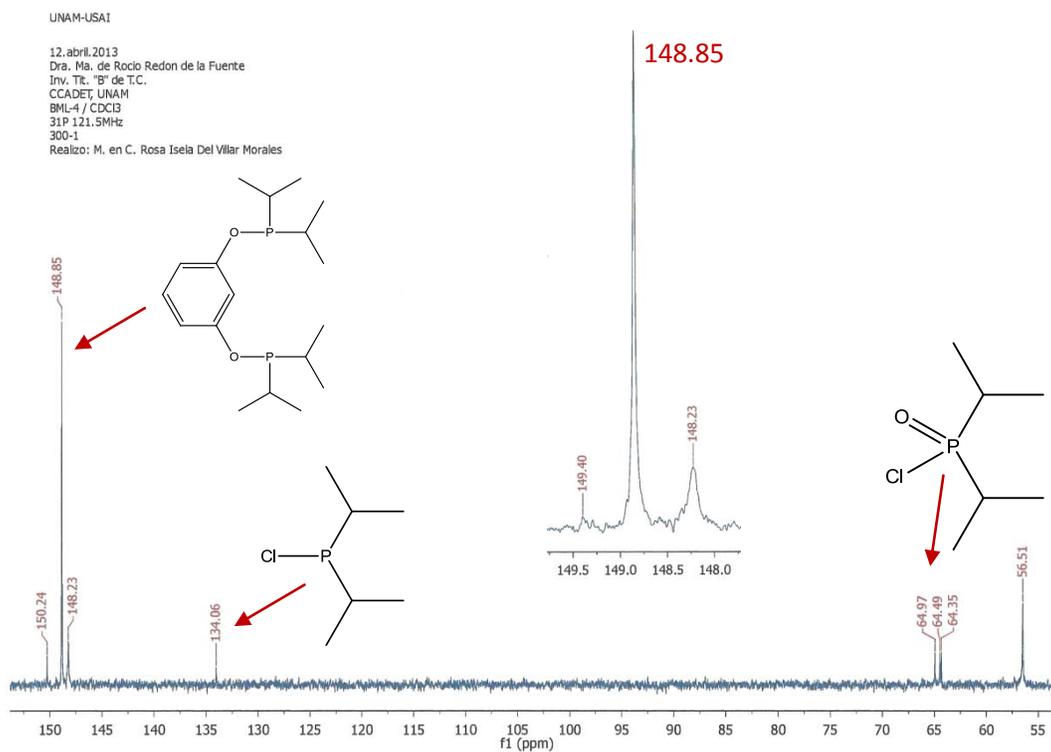
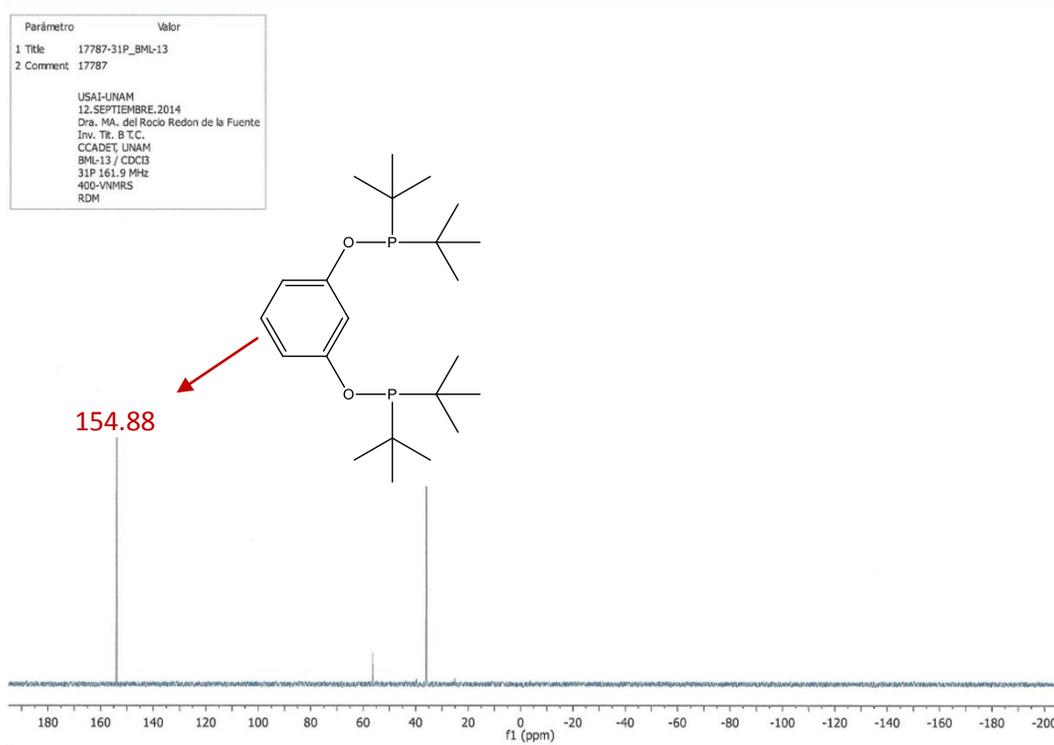
También se realizó el análisis elemental de los compuestos **1b-4b** obtenidos, el cual nos permite obtener el porcentaje de C, H y O presentes en la muestra, dichos resultados se presenta al final de los espectros de todos los compuestos de Pd(II) analizados.

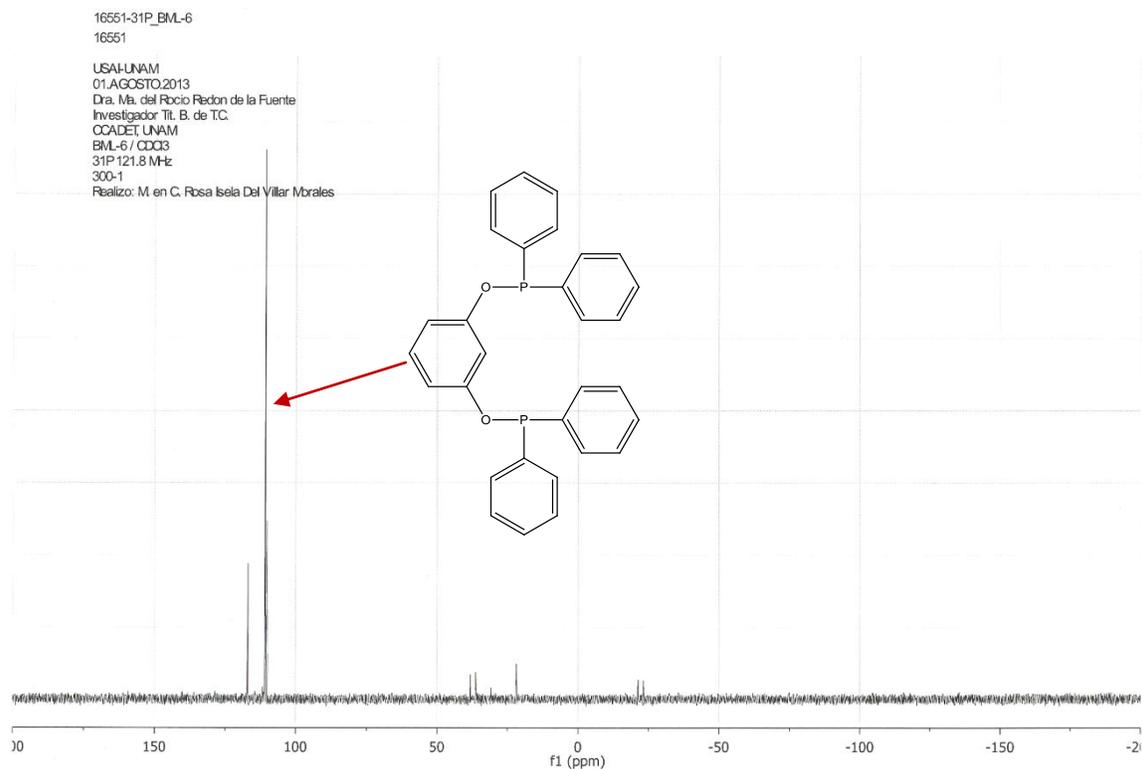
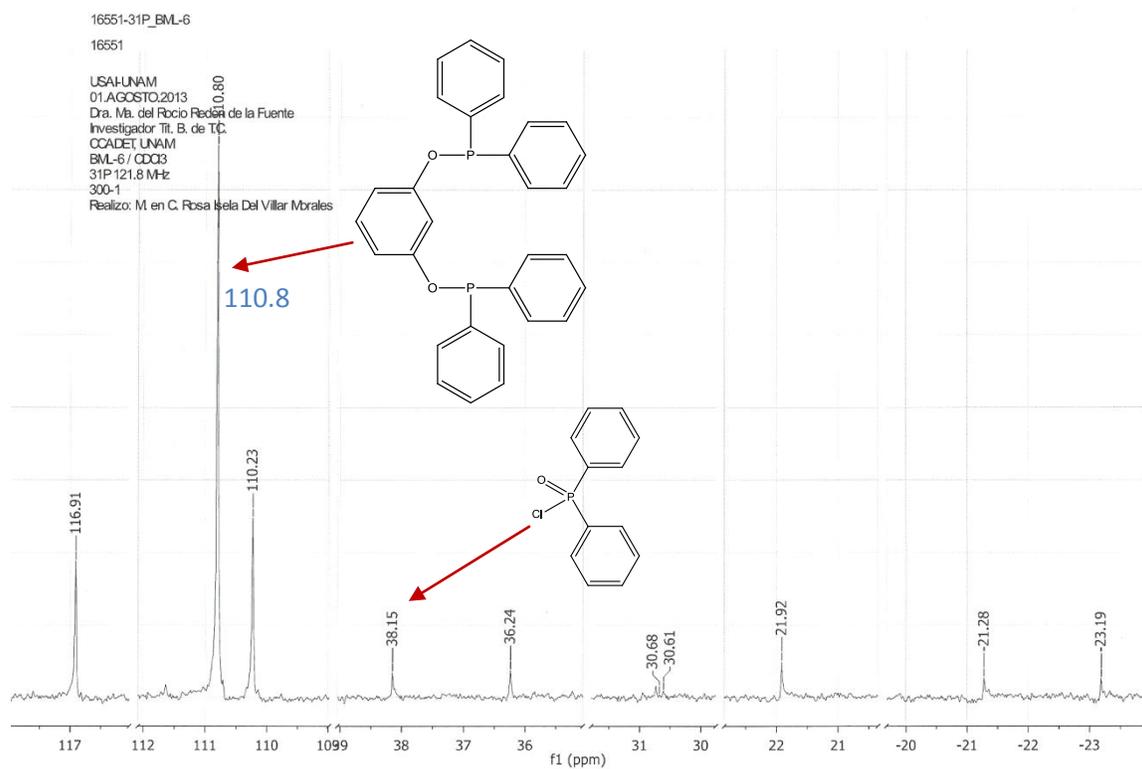
Se realizó la difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **2b-3b** para obtener la estructura de dichos compuestos y así confirmar que se trata de los compuestos buscados, en este anexo, se incluyen algunos de los resultados obtenidos en dicho análisis.

De igual manera se presentan los datos y la curva de estándar interno-analito que se utilizó para llevar a cabo la cuantificación del producto de la reacción catalizada en este trabajo (Suzuki-Miyaura, para la obtención de bifenilo).

Finalmente se presentan las fichas de patrones de difracción de diferentes especies de Pd, las cuales fueron utilizadas para llevar a cabo el análisis de las muestras analizadas por HRTEM.

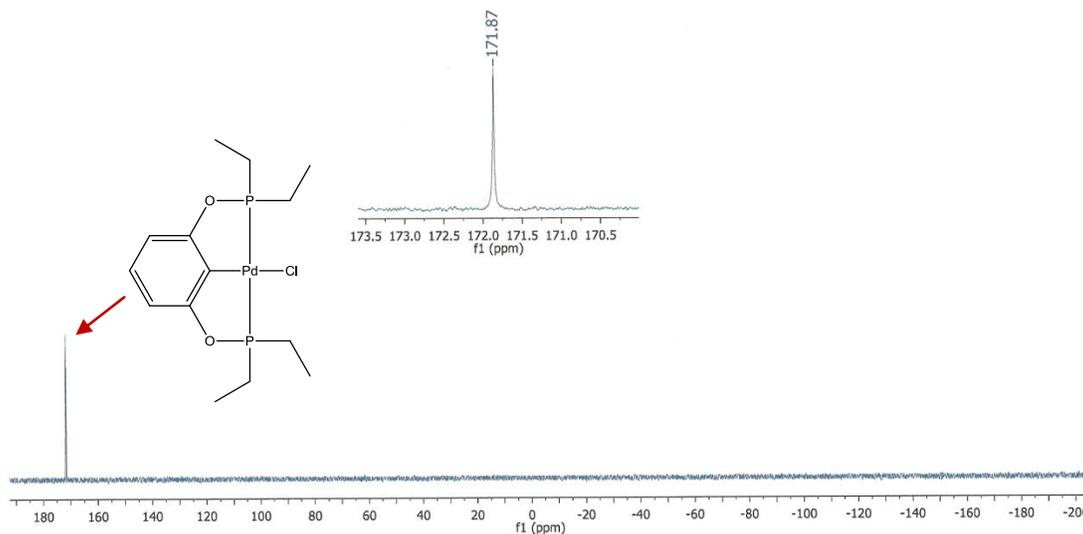
**Espectro 1.** Espectro de RMN-³¹P 161.9 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**1a**)**Espectro 2.** Espectro de RMN-³¹P 121.5 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**2a**)

**Espectro 3.** Espectro de RMN-³¹P 121.5 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**2a**)**Espectro 4.** Espectro de RMN-³¹P 121.5 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**3a**)

