



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE PALADIO CON
TERPIRIDINA Y TIOLATOS BENCFENFLUORADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

P R E S E N T A:

JAZMÍN MARTÍNEZ LAREDO



MÉXICO, CDMX.

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Hugo Torrens Miquel
VOCAL: Silvia Elena Castillo Blum
SECRETARIO: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez
1ER. SUPLENTE: Itzel Guerrero Ríos
2° SUPLENTE: Luis Guillermo Moreno Alcántar

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 209, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

DR. HUGO TORRENS MIQUEL
ASESOR DEL TEMA

M.C. LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR
SUPERVISOR TÉCNICO

JAZMÍN MARTÍNEZ LAREDO
SUSTENTANTE

PRESENTACIÓN EN
51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
&
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA
EN LA MODALIDAD DE CARTEL ESTUDIANTIL
JAZMÍN MARTÍNEZ LAREDO, MARCOS FLORES-ÁLAMO, GUILLERMO
MORENO ALCÁNTAR, HUGO TORRENS MIQUEL.
28 DE SEPTIEMBRE-1RO. DE OCTUBRE 2016
PACHUCA DE SOTO, HIDALGO, MÉXICO.

ÍNDICE

| | Pág. |
|---|-------------|
| I. Introducción..... | 5 |
| II. Antecedentes..... | 7 |
| 2.1. Paladio..... | 7 |
| 2.2. Ligantes tipo pinza..... | 15 |
| 2.3. Luminiscencia..... | 20 |
| 2.4. Terpiridina..... | 24 |
| 2.5. Paladio con ligantes tipo pinza..... | 25 |
| 2.6. Tiolatos fluorados..... | 28 |
| III. Objetivos..... | 33 |
| IV. Sección experimental..... | 34 |
| 4.1. Materiales y equipos..... | 34 |
| 4.2. Metodología..... | 37 |

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| 4.2.1. Síntesis de precursores..... | 37 |
| [PdCl ₂ (C ₈ H ₁₂)]..... | 37 |
| [PdCl(terpy)]Cl | 39 |
| [PdCl(terpy)]OTf..... | 41 |
| Tiolatos de plomo(II)..... | 43 |
| 4.2.2. Síntesis de productos finales..... | 44 |
| [Pd(SC ₆ F ₅)(terpy)]OTf..... | 44 |
| [Pd(SC ₆ F ₄ H-4)(terpy)]OTf..... | 46 |
| [Pd(SC ₆ F ₃ H ₂ -2,4)(terpy)]OTf..... | 48 |
| [Pd(SC ₆ F ₃ H ₂ -3,4)(terpy)]OTf..... | 50 |
| [Pd(SC ₆ H ₄ F-n)(terpy)]OTf; n=2,3,4..... | 52 |
| V. Análisis de resultados..... | 53 |
| 5.1. Precursores..... | 53 |
| 5.2. Productos finales..... | 74 |
| 5.3 Discusión de resultados..... | 111 |
| VI. Conclusiones..... | 125 |
| VII. Anexos..... | 127 |
| VIII. Bibliografía..... | 130 |

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | | | |
|------------------------------------|--|------------------------|---|
| AE | Análisis elemental | g/mL | Gramos sobre mililitros |
| Å | Angstrom | g/mol | Gramos sobre mol |
| ° | Ángulo en grados | Hz | Hertz |
| FAB⁺ | Bombardeo con átomos rápidos con detección de iones positivos | OTf | Ion trifluorometanosulfonato (ion triflato) |
| COD | Cicloocta-1,5-dieno | -SR_F | Ligantes fluoroazufrados |
| ⁿJ_{a-b} | Constante de acoplamiento entre a y b a "n" enlaces de distancia | λ | Longitud de onda |
| δ | Desplazamiento químico | UV | Luz ultravioleta |
| DRX | Difracción de rayos X | MHz | Mega Hertz |
| DMSO-d₆ | Dimetilsulfóxido deuterado | mg | Miligramo |
| ddd | Dobles de dobles de dobles | mL | Mililitros |
| d | Doblete | mm | Milímetro |
| em | Emisión | mmol | Milimol |
| EM | Espectrometría de masas | nm | Nanómetro |
| IR | Espectroscopía infrarroja intensidad | m | Para RMN: multiplete Para IR: intensidad media |
| exc | Excitación | w | Para IR: intensidad débil |
| ν | Frecuencia de vibración | st | Para IR: intensidad fuerte |
| °C | Grados Celsius | ppm | Partes por millón |
| g | Gramos | pm | Picómetro |
| | | | |