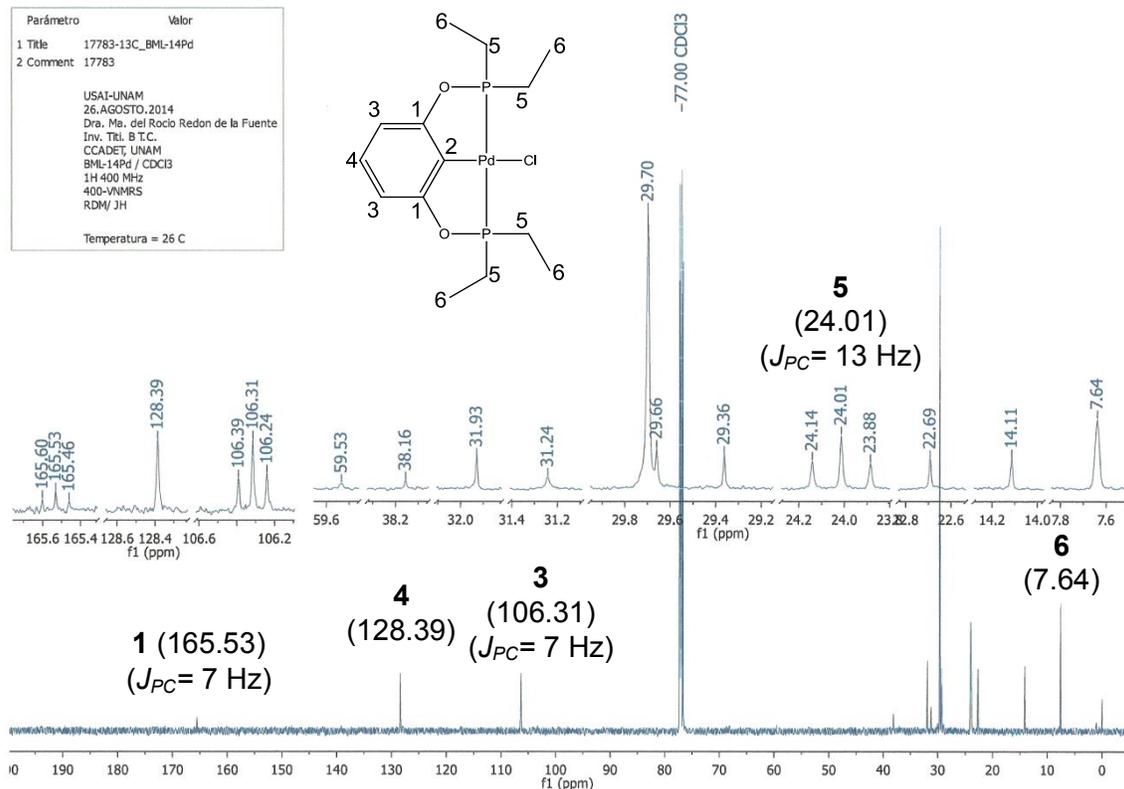
**Espectro 5.** Espectro de RMN-³¹P 121.8 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**4a**)**Espectro 6.** Espectro de RMN-³¹P 121.8 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**4a**)

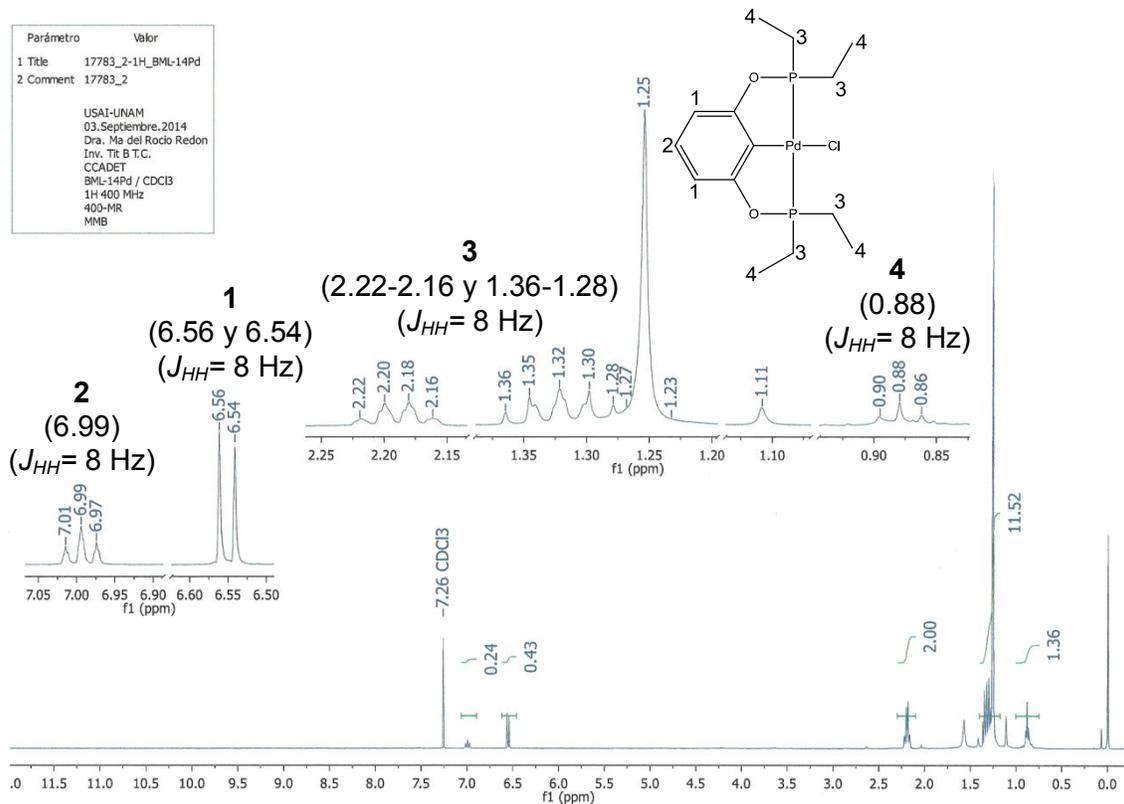
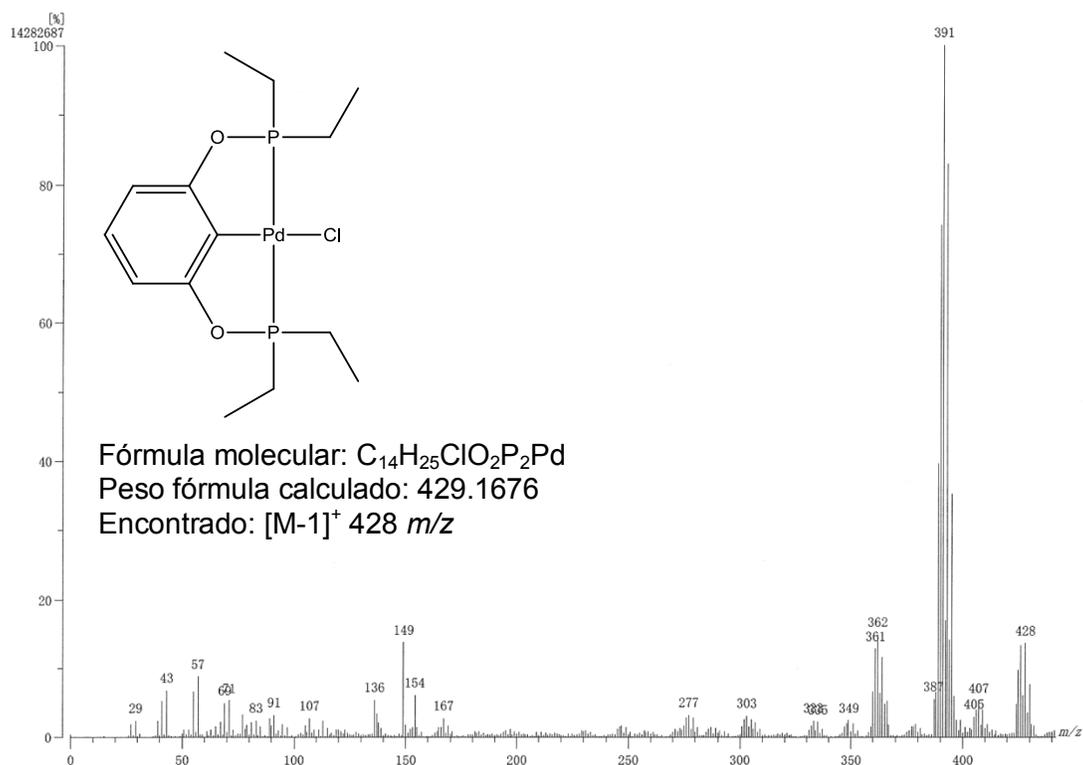
**Espectro 7.** Espectro de RMN-³¹P 121 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**1b**)

Parámetro	Valor
1 Title	17781-31P_BML-14Pd
2 Comment	17781
USAI-UNAM 21.AGOSTO.2014 Dra. Ma. del Rocío Redon de la Fuente Inv. Tit. B. T.C. CCADET, UNAM BML-14Pd / CDCl ₃ 31P 121 MHz 300-1 Realizo: M, en C. Rosa Isela Del Villar Morales	

**Espectro 8.** Espectro de RMN-¹³C 100 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 77.0 ppm) (**1b**)

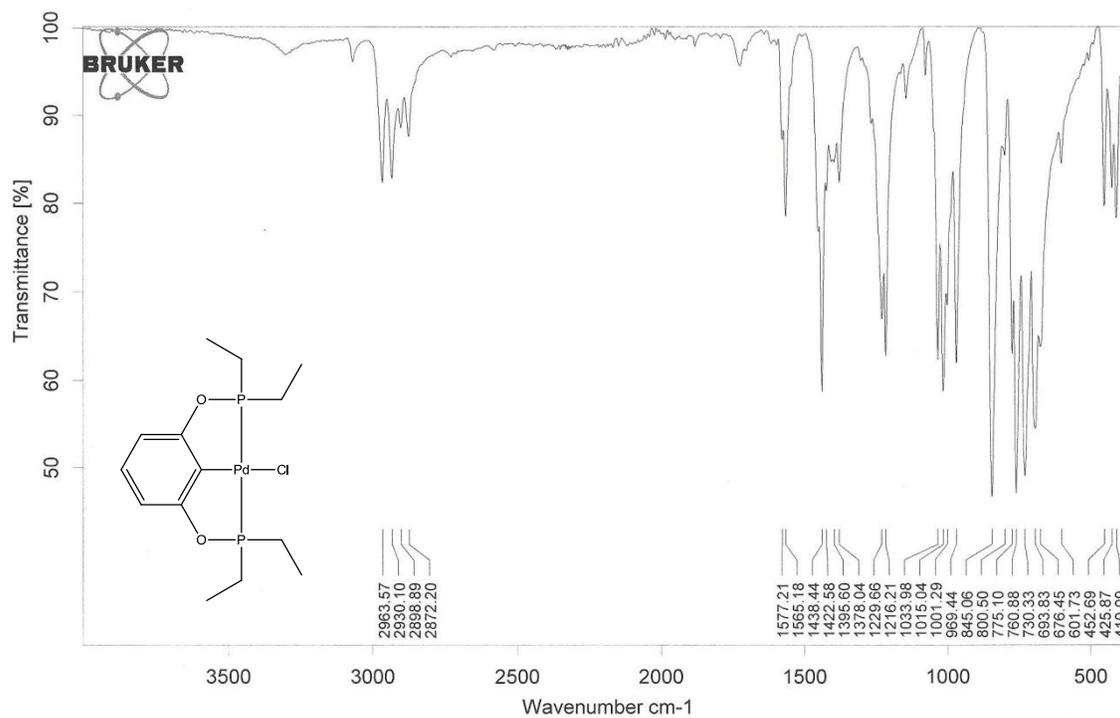
Parámetro	Valor
1 Title	17783-13C_BML-14Pd
2 Comment	17783
USAI-UNAM 26.AGOSTO.2014 Dra. Ma. del Rocío Redon de la Fuente Inv. Tit. B.T.C. CCADET, UNAM BML-14Pd / CDCl ₃ 1H 400 MHz 400-VNMRS RDM/JH Temperatura = 26 C	



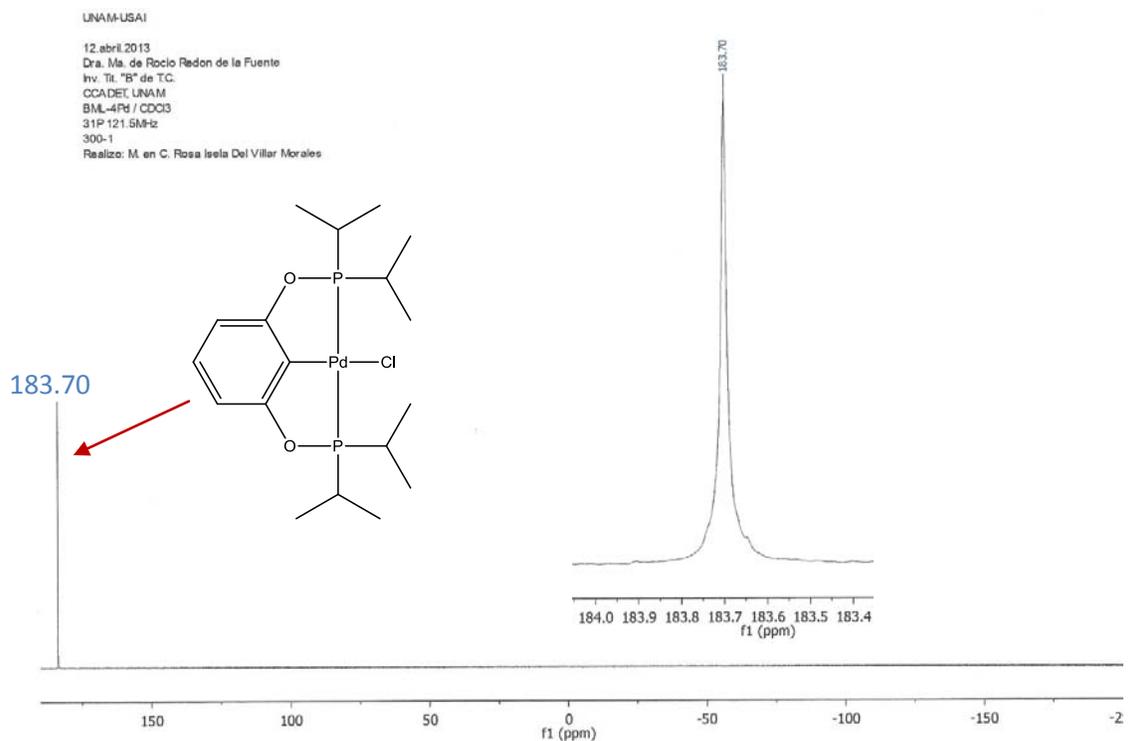
**Espectro 9.** Espectro de RMN-¹H 400 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 7.26 ppm) (**1b**)**Espectro 10.** Espectro de masas con ionización FAB, detección de iones positivos. (**1b**)



Espectro 11. Espectro de IR (1b)

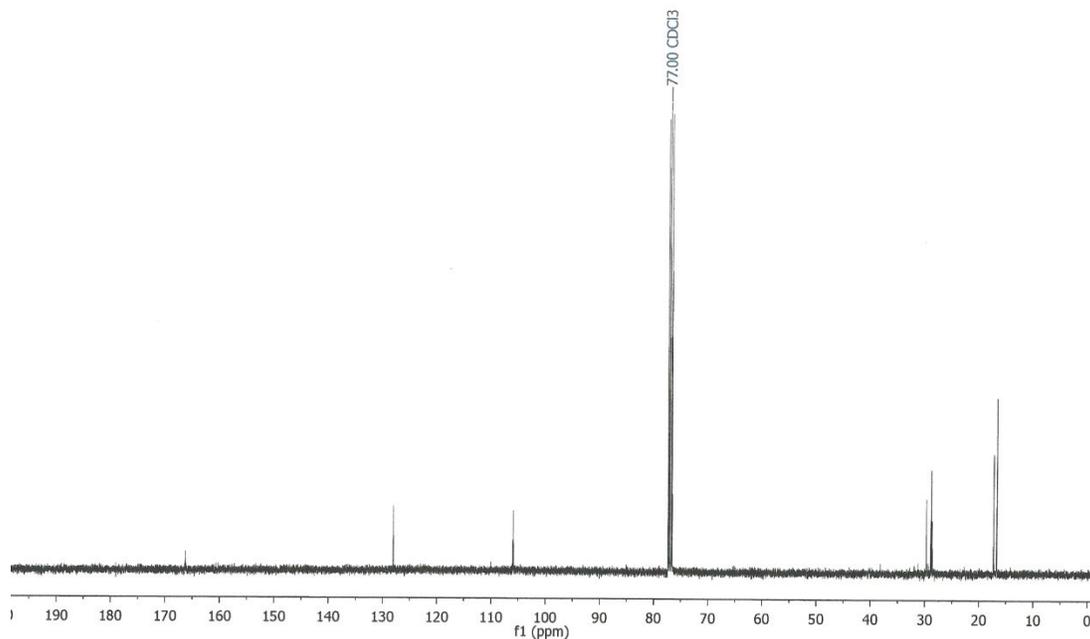


Espectro 12. Espectro de RMN-³¹P 121.5 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (2b)

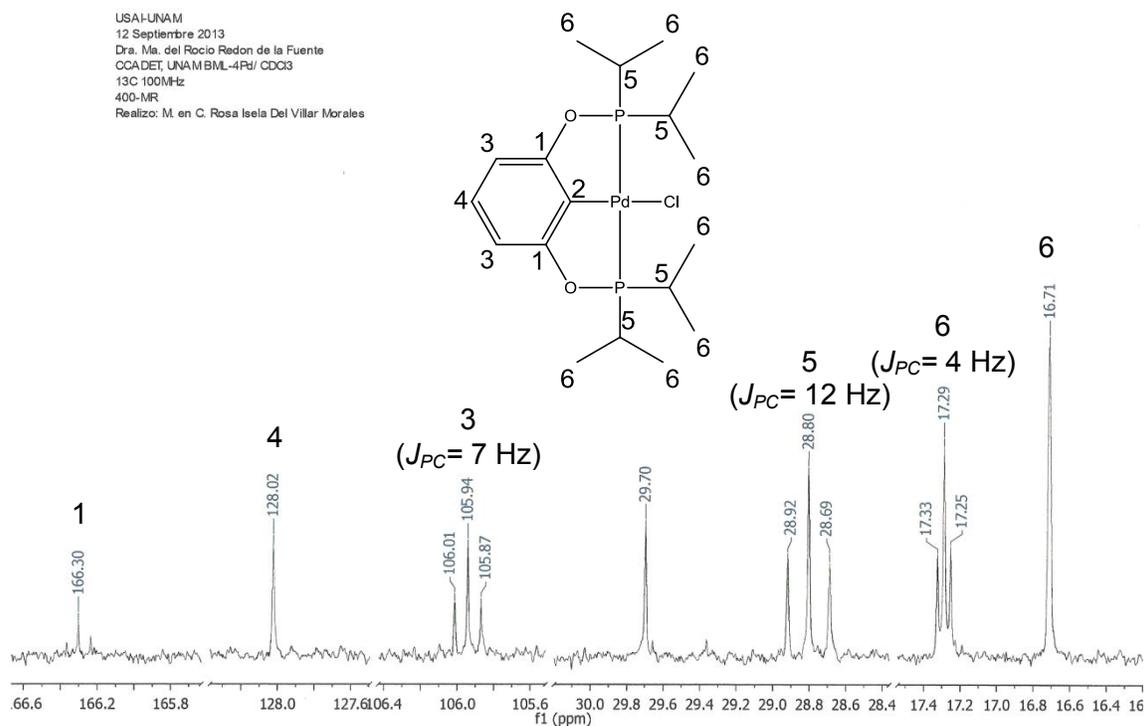


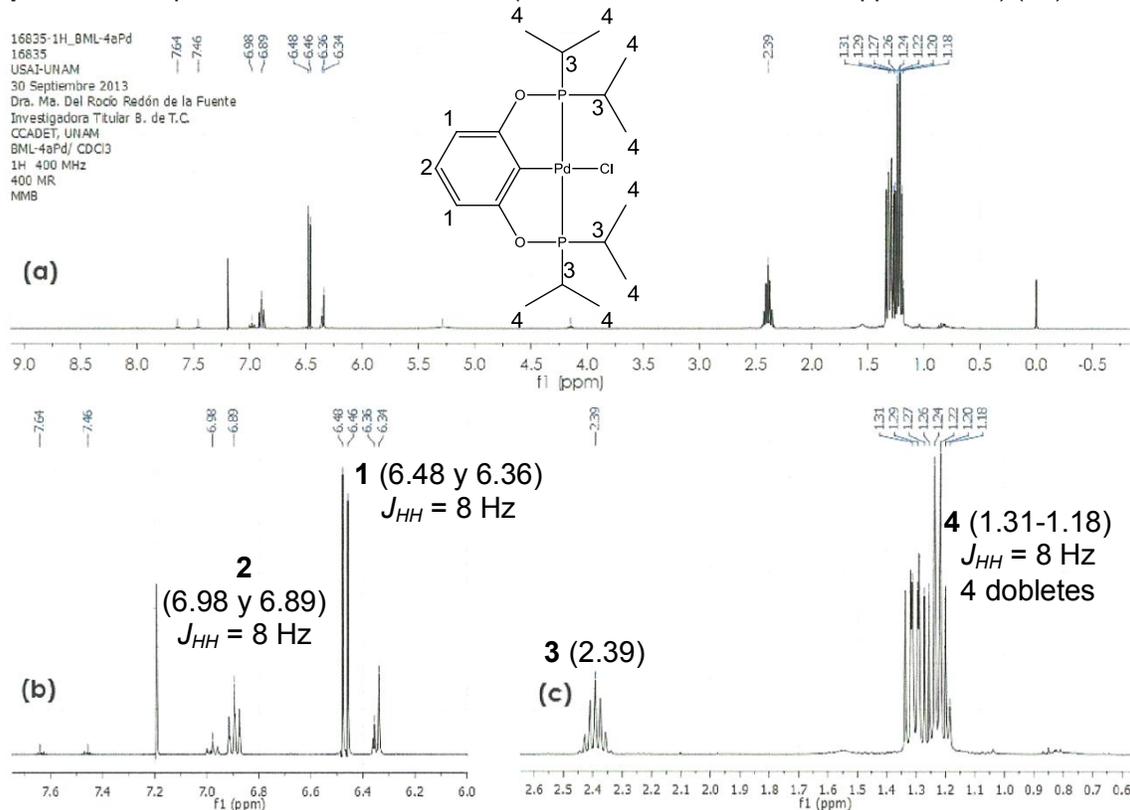
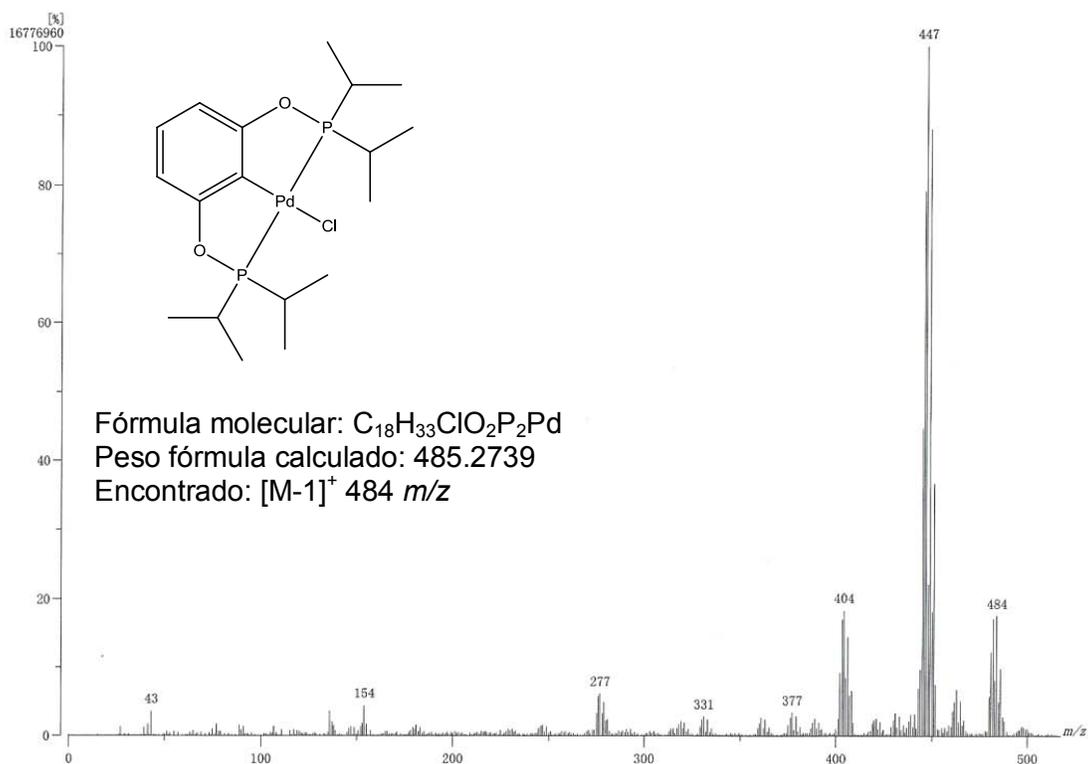
**Espectro 13.** Espectro de RMN-¹³C 100 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 77.0 ppm) (**2b**)

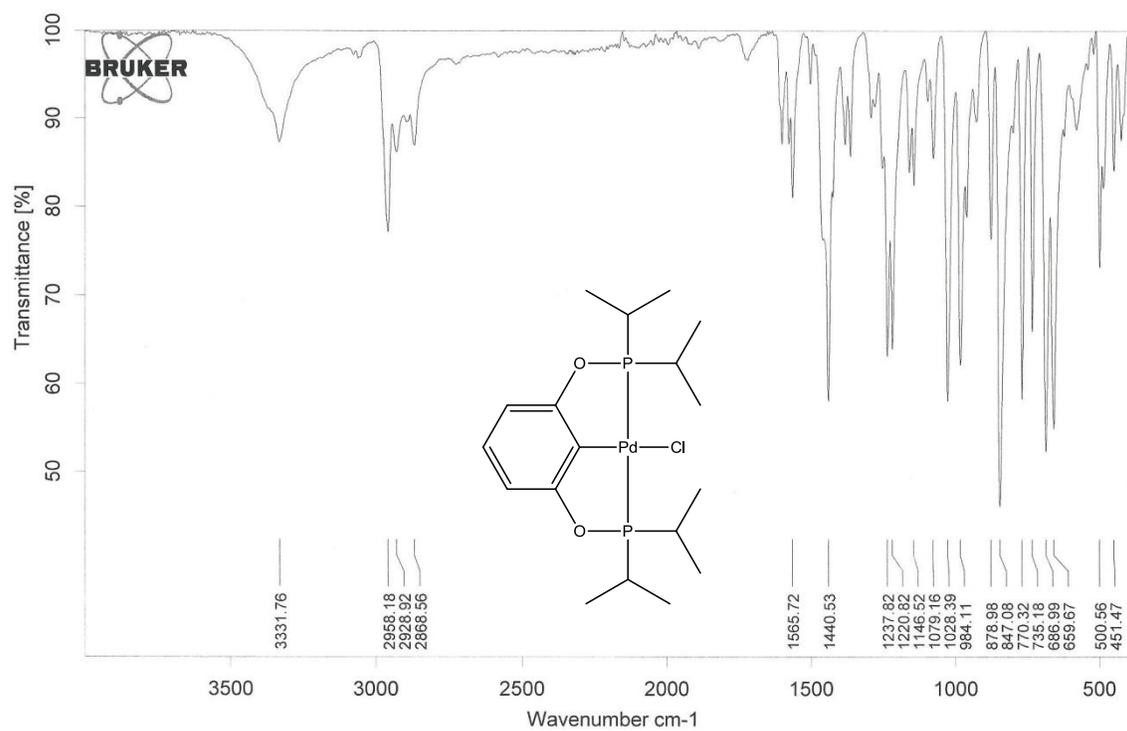
USAI-UNAM
12 Septiembre 2013
Dra. Ma. del Rocio Redon de la Fuente
OCADET, UNAM BML-4Prl/ CDCl₃
13C 100MHz
400-MR
Realizo: M. en C. Rosa Isela Del Villar Morales

**Espectro 14.** Espectro de RMN-¹³C 100 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 77.0 ppm) (**2b**)

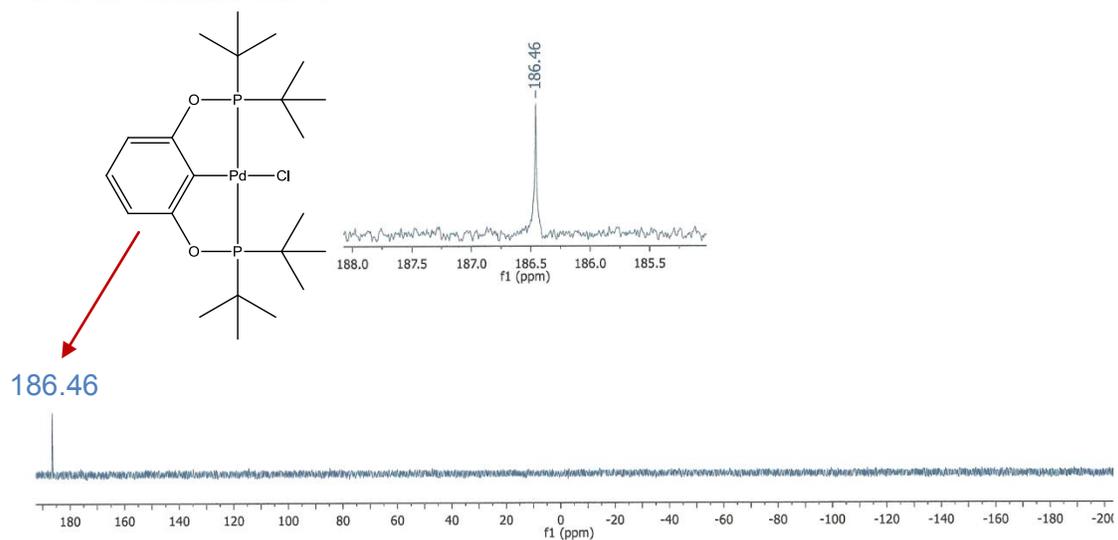
USAI-UNAM
12 Septiembre 2013
Dra. Ma. del Rocio Redon de la Fuente
OCADET, UNAM BML-4Prl/ CDCl₃
13C 100MHz
400-MR
Realizo: M. en C. Rosa Isela Del Villar Morales