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | | | |
|----------------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| p.d. | Punto de descomposición | td | Triple de dobles |
| m/z | Relación masa carga | tt | Triple de triples |
| ¹⁹F-RMN | Resonancia magnética nuclear de flúor | u.a. | Unidades arbitrarias |
| ¹H-RMN | Resonancia magnética nuclear de protón | ν_{as} | Vibraciones asimétricas |
| s | Singulete | ν_s | Vibraciones simétricas |
| ω | Torsión | terpy | 2,2':6',2''-terpiridina |
| t | Triplete | | |

I. INTRODUCCIÓN

La química ha tenido un vasto desarrollo experimental, por ende, es la ciencia con mayor utilidad para comprender e innovar al mundo.

Desde finales del siglo XIX, la química de coordinación ha presentado un interés con crecimiento exponencial, abriendo puertas al desarrollo de la economía internacional, debido a todas las aplicaciones que se han desarrollado desde esa época.

Por otro lado, hoy en día México es uno de los principales productores a nivel mundial de fluorita y azufre^{1,2}, transformar estos bienes debe ser alentado y por ello la importancia de fomentar la investigación científica.

INTRODUCCIÓN

La síntesis de compuestos fluoroazufrados se ve impulsada por un objetivo bastante ambicioso, pues se intenta transformar la riqueza natural del país en productos de gran valor.

Nuestro grupo de investigación se ha interesado en la química de coordinación dedicado al estudio de ligantes fluoroazufrados con metales de transición y propiedades luminiscentes. Por esta razón, se planteó el estudio de sistemas con paladio (Pd), terpiridina (terpy) y ligantes fluoroazufrados (-SR_F). En el presente trabajo se describe la síntesis de compuestos del tipo [Pd(SR_F)(terpy)]OTf donde la serie de tiolatos corresponde a (-SR_F): S(C₆F₅) [**1**], S(C₆F₄H-4) [**2**], S(C₆H₃F₂-2,4) [**3**] y S(C₆H₄F₂-3,4) [**4**]. Así mismo, se describen algunas de sus propiedades físicas, químicas, caracterización espectroscópica mediante infrarrojo (IR), UV-Vis, resonancia magnética nuclear (¹H-RMN, ¹⁹F-RMN), espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos con detección de iones positivos (EM-FAB⁺) y en algunos casos por difracción de rayos X (DRX).

II. ANTECEDENTES

Este capítulo tiene como objetivo describir algunos hechos sobresalientes para ubicar el trabajo de investigación realizado a lo largo de esta tesis. Inicialmente, se mencionará la importancia de los compuestos utilizados, propiedades relevantes y características de ligantes tipo pinza.

2.1. PALADIO

Desde la antigüedad, el paladio ha formado parte de los metales preciosos o nobles, que se utilizaron en joyería.

En 1803, circuló por el mundo una revelación impactante, se trataba del descubrimiento de un nuevo elemento químico, muchos

ANTECEDENTES

científicos lo nombraban "la nueva plata", la información se dio a conocer por la editorial *Nicholson's Journal*³, con un inconveniente, el artículo se había firmado anónimamente. Richard Chenevix (científico renombrado de esta época) al dudar de la credibilidad del escrito, consiguió un poco del metal y verificó las propiedades mencionadas en la noticia, la única discrepancia que encontró fue la gravedad específica, por lo que Richard decidió tomar este descubrimiento como una aleación de platino-mercurio.

El Dr. William Hyde Wollaston, quien era secretario de la "Royal Society" en ese tiempo, aseguró que él fue el escritor del artículo anónimo y poco después dio a conocer la purificación del nuevo elemento en el mineral platina. Por este hecho, el descubrimiento del paladio se atribuye al Dr. Wollaston. El nombre del elemento surgió debido al descubrimiento del asteroide palas que, a su vez, se nombró en honor a la Diosa griega Palas Atenea.