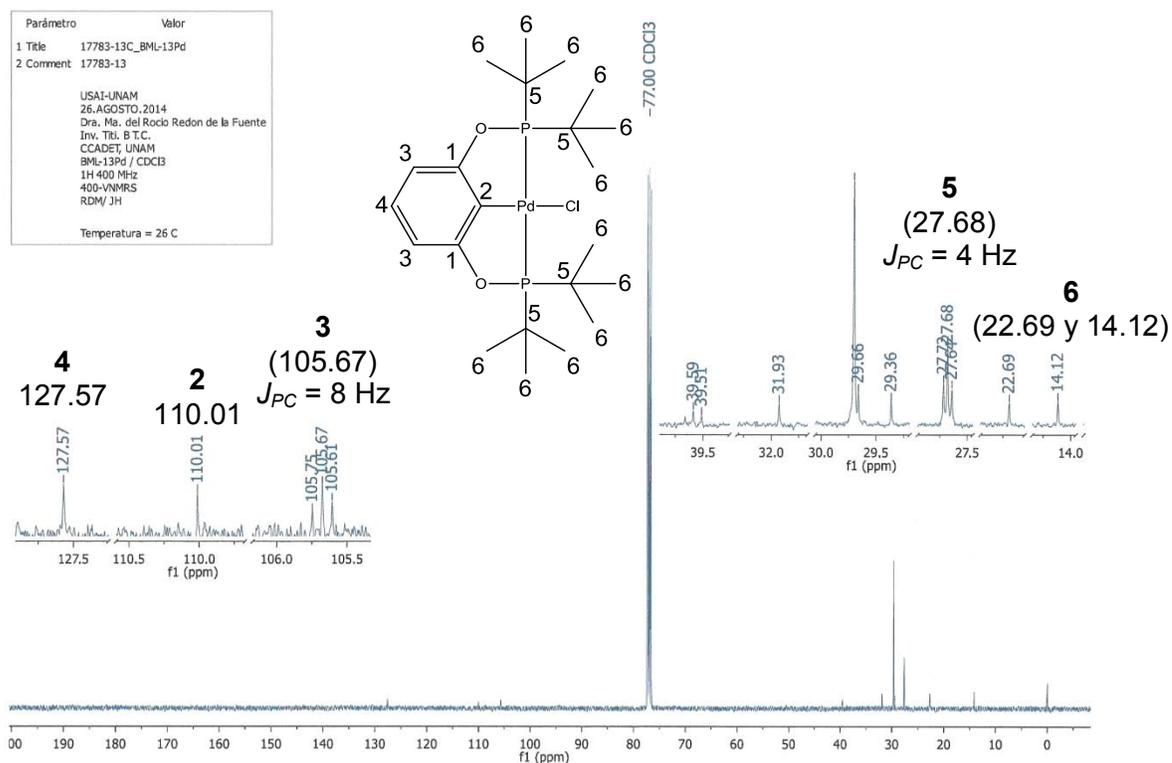
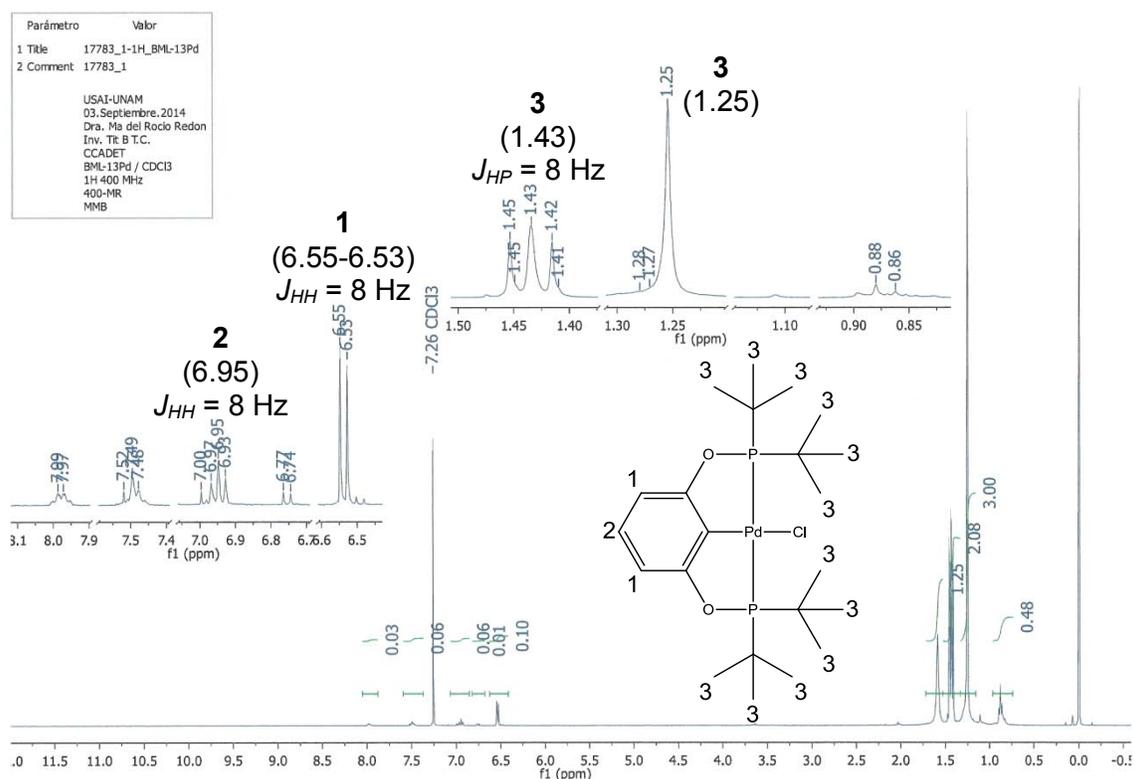


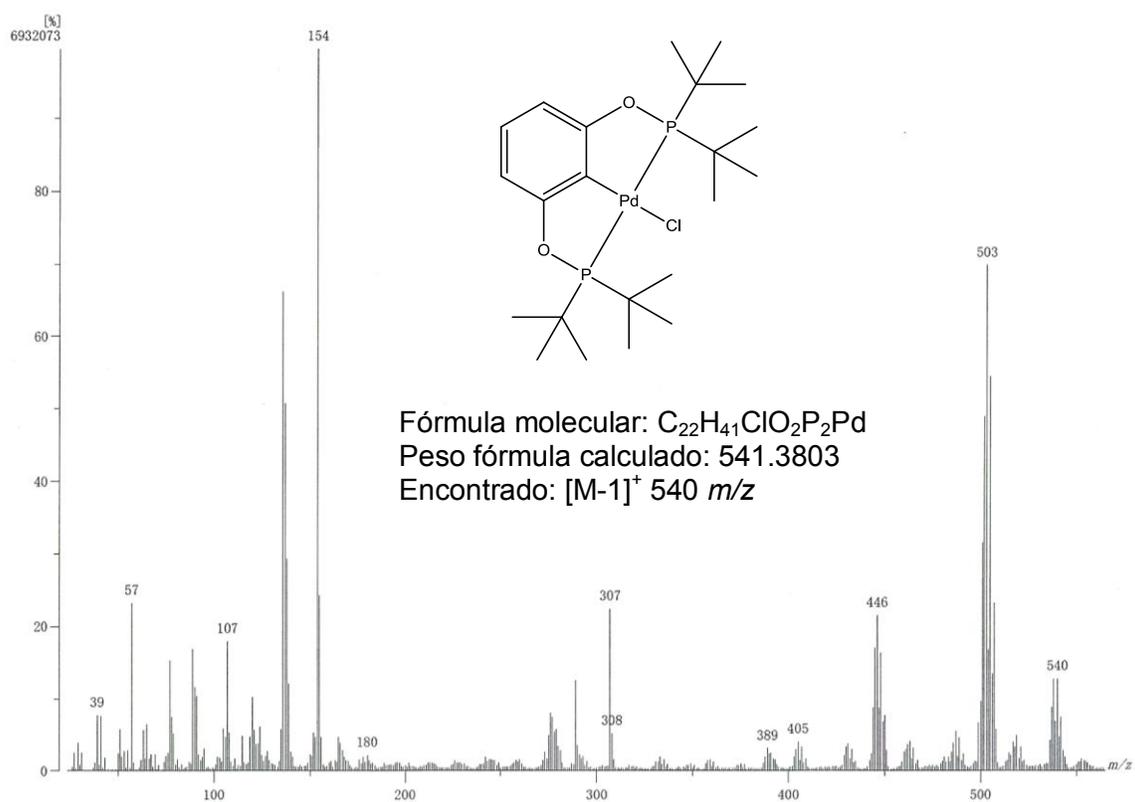
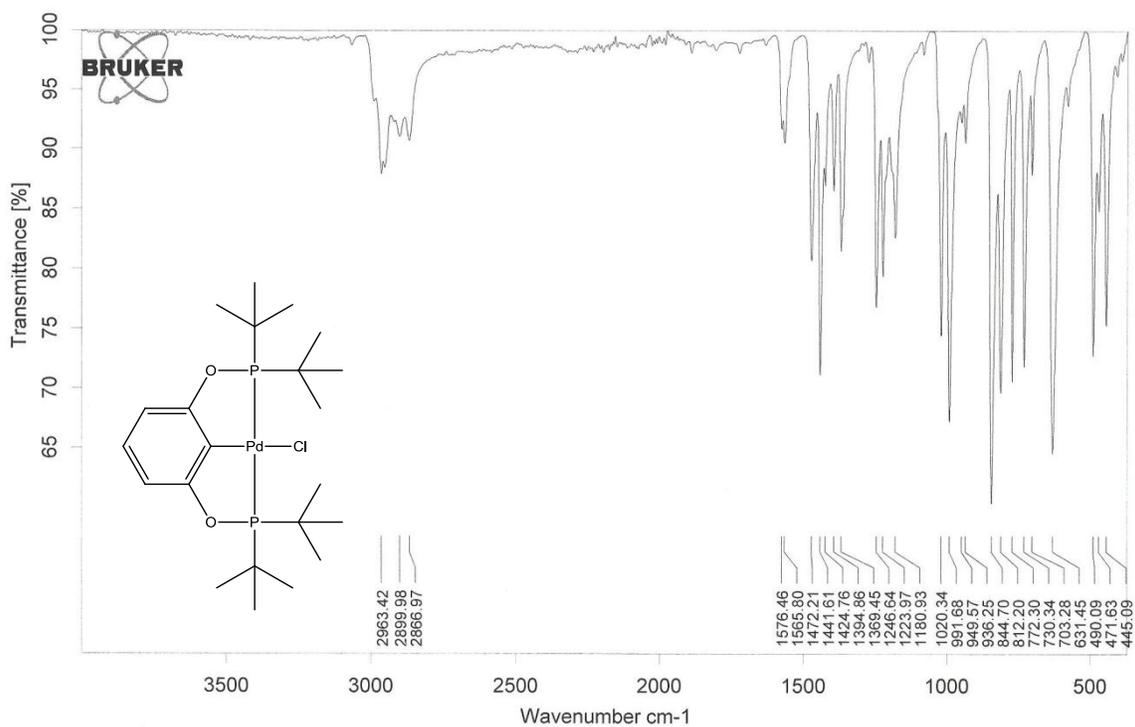
**Espectro 15.** Espectro de RMN-¹H 400 MHz (Referencia externa TMS a 0 ppm, CDCl₃) (**2b**)**Espectro 16.** Espectro de masas con ionización FAB, detección de iones positivos. (**2b**)

**Espectro 17. Espectro de IR (2b)****Espectro 18. Espectro de RMN- ^{31}P 121 MHz (Referencia externa H_3PO_4 a 0 ppm, CDCl_3) (3b)**

Parámetro	Valor
1 Title	17781-31P_BMI-13Pd
2 Comment	17781
USAI-UNAM	
21.AGOSTO.2014	
Dra. Ma. del Rocio Redon de la Fuente	
Inv. Tl. B. T.C.	
CCADET, UNAM	
BMI-13Pd / CDCl_3	
31P 121 MHz	
300-1	
Realizo: M. en C. Rosa Isela Del Villar Morales	

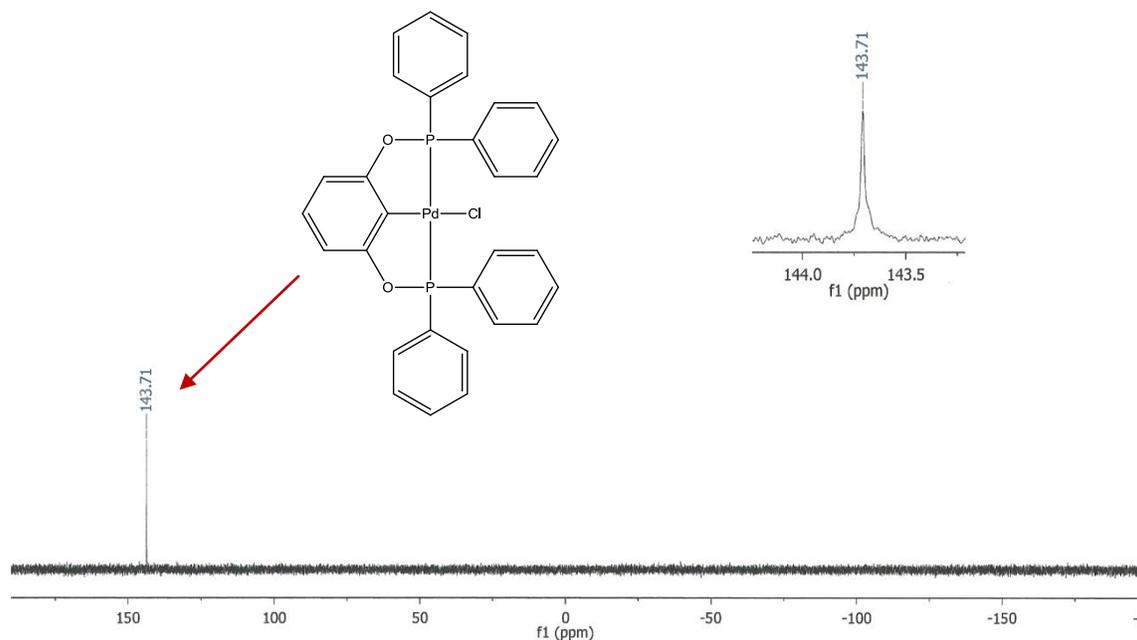


**Espectro 19.** Espectro de RMN-¹³C 100 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 77.0 ppm) (**3b**)**Espectro 20.** Espectro de RMN-¹H 400 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 7.26 ppm) (**3b**)

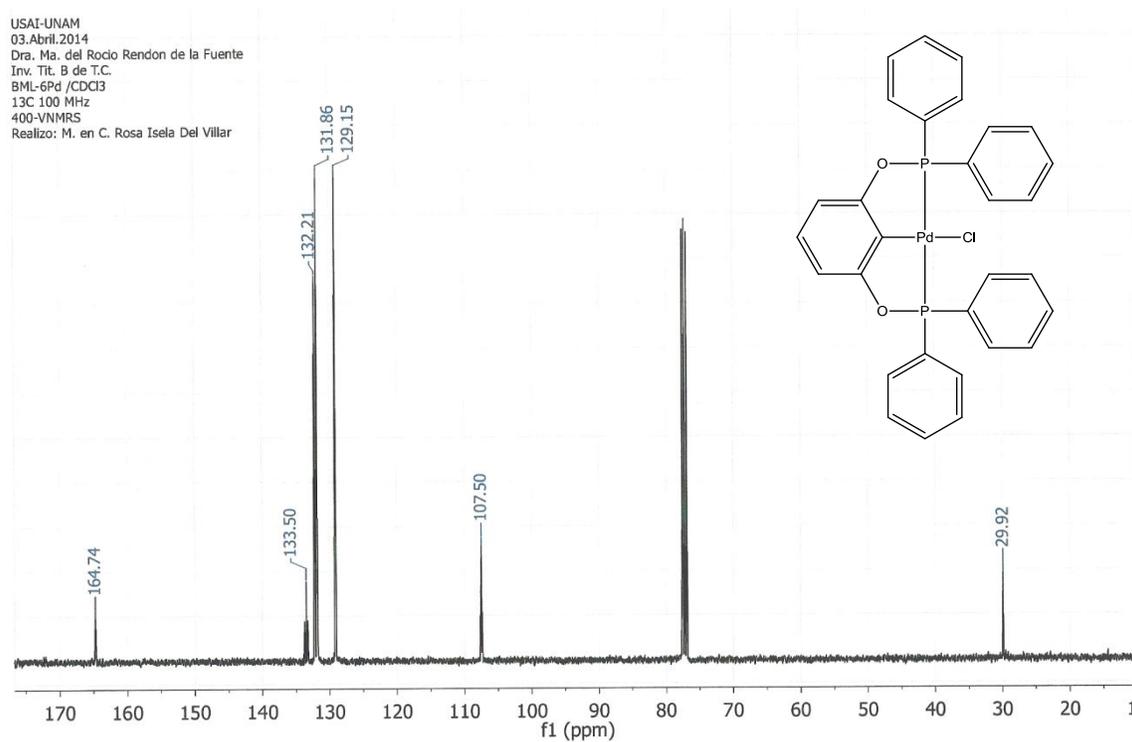
**Espectro 21.** Espectro de masas con ionización FAB, detección de iones positivos. **(3b)****Espectro 22.** Espectro de IR **(3b)**

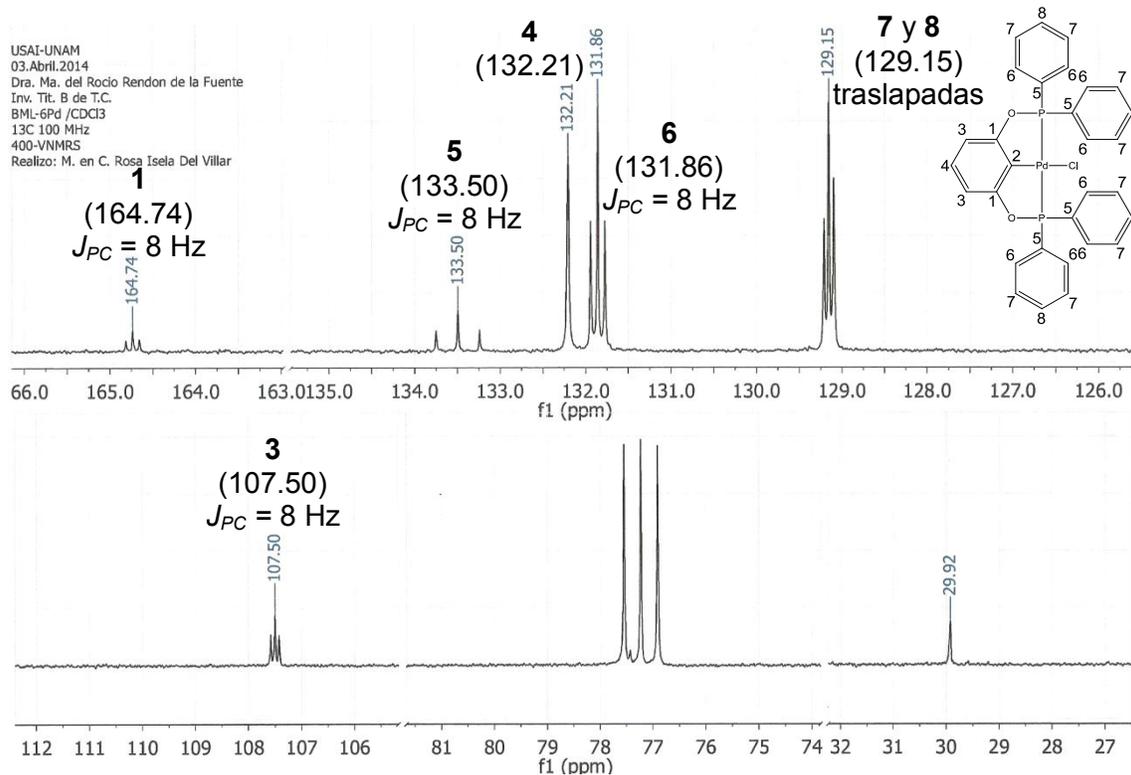
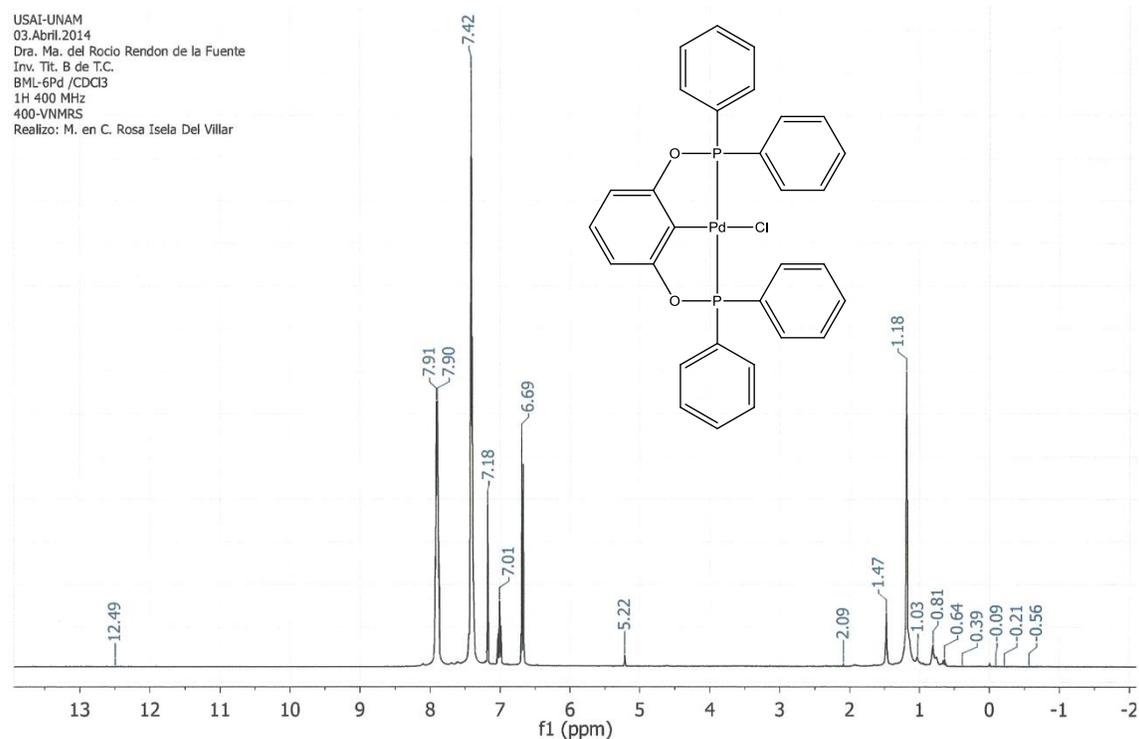
**Espectro 23.** Espectro de RMN-³¹P 121 MHz (Referencia externa H₃PO₄ a 0 ppm, CDCl₃) (**4b**)

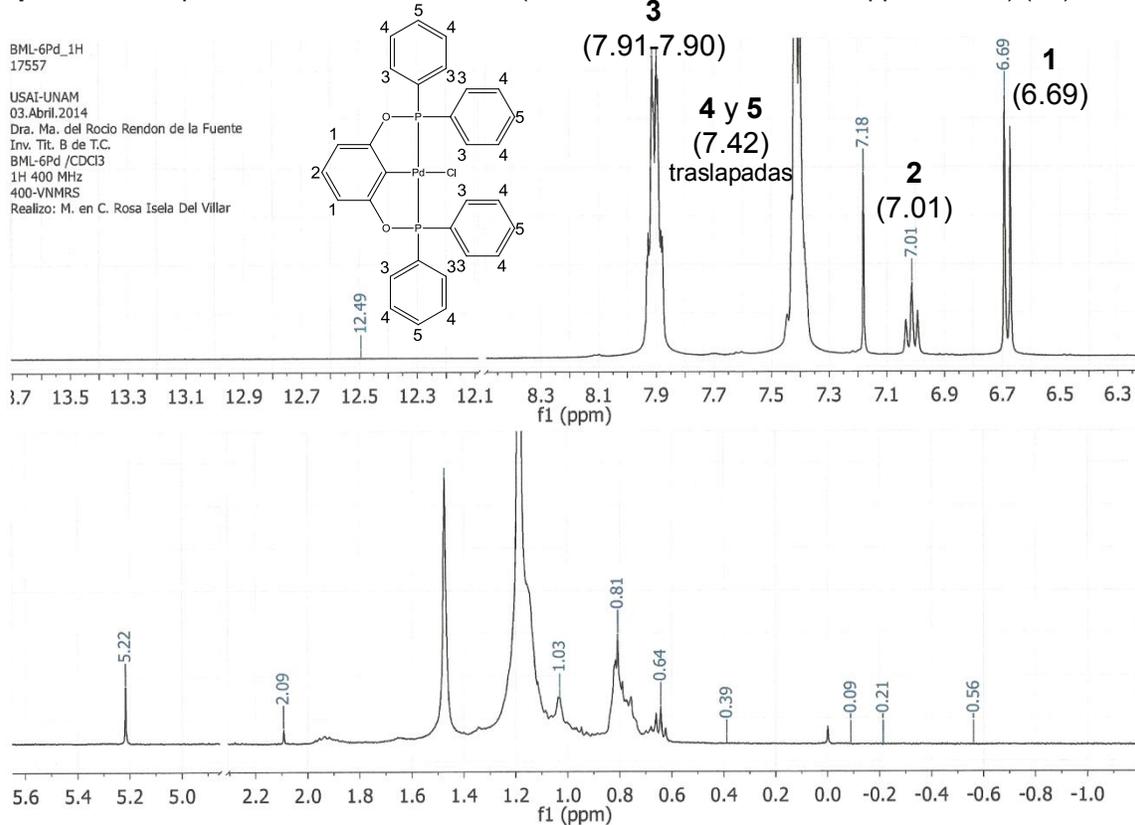
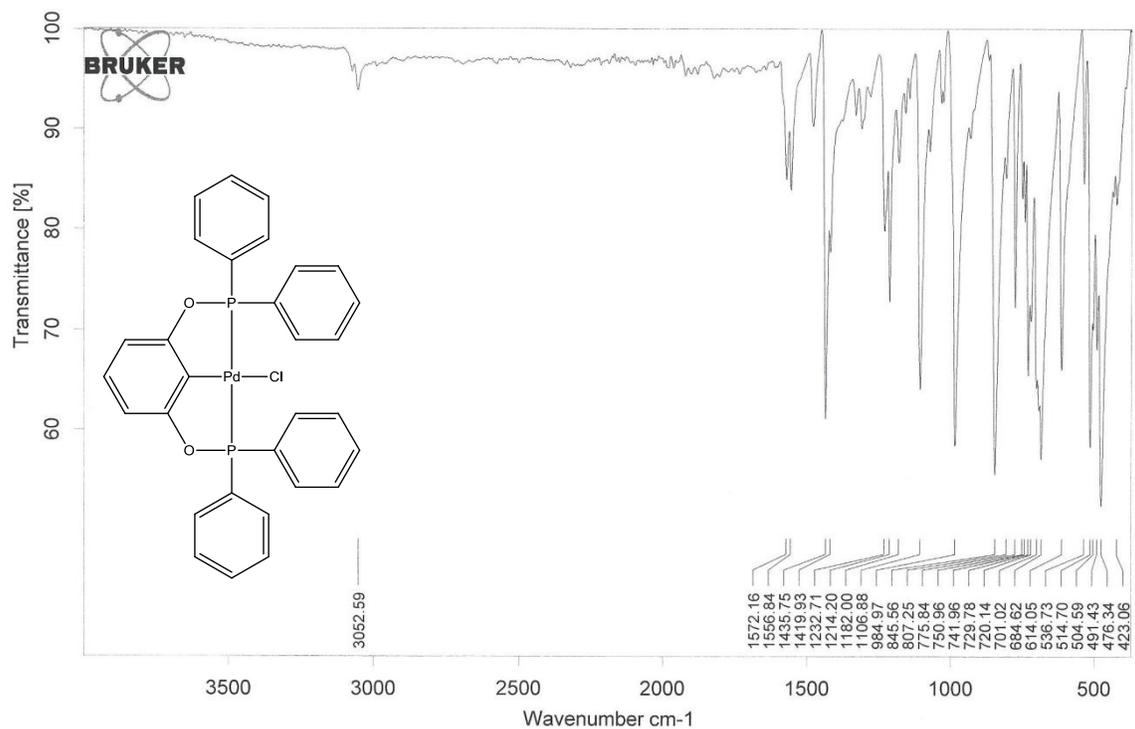
USAI-UNAM
12 SEPTIEMBRE 2013
Dra. Ma. del Rocio Redon de la Fuente
CCA-DET, UNAM
BML-6Pd / CDCl₃
31P 121 MHz
300-1
Realizo: M. en C. Rosa Isela Del Villar Morales