El paladio (Pd), es el elemento químico de número atómico 46, en la tabla periódica lo ubicamos en la segunda serie de los metales de transición, el paladio presenta masa atómica de 106.42 g/mol y su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$. Es uno de los elementos que

ANTECEDENTES

forman al grupo del platino, presenta la menor densidad del grupo con 12.023 g/ml a 20°C, además del menor punto de fusión y ebullición los cuales son 1554.9°C y 2962.8°C respectivamente.

El metal es de color blanco plateado, maleable, y tiene una gran capacidad de conducción eléctrica y térmica. Cuando se expone a una fuente de calor es blando y dúctil, en frío incrementa su resistencia mecánica y dureza. Este elemento es poco abundante (~1 a 10 ppt en la corteza terrestre)⁴ y se encuentra en la mena del platino, 80% de la producción mundial se encuentra en la Federación Rusa y Sudáfrica⁵.

El paladio no se oxida con el aire a temperatura ambiente, pero sí al calentarlo; es soluble en ácido nítrico (HNO₃), en ácido sulfúrico (H₂SO₄), lo ataca el agua regia y posee la propiedad de adsorber hidrógeno.

Los estados de oxidación del paladio son 0, +1, +2, +4, los compuestos de Pd(IV) se reducen fácilmente a Pd(II), los compuestos de Pd(I) se han empleado como precatalizadores en síntesis orgánica⁶ y, en estado nativo son susceptibles a reacciones de adición oxidativa. Este elemento presenta seis isótopos naturales ¹⁰²Pd (1.02%), ¹⁰⁴Pd

ANTECEDENTES

(11.14%), ^{105}Pd (22.33%), ^{106}Pd (27.33%), ^{108}Pd (26.46%), ^{110}Pd (11.72%)⁷. El radio atómico es de 137 pm y su radio de Van der Waals de 163 pm.

El Pd(II), es el estado de oxidación más común del elemento (figura 1) presenta una configuración electrónica d^8 , muchos compuestos de Pd(II) son diamagnéticos y de geometría plana cuadrada.