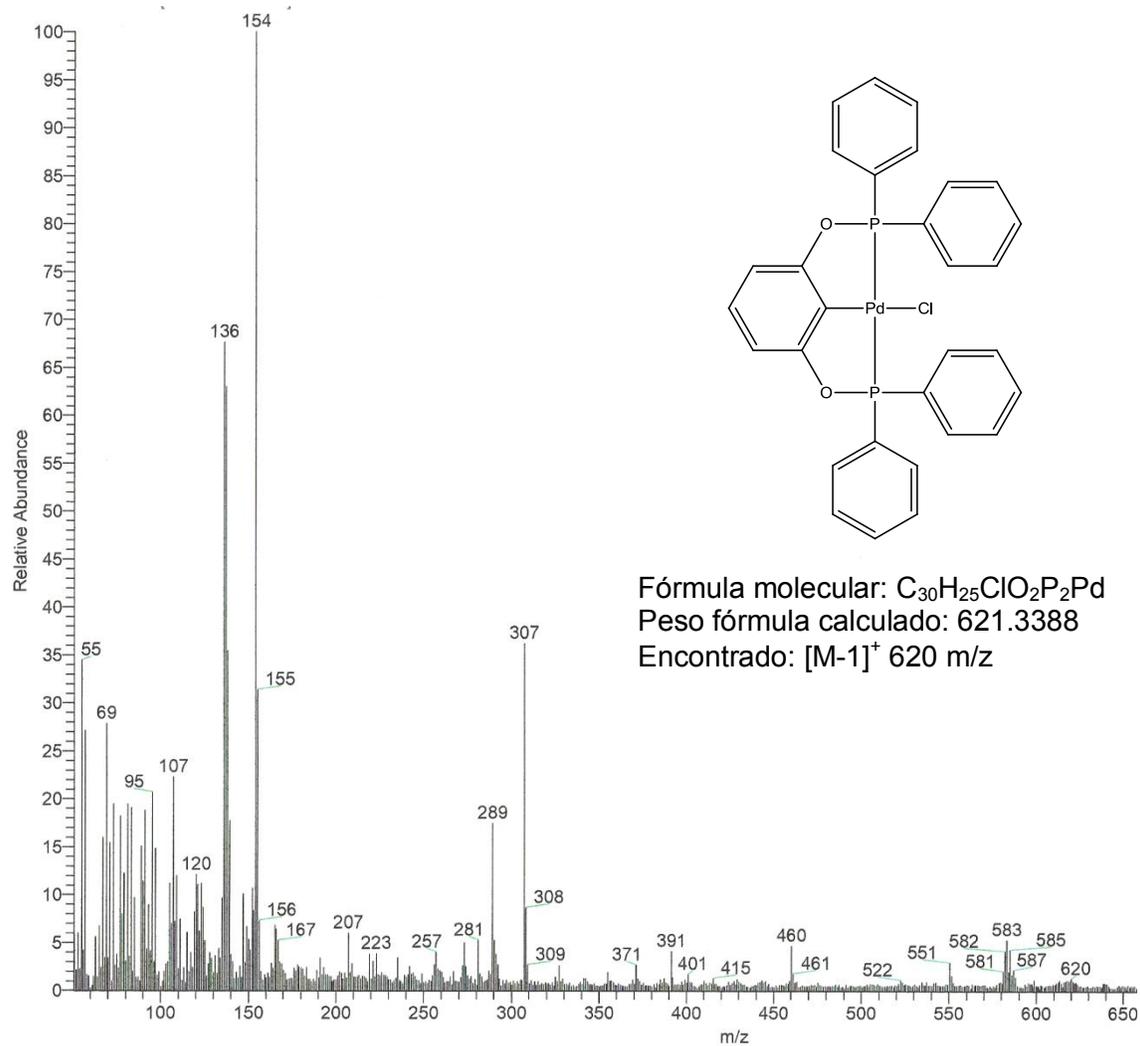
**Espectro 24.** Espectro de RMN-¹³C 100 MHz (Referencia, residual de CDCl₃ a 77.0 ppm) (**4b**)

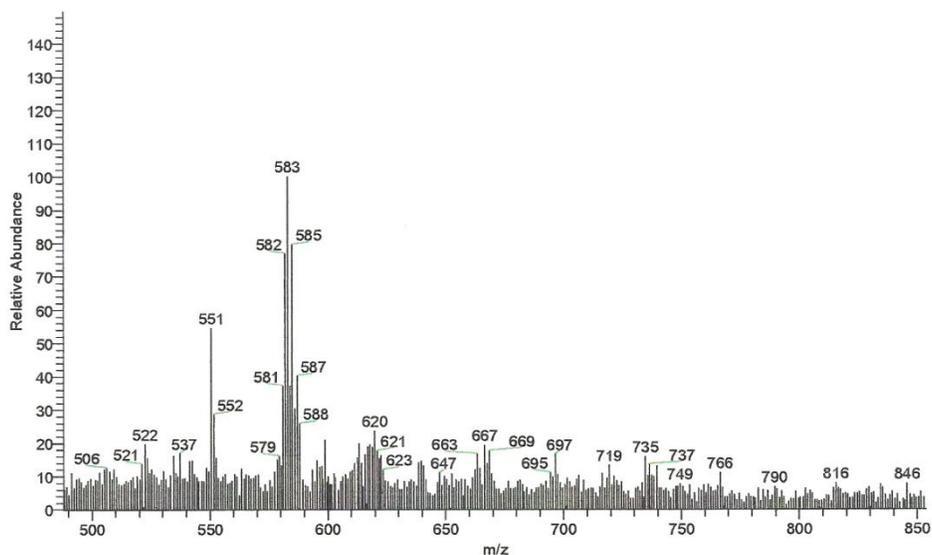
USAI-UNAM
03.Abril.2014
Dra. Ma. del Rocio Redon de la Fuente
Inv. Tit. B de T.C.
BML-6Pd / CDCl₃
13C 100 MHz
400-VNMRS
Realizo: M. en C. Rosa Isela Del Villar



**Espectro 25.** Espectro de RMN-¹³C 100 MHz (Referencia residual de CDCl₃ a 77.0 ppm) (**4b**)**Espectro 26.** Espectro de RMN-¹H 400 MHz (Referencia externa TMS a 0 ppm, CDCl₃) (**4b**)

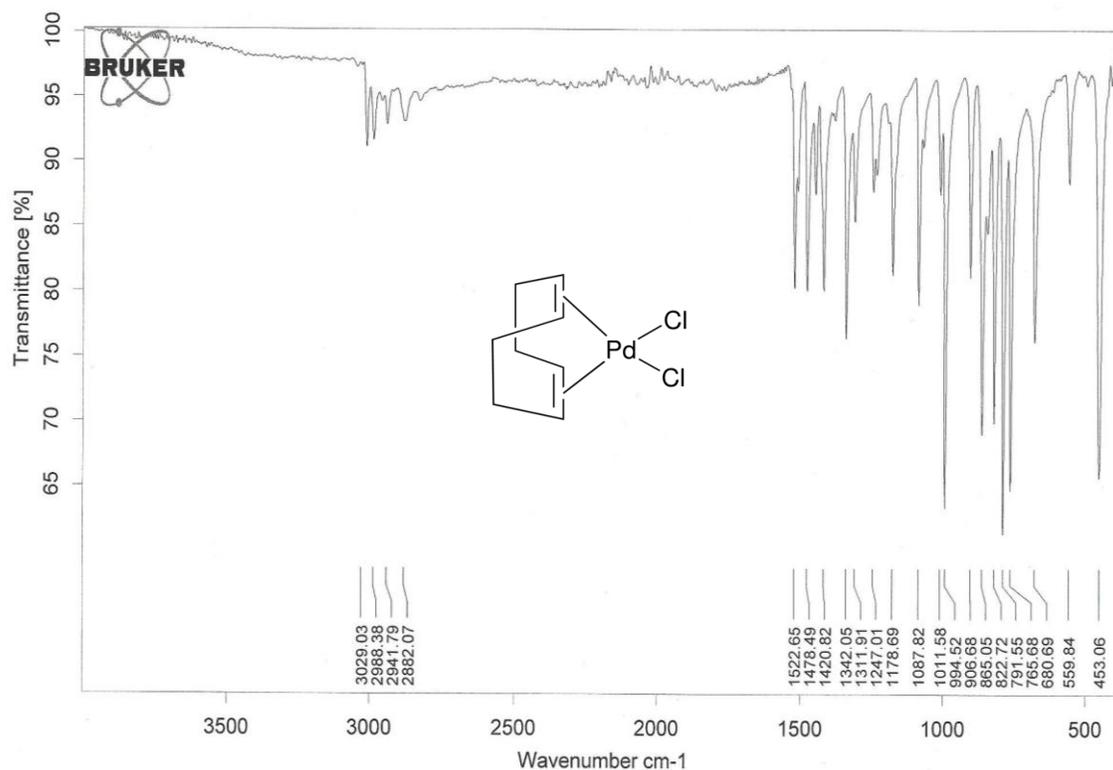
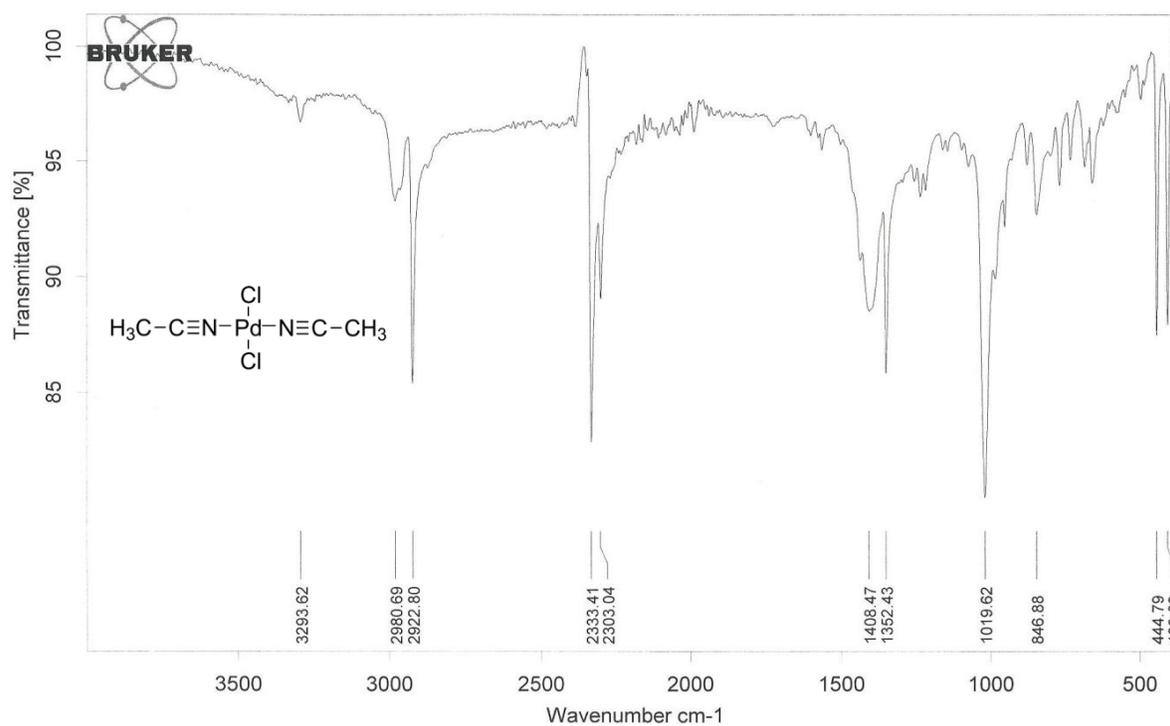
**Espectro 27.** Espectro de RMN-¹H 400 MHz (Referencia externa TMS a 0 ppm, CDCl₃) (**4b**)**Espectro 28.** Espectro de IR (**4b**)

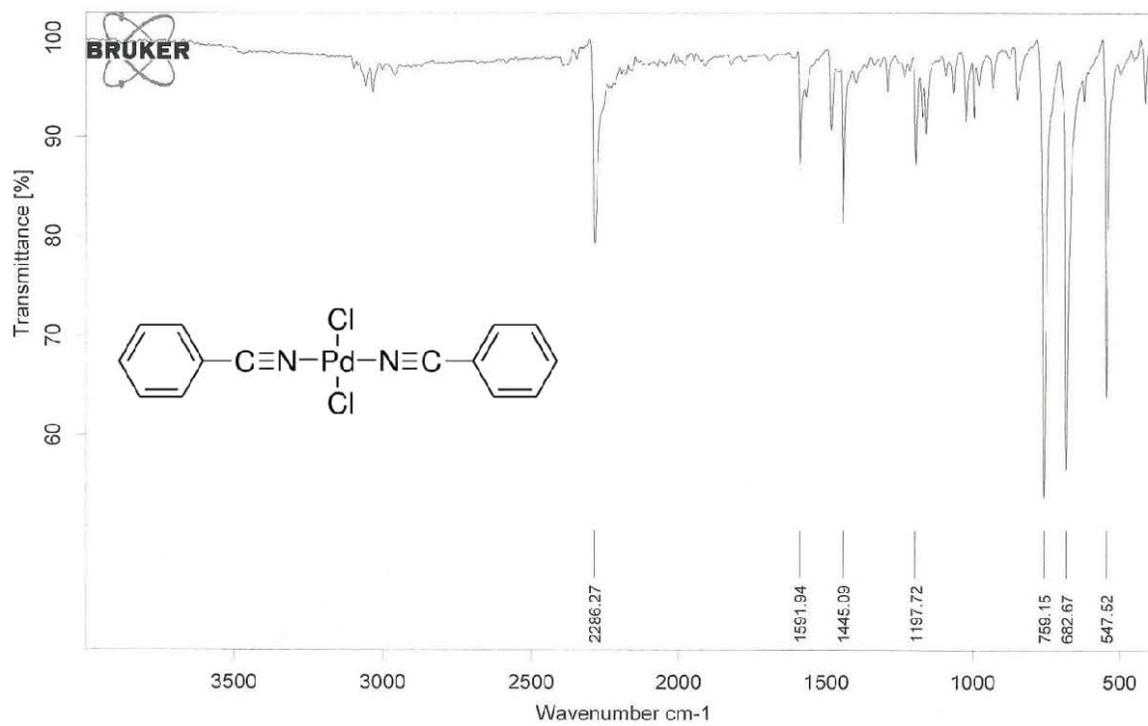
**Espectro 29.** Espectro de masas con ionización FAB, detección de iones positivos. (4b)



Análisis elemental: **1b** (BML-14Pd), **2b** (BML-3Pd), **3b** (BML-13Pd) y **4b** (BML-6Pd)

Clave de la muestra	Cantidad de muestra analizada (mg)	% Experimental (1er. análisis)	% Experimental (2º. análisis)	Promedio (%)
BML-3Pd	1.636	C= 44.59	C= 45.77	C= 45.063
	1.789	H= 6.35	H= 6.67	H= 6.633
		N= 0.56	N= 0.71	N= 0.633
BML-6Pd	1.653	S= 0.03	S= 0.04	S= 0.110
	1.552	C= 57.98	C= 58.23	C= 58.105
		H= 3.20	H= 3.52	H= 3.360
BML-13Pd	1.451	N= 0.73	N= 0.92	N= 0.825
	1.337	S= -0.08	S= -0.19	S= -0.135
		C= 49.28	C= 49.07	C= 49.175
BML-14Pd	1.576	H= 7.14	H= 7.17	H= 7.155
	1.469	N= 0.8	N= 0.93	N= 0.865
		S= -0.79	S= 0.33	S= -0.230
BML-14Pd	1.576	C= 40.19	C= 40.28	C= 40.235
	1.469	H= 5.34	H= 5.46	H= 5.400
		N= 0.81	N= 0.96	N= 0.885
		S= 0.18	S= -0.09	S= 0.045

**Espectro 30. Espectro de IR [PdCl₂(COD)]****Espectro 31. Espectro de IR [PdCl₂(CH₃CN)₂]**

**Espectro 32. Espectro de IR [PdCl₂(C₆H₅CN)₂]**

Datos cristalográficos del compuesto **3b** [PdCl(C₆H₃-1,3-(OP^tBut₂)₂)].Table 1. Crystal data and structure refinement for **BML-6Pd**.

Identification code	446XYZ14 (Solved by: Rubén A. Toscano)	
Project Title	BML-6Pd	
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₃ Cl O ₂ P ₂ Pd	
Formula weight	619.27	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 15.2992(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.0445(4)$ Å	$\beta = 91.6488(7)^\circ$
	$c = 17.3891(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2671.13(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.540 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.941 mm ⁻¹	
F(000)	1248	
Crystal size / colour / shape	0.432 x 0.407 x 0.262 mm / colourless / prism	
Theta range for data collection	2.342 to 27.471°	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19, -13 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	26533	
Independent reflections	6104 [$R(\text{int}) = 0.0284$]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Measurement device	Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7906 and 0.6867	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6104 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F^2	1.051	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0256, wR2 = 0.0568$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0326, wR2 = 0.0616$	
Extinction coefficient	0.0054(2)	
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.351 e.Å ⁻³	

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **BML-6Pd**.

Pd(1)-C(2)	1.9852(19)	C(13)-C(14)	1.385(3)
Pd(1)-P(1)	2.2727(5)	C(14)-C(15)	1.375(4)
Pd(1)-P(2)	2.2730(6)	C(14)-H(14)	0.9300
Pd(1)-Cl(1)	2.3572(5)	C(15)-C(16)	1.370(5)
P(1)-O(1)	1.6448(14)	C(15)-H(15)	0.9300
P(1)-C(13)	1.793(2)	C(16)-C(17)	1.356(5)
P(1)-C(7)	1.801(2)	C(16)-H(16)	0.9300
P(2)-O(2)	1.6430(16)	C(17)-C(18)	1.388(4)
P(2)-C(19)	1.800(2)	C(17)-H(17)	0.9300
P(2)-C(25)	1.801(2)	C(18)-H(18)	0.9300
O(1)-C(1)	1.389(3)	C(19)-C(24)	1.371(3)
O(2)-C(3)	1.396(3)	C(19)-C(20)	1.378(3)
C(1)-C(6)	1.383(3)	C(20)-C(21)	1.376(4)
C(1)-C(2)	1.394(3)	C(20)-H(20)	0.9300
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(21)-C(22)	1.341(4)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(21)-H(21)	0.9300
C(4)-C(5)	1.380(4)	C(22)-C(23)	1.354(5)
C(4)-H(4)	0.9300	C(22)-H(22)	0.9300
C(5)-C(6)	1.382(3)	C(23)-C(24)	1.390(4)
C(5)-H(5)	0.9300	C(23)-H(23)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300	C(24)-H(24)	0.9300
C(7)-C(8)	1.385(3)	C(25)-C(30)	1.370(4)
C(7)-C(12)	1.387(3)	C(25)-C(26)	1.376(4)
C(8)-C(9)	1.383(3)	C(26)-C(27)	1.389(5)
C(8)-H(8)	0.9300	C(26)-H(26)	0.9300
C(9)-C(10)	1.368(4)	C(27)-C(28)	1.354(6)
C(9)-H(9)	0.9300	C(27)-H(27)	0.9300
C(10)-C(11)	1.371(4)	C(28)-C(29)	1.353(5)
C(10)-H(10)	0.9300	C(28)-H(28)	0.9300
C(11)-C(12)	1.382(3)	C(29)-C(30)	1.390(4)
C(11)-H(11)	0.9300	C(29)-H(29)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300	C(30)-H(30)	0.9300
C(13)-C(18)	1.369(3)		



C(2)-Pd(1)-P(1)	80.29(6)	C(5)-C(6)-H(6)	120.9
C(2)-Pd(1)-P(2)	80.17(6)	C(1)-C(6)-H(6)	120.9
P(1)-Pd(1)-P(2)	160.39(2)	C(8)-C(7)-C(12)	119.5(2)
C(2)-Pd(1)-Cl(1)	179.24(6)	C(8)-C(7)-P(1)	118.63(16)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.25(2)	C(12)-C(7)-P(1)	121.83(16)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	100.31(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.1(2)
O(1)-P(1)-C(13)	103.40(9)	C(9)-C(8)-H(8)	120.0
O(1)-P(1)-C(7)	103.76(9)	C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(13)-P(1)-C(7)	105.83(10)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(2)
O(1)-P(1)-Pd(1)	105.07(6)	C(10)-C(9)-H(9)	120.0
C(13)-P(1)-Pd(1)	118.60(7)	C(8)-C(9)-H(9)	120.0
C(7)-P(1)-Pd(1)	118.16(7)	C(9)-C(10)-C(11)	120.3(2)
O(2)-P(2)-C(19)	102.05(9)	C(9)-C(10)-H(10)	119.9
O(2)-P(2)-C(25)	103.81(10)	C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(19)-P(2)-C(25)	106.28(10)	C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)
O(2)-P(2)-Pd(1)	104.95(6)	C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(19)-P(2)-Pd(1)	120.65(7)	C(12)-C(11)-H(11)	119.8
C(25)-P(2)-Pd(1)	116.73(7)	C(11)-C(12)-C(7)	119.6(2)
C(1)-O(1)-P(1)	114.40(12)	C(11)-C(12)-H(12)	120.2
C(3)-O(2)-P(2)	114.13(13)	C(7)-C(12)-H(12)	120.2
C(6)-C(1)-O(1)	118.86(19)	C(18)-C(13)-C(14)	119.0(2)
C(6)-C(1)-C(2)	122.4(2)	C(18)-C(13)-P(1)	122.77(19)
O(1)-C(1)-C(2)	118.77(18)	C(14)-C(13)-P(1)	118.08(17)
C(3)-C(2)-C(1)	117.05(18)	C(15)-C(14)-C(13)	120.6(3)
C(3)-C(2)-Pd(1)	121.56(15)	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(1)-C(2)-Pd(1)	121.38(15)	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(2)-C(3)-C(4)	122.3(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(3)
C(2)-C(3)-O(2)	118.74(18)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(4)-C(3)-O(2)	118.9(2)	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(5)-C(4)-C(3)	118.4(2)	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(3)
C(5)-C(4)-H(4)	120.8	C(17)-C(16)-H(16)	120.1
C(3)-C(4)-H(4)	120.8	C(15)-C(16)-H(16)	120.1
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.2	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.2	C(18)-C(17)-H(17)	119.7
C(5)-C(6)-C(1)	118.2(2)	C(13)-C(18)-C(17)	119.9(3)



C(13)-C(18)-H(18)	120.0	C(23)-C(24)-H(24)	120.0
C(17)-C(18)-H(18)	120.0	C(30)-C(25)-C(26)	119.3(2)
C(24)-C(19)-C(20)	117.7(2)	C(30)-C(25)-P(2)	119.83(19)
C(24)-C(19)-P(2)	123.00(18)	C(26)-C(25)-P(2)	120.9(2)
C(20)-C(19)-P(2)	119.03(19)	C(25)-C(26)-C(27)	119.2(3)
C(21)-C(20)-C(19)	121.4(3)	C(25)-C(26)-H(26)	120.4
C(21)-C(20)-H(20)	119.3	C(27)-C(26)-H(26)	120.4
C(19)-C(20)-H(20)	119.3	C(28)-C(27)-C(26)	121.2(4)
C(22)-C(21)-C(20)	120.2(3)	C(28)-C(27)-H(27)	119.4
C(22)-C(21)-H(21)	119.9	C(26)-C(27)-H(27)	119.4
C(20)-C(21)-H(21)	119.9	C(29)-C(28)-C(27)	119.7(3)
C(21)-C(22)-C(23)	119.7(3)	C(29)-C(28)-H(28)	120.1
C(21)-C(22)-H(22)	120.1	C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(23)-C(22)-H(22)	120.1	C(28)-C(29)-C(30)	120.2(4)
C(22)-C(23)-C(24)	120.9(3)	C(28)-C(29)-H(29)	119.9
C(22)-C(23)-H(23)	119.5	C(30)-C(29)-H(29)	119.9
C(24)-C(23)-H(23)	119.5	C(25)-C(30)-C(29)	120.3(3)
C(19)-C(24)-C(23)	119.9(3)	C(25)-C(30)-H(30)	119.8
C(19)-C(24)-H(24)	120.0	C(29)-C(30)-H(30)	119.8

Datos cristalográficos del compuesto **4b** [PdCl(C₆H₃-1,3-(OPh₂)₂)].Table 1. Crystal data and structure refinement for **BML-13Pd**.

Identification code	430XYZ14 (Solved by: Rubén A. Toscano)	
Project Title	BML-13Pd	
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₉ Cl O ₂ P ₂ Pd	
Formula weight	539.32	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.3021(11) Å	α = 100.074(2)°
	<i>b</i> = 12.2108(16) Å	β = 95.874(2)°
	<i>c</i> = 13.4381(18) Å	γ = 104.853(2)°
Volume	1280.9(3) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.398 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.968 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	560	
Crystal size / colour / shape	0.275 x 0.171 x 0.110 mm / colourless / prism	
Theta range for data collection	1.558 to 27.100°	
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Reflections collected	19059	
Independent reflections	5657 [<i>R</i> (int) = 0.0565]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Measurement device	Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9010 and 0.7766	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	5657 / 0 / 265	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.075	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0424, <i>wR</i> 2 = 0.0790	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0635, <i>wR</i> 2 = 0.0916	
Largest diff. peak and hole	0.396 and -0.763 e.Å ⁻³	

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **BML-13Pd**.

Pd(1)-C(1)	1.992(3)	C(11)-C(14)	1.511(6)
Pd(1)-P(1)	2.2955(10)	C(11)-C(12)	1.519(6)
Pd(1)-P(2)	2.2979(10)	C(12)-H(12A)	0.9600
Pd(1)-Cl(1)	2.3789(10)	C(12)-H(12B)	0.9600
P(1)-O(1)	1.651(2)	C(12)-H(12C)	0.9600
P(1)-C(7)	1.854(4)	C(13)-H(13A)	0.9600
P(1)-C(11)	1.855(4)	C(13)-H(13B)	0.9600
P(2)-O(2)	1.649(2)	C(13)-H(13C)	0.9600
P(2)-C(15)	1.850(4)	C(14)-H(14A)	0.9600
P(2)-C(19)	1.855(4)	C(14)-H(14B)	0.9600
O(1)-C(2)	1.393(4)	C(14)-H(14C)	0.9600
O(2)-C(6)	1.384(4)	C(15)-C(16)	1.517(6)
C(1)-C(2)	1.385(5)	C(15)-C(18)	1.522(6)
C(1)-C(6)	1.393(5)	C(15)-C(17)	1.531(6)
C(2)-C(3)	1.382(4)	C(16)-H(16A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.381(5)	C(16)-H(16B)	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(16)-H(16C)	0.9600
C(4)-C(5)	1.386(5)	C(17)-H(17A)	0.9600
C(4)-H(4)	0.9300	C(17)-H(17B)	0.9600
C(5)-C(6)	1.387(4)	C(17)-H(17C)	0.9600
C(5)-H(5)	0.9300	C(18)-H(18A)	0.9600
C(7)-C(9)	1.506(6)	C(18)-H(18B)	0.9600
C(7)-C(8)	1.514(6)	C(18)-H(18C)	0.9600
C(7)-C(10)	1.524(6)	C(19)-C(22)	1.509(5)
C(8)-H(8A)	0.9600	C(19)-C(21)	1.523(6)
C(8)-H(8B)	0.9600	C(19)-C(20)	1.531(6)
C(8)-H(8C)	0.9600	C(20)-H(20A)	0.9600
C(9)-H(9A)	0.9600	C(20)-H(20B)	0.9600
C(9)-H(9B)	0.9600	C(20)-H(20C)	0.9600
C(9)-H(9C)	0.9600	C(21)-H(21A)	0.9600
C(10)-H(10A)	0.9600	C(21)-H(21B)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600	C(21)-H(21C)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600	C(22)-H(22A)	0.9600
C(11)-C(13)	1.509(6)	C(22)-H(22B)	0.9600



C(22)-H(22C)	0.9600		
C(1)-Pd(1)-P(1)	79.98(11)	C(6)-C(5)-H(5)	120.9
C(1)-Pd(1)-P(2)	80.07(11)	O(2)-C(6)-C(5)	118.3(3)
P(1)-Pd(1)-P(2)	159.98(3)	O(2)-C(6)-C(1)	119.1(3)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	179.27(11)	C(5)-C(6)-C(1)	122.5(3)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.76(4)	C(9)-C(7)-C(8)	109.4(5)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	100.20(4)	C(9)-C(7)-C(10)	109.6(4)
O(1)-P(1)-C(7)	100.79(16)	C(8)-C(7)-C(10)	108.1(5)
O(1)-P(1)-C(11)	100.91(15)	C(9)-C(7)-P(1)	114.7(3)
C(7)-P(1)-C(11)	114.40(19)	C(8)-C(7)-P(1)	104.9(3)
O(1)-P(1)-Pd(1)	104.52(9)	C(10)-C(7)-P(1)	109.8(3)
C(7)-P(1)-Pd(1)	116.11(14)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(11)-P(1)-Pd(1)	116.67(13)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
O(2)-P(2)-C(15)	100.96(16)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
O(2)-P(2)-C(19)	101.07(16)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
C(15)-P(2)-C(19)	114.7(2)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
O(2)-P(2)-Pd(1)	104.45(9)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(15)-P(2)-Pd(1)	115.23(14)	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5
C(19)-P(2)-Pd(1)	117.14(13)	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-O(1)-P(1)	114.7(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(6)-O(2)-P(2)	114.9(2)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	116.5(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(2)-C(1)-Pd(1)	122.0(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(6)-C(1)-Pd(1)	121.5(3)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	122.9(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5
C(3)-C(2)-O(1)	118.3(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(1)-C(2)-O(1)	118.8(3)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	118.5(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	120.8	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	120.8	C(13)-C(11)-C(14)	111.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(3)	C(13)-C(11)-C(12)	109.4(5)
C(3)-C(4)-H(4)	119.4	C(14)-C(11)-C(12)	107.8(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.4	C(13)-C(11)-P(1)	109.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118.2(3)	C(14)-C(11)-P(1)	114.4(3)
C(4)-C(5)-H(5)	120.9	C(12)-C(11)-P(1)	104.2(3)