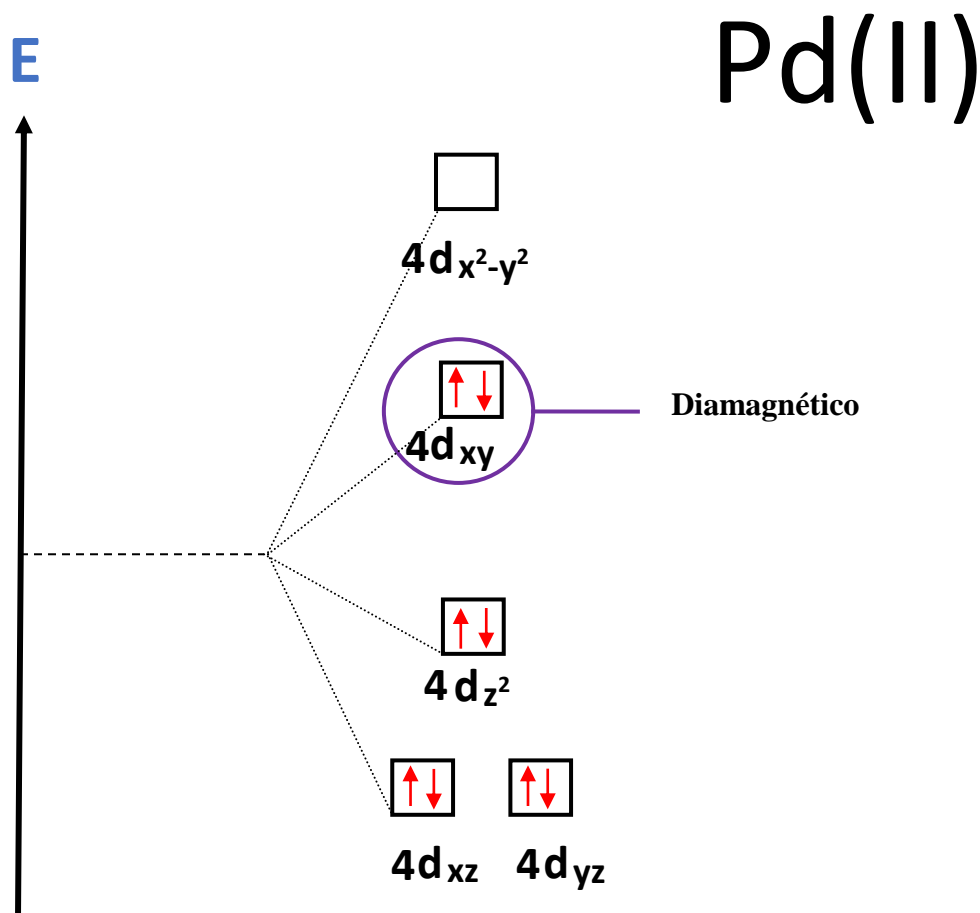


Figura 1. Desdoblamiento de orbitales.

ANTECEDENTES

Los compuestos de paladio(II) prefieren una geometría plana cuadrada (figura 2).

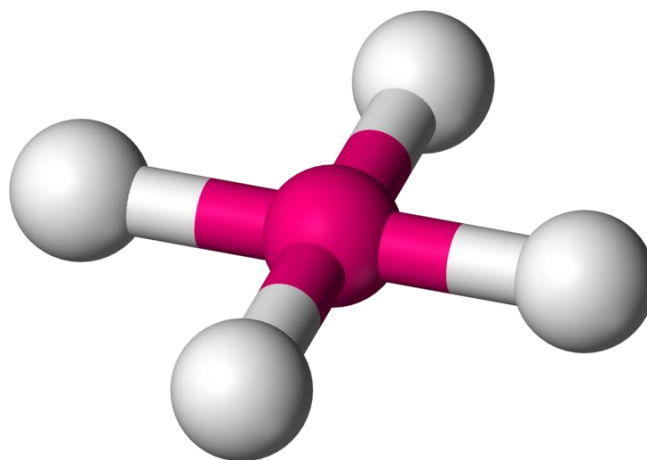


Figura 2. Geometría plana cuadrada.

En el contexto de la teoría del campo cristalino, que es un modelo fundamentalmente electrostático, dependiendo de la simetría de los compuestos y los tipos de ligandos, los orbitales "d" se desdoblan de manera distinta (figura 3)⁸. Todos los compuestos de geometría plana cuadrada son de bajo espín, esta inclinación se debe a la diferencia de energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ ya que los electrones ($8e^-$) siempre estarán ocupando los orbitales de baja energía d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} y d_{xy} mientras que el orbital de alta energía $d_{x^2-y^2}$ permanece desocupado.