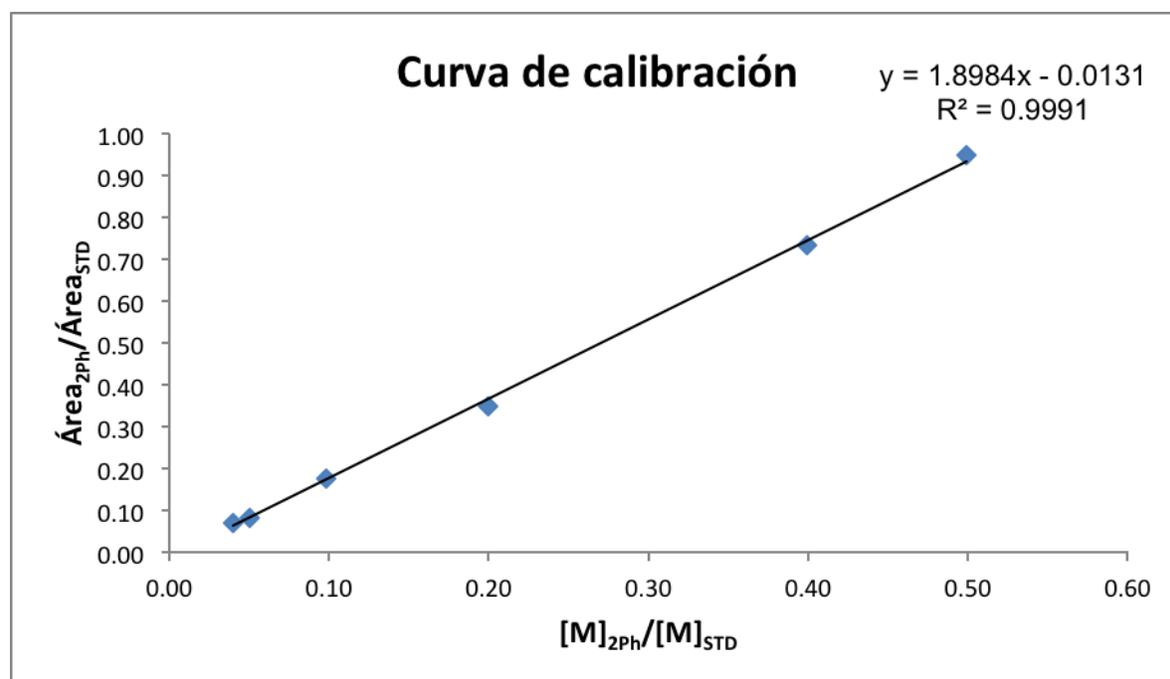
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(19)-C(21)	110.6(4)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(19)-C(20)	109.1(4)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(19)-C(20)	109.0(4)
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(22)-C(19)-P(2)	114.5(3)
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-C(19)-P(2)	109.2(3)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(20)-C(19)-P(2)	104.3(3)
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(16)-C(15)-C(18)	109.5(4)	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
C(16)-C(15)-C(17)	108.1(4)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(18)-C(15)-C(17)	109.4(4)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(16)-C(15)-P(2)	105.0(3)	C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-C(15)-P(2)	115.2(3)	C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
C(17)-C(15)-P(2)	109.5(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(19)-C(22)-H(22A)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(19)-C(22)-H(22B)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(19)-C(22)-H(22C)	109.5
C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5



Datos y gráfica de la curva de calibración para la cuantificación por cromatografía de gases de bifenilo, por el método del estándar interno.

Curva de calibración "estándar interno"						
Punto	[M] STD	Área STD	[M] 2Ph	Área 2Ph	$[M]_{2Ph}/[M]_{STD}$	$\text{Área}_{2Ph}/\text{Área}_{STD}$
1	0.01	103761.7	0.000399	7357.5	0.0399	0.070907
2	0.01	119861.6	0.000499	10023.6	0.0499	0.083626
3	0.01	113794.9	0.00098	19917.7	0.0980	0.175032
4	0.01	110488.3	0.00199	38661.3	0.1990	0.349913
5	0.01	105096.1	0.00399	77068.9	0.3990	0.733318
6	0.01	112812.5	0.00499	106902.4	0.4990	0.947611

*STD = Estándar interno (Alcohol bencílico); 2Ph = 1,1'-Bifenilo





Ficha de patrones de difracción Pd(0).

88-2335		Wavelength: 1.54060				C
Pd	d(A)	Int	h	k	l	
Palladium	2.2516	999*	1	1	1	
	1.9500	439	2	0	0	
	1.3788	209	2	2	0	
	1.1758	209	3	1	1	
	1.1258	57	2	2	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d sp: Calculated						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated $1/\text{cor.}$: 16.43						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++						
Ref: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 3.9	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 11.914 Dm: ICSD #: 041517						
Peak height intensity, PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993). Mwt: 106.40. Volume[CD]: 59.32.						



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Ficha de patrones de difracción Pd(II), óxido de paladio.

88-2434		Wavelength: 1.54060				C
PdO	d(A)	Int	h	k	l	
Palladium Oxide	2.6915	514	0	0	2	
	2.6084	999*	1	0	1	
	2.1085	437	1	1	0	
	1.6598	341	1	1	2	
	1.5374	147	1	0	3	
	1.4910	107	2	0	0	
	1.3457	33	0	0	4	
	1.3042	117	2	0	2	
	1.2944	143	2	1	1	
	1.1344	62	1	1	4	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d sp: Calculated						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated $1/\text{cor.}$: 10.08						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++						
Ref: Christy, A.G., Clark, S.M., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 52, 9259 (1995)						
Sys.: Tetragonal S.G.: I4/mmm (139)						
a: 2.982	b:	c: 5.383	A:	C: 1.8052		
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 8.492 Dm: ICSD #: 041617						
Peak height intensity, PSC: I4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Christy, A.G., Clark, S.M., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 52, 9259 (1995). Mwt: 122.40. Volume[CD]: 47.87.						



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2



Ficha de patrones de difracción de Pd(IV), óxido de paladio.

34-1101		Wavelength 1.54178				
PdO ₂	d(Å)	Int	h	k	l	
Palladium Oxide	3.18	50	1	1	0	
	2.538	75	1	0	1	
	2.243	16	2	0	0	
	2.215	5	1	1	1	
Rad.: CuKα	λ: 1.54178	Filter: Ni	Beta	d	sp: Diff.	
	1.681	100	2	1	1	
Cut off:	Int.:	1/ICOR:				
	1.584	35	2	2	0	
	1.550	12	0	0	2	
Ref: Shaplygin, I. et al., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 23, 488 (1978)	1.417	30	3	1	0	
	1.393	50	1	1	2	
	1.345	40	3	0	1	
	1.275	20	2	0	2	
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	1.154	35	3	2	
a: 4.483(4)	b:	c: 3.101(3)	A:	C: 0.6917	1.120	
	β:	γ:	Z: 2	mp:	1.108	
Ref: Ibid.					1.056	
Dx: 7.375	Dm: 7.440	SS/FOM: F ₁₅ = 17(0.042, 21)				
Color: Black						
Prepared from the powder mixture of PdO and KClO ₃ subjected to 65 kbar and 950(20) °C for 15 minutes, then cooled rapidly to 80–100 °C in 4–5 seconds and to room temperature in 8–10 minutes. PdO ₂ is unstable and began to decompose in air at 65–70 °C or when disturbed mechanically. Composition analysis (%): Pd 74.04, O 26.06. O ₂ Ti type. PSC: LP6. Mwt: 138.40. Volume[CD]: 62.32.						

Ficha de patrones de difracción de Pd(II), cloruro de paladio ortorrómbico.

75-0871		Wavelength 1.54060					C				
PdCl ₂	d(Å)	Int	h	k	l	d(Å)	Int	h	k	l	
Palladium Chloride	5.50	934	0	0	2	1.5149	94	1	2	1	
	3.600	999*	1	0	1	1.5082	39	2	1	3	
	3.1959	136	0	1	1	1.4807	52	1	1	6	
	3.1319	164	1	0	2	1.4736	19	1	2	2	
Rad.: CuKα	λ: 1.54060	Filter:	d			sp: Calculated	2.7500	17	0	0	4
	2.6419	148	1	0	3	1.4401	5	2	0	5	
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	1/ICOR: 6.07				2.5115	109	1	1	0	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		2.4691	489	0	1	3	1.4219	6	0	1	
Ref: Wells, A.F., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 100, 189 (1938)		2.4485	86	1	1	1	1.4178	4	2	1	
	2.2846	343	1	1	2	1.4116	29	1	2	3	
	2.2298	2	1	0	4	1.3750	27	0	0	8	
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pnmm (58)	2.0720	27	1	1	3	1.3366	1	1	2	
a: 3.81	b: 3.34	c: 11.	A: 1.1407	C: 3.2934	1.9051	77	1	0	5		
	α:	β:	γ:	Z: 2	mp:	1.9051	13	2	0	1	
Ref: Ibid.						1.8545	248	1	1	4	
	1.8372	137	0	1	5	1.2616	5	3	0	1	
	1.8333	118	0	0	6	1.2558	27	1	2	5	
	1.8000	72	2	0	2	1.2558	27	0	2	0	
Dx: 4.207	Dm:	ICSD #: 030209				1.6904	5	2	0	3	
						1.6700	65	0	2	0	
						1.6548	23	1	1	5	
						1.6520	21	1	0	6	
						1.6363	139	2	1	1	
						1.5979	37	0	2	2	
						1.5846	21	2	1	2	
						1.5659	69	2	0	4	
						1.2476	4	2	2	1	
						1.2345	18	0	2	6	
						1.2283	7	2	1	6	
						1.2242	28	2	2	2	
						1.2122	1	2	0	7	
						1.2060	13	1	1	8	
						1.2000	27	3	0	3	
						1.1870	30	3	1	0	

d(Å)	Int	h	k	l
1.1744	6	1	2	6
1.1638	13	1	0	9
1.1603	22	3	1	2
1.1477	6	0	1	9
1.1423	36	2	2	4
1.1394	50	2	1	7
1.1149	4	2	0	8
1.1076	3	0	3	1
1.0998	18	0	0	10
1.0998	3	0	5	
1.0960	29	1	2	7
1.0906	4	2	2	5
1.0906	3	1	4	





Ficha de patrones de difracción de Pd(II), cloruro de paladio romboédrico.

86-1886		Wavelength: 1.54060				C					
PdCl ₂		d(Å)	Int	h	k	l	d(Å)	Int	h	k	l
Palladium Chloride		6.8441	999*	1	0	1	1.9751	1	1	5	1
		6.5235	498	1	1	0	1.9206	18	1	2	4
		4.7221	83	0	2	1	1.9125	15	2	4	2
		4.0195	233	0	1	2	1.8831	20	6	0	0
		3.8251	9	2	1	1	1.8694	53	1	4	3
		3.7663	131	3	0	0	1.8353	15	5	1	2
		3.4220	7	2	0	2	1.8157	26	3	4	1
		3.2617	198	2	2	0	1.8093	54	5	2	0
		3.0304	123	2	1	2	1.7731	158	3	1	4
		2.9444	145	3	1	1	1.7326	14	3	3	3
		2.8672	20	0	0	3	1.7110	7	4	0	4
		2.6637	105	4	0	1	1.7053	20	4	3	2
		2.6248	75	1	1	3	1.7007	12	0	1	5
		2.5327	696	1	3	2	1.6895	1	6	1	1
		2.4619	14	2	3	1	1.6550	9	2	3	4
		2.4656	55	1	4	0	1.6457	7	2	0	5
		2.3610	29	0	4	2	1.6308	90	4	4	0
		2.2813	57	3	0	3	1.5995	11	1	6	2
		2.2201	34	3	2	2	1.5957	11	2	1	5
		2.1856	26	0	5	1	1.5864	27	7	0	1
		2.1745	17	3	3	0	1.5740	1	0	6	3
		2.1534	11	2	2	3	1.5578	39	0	5	4
		2.1125	29	1	0	4	1.5415	6	2	6	1
		2.0724	11	4	2	1	1.5301	17	5	2	3
		2.0004	112	5	0	2	1.5152	6	4	2	4

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d sp Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/I₀₀₁: 5.25
 Ref: Calculated from ICSD using PCWD-12+., (1997)
 Ref: Belli Dell'Amico, D et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35, 1331 (1996)

Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}$ (148)
 a: 13.04714() b: c: 3.60168() Å: C: 0.6593
 α: β: γ: Z: 18 mp
 Ref: Ibid.

Dx: 4.179 Em: ICSD #: 404624

Peak height intensity: R-factor: 0.025. FSC: hR18.
 Structural reference: Belli Dell'Amico, D et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35, 1331 (1996) Mwt: 177.51.
 Volume[CD]: 126E.07.

d(Å)	Int	h	k	l	d(Å)	Int	h	k	l
1.5112	43	0	7	2	1.1734	2	9	1	1
1.5080	33	1	3	5	1.1715	3	4	7	0
1.4966	6	1	7	0	1.1615	1	7	2	4
1.4759	9	1	5	4	1.1584	2	6	2	5
1.4722	18	6	2	2	1.1500	1	0	9	3
1.4693	33	0	4	5	1.1440	5	3	1	7
1.4336	25	0	0	6	1.1419	5	6	5	2
1.4336	25	3	2	5	1.1406	6	0	6	6
1.4266	7	4	5	1	1.1371	3	8	3	1
1.4235	17	6	3	0	1.1325	2	8	2	3
1.4176	11	4	4	3	1.1284	15	1	8	4
1.4057	10	3	4	4	1.1236	15	5	2	6
1.4002	5	1	1	6	1.1202	4	10	0	1
1.3937	5	0	8	1	1.1084	11	3	3	2
1.3712	6	5	4	2	1.0943	2	3	7	4
1.3688	6	5	0	5	1.0916	5	8	0	5
1.3629	1	2	7	1					
1.3445	4	6	1	4					
1.3413	5	8	0	2					
1.3399	9	3	0	6					
1.3399	9	2	4	5					
1.3267	12	1	7	3					
1.3143	3	2	7	2					
1.3124	9	2	2	6					
1.3124	9	1	5	5					
1.3071	5	1	8	1					
1.3047	3	5	5	0					
1.2909	16	5	3	4					
1.2816	2	4	6	1					
1.2750	5	6	3	3					
1.2663	6	2	6	4					
1.2540	26	8	1	2					
1.2575	1	3	7	1					
1.2554	2	9	0	0					
1.2393	5	1	4	6					
1.2328	4	8	2	0					
1.2216	7	1	0	7					
1.2191	6	7	3	2					
1.2003	3	4	5	4					
1.1969	2	3	3	6					
1.1875	1	5	5	3					
1.1805	2	1	2	7					
1.1805	2	0	8	4					
1.1771	4	3	5	5					