ANTECEDENTES

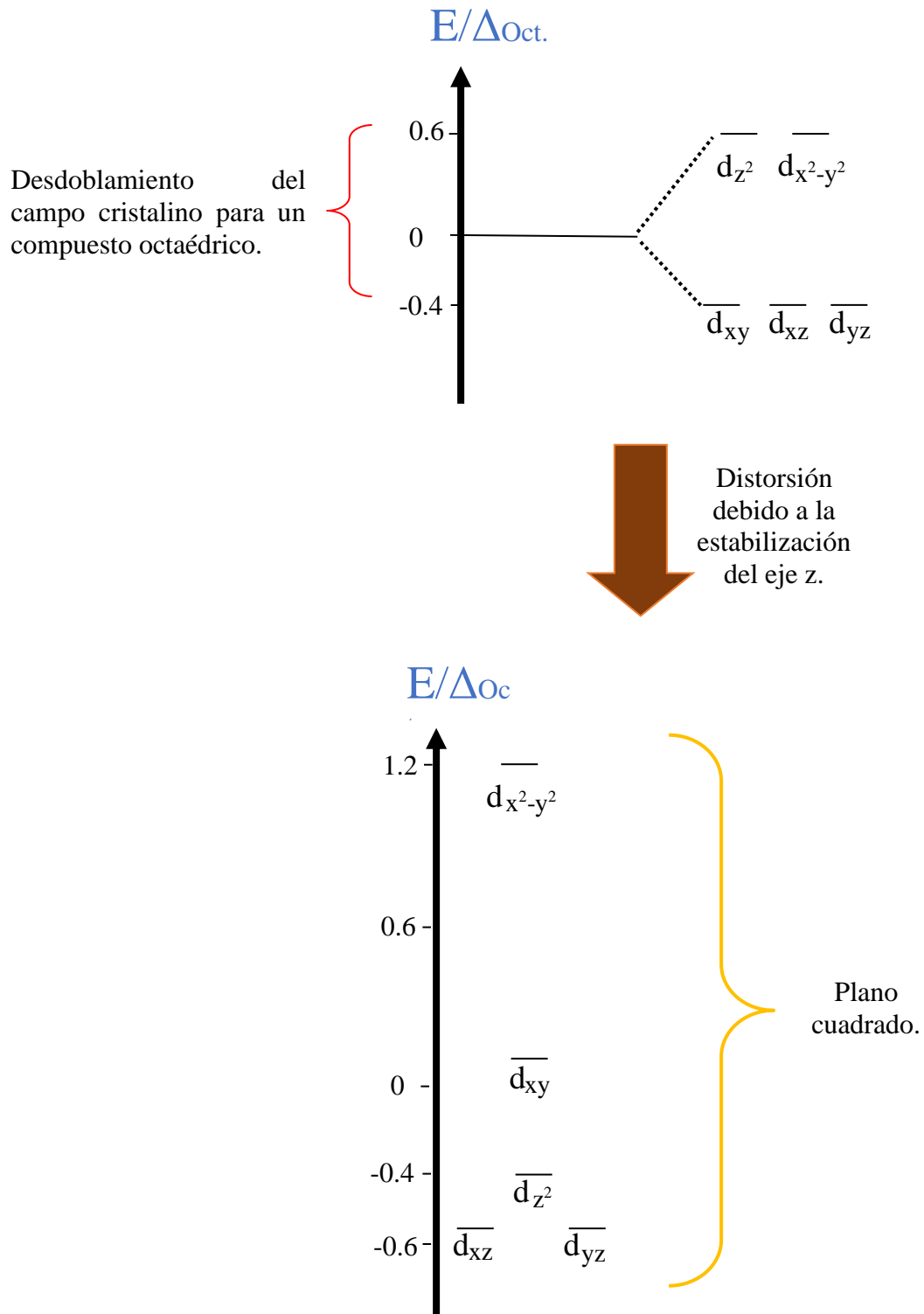


Figura 3. Desdoblamiento de orbitales "d" con un baricentro en común. Las divisiones se dan con respecto a $\Delta_{Oct.}$

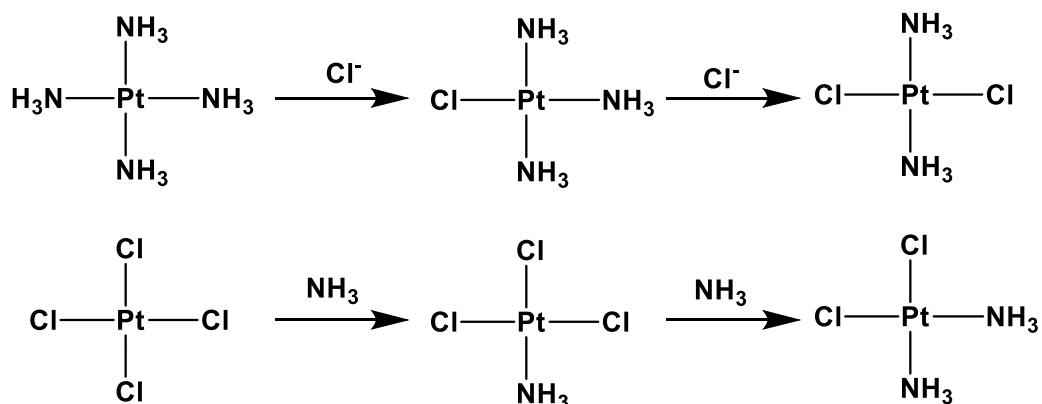
ANTECEDENTES

Por otro lado, Pearson propuso que los complejos más estables se forman entre ácidos de Lewis duros y bases de Lewis duros, así como entre ácidos de Lewis blandos y bases de Lewis blandos⁹; con la información obtenida de Pearson se puede analizar la estabilidad de los compuestos de Pd(II) el cual es un ácido blando, por tener gran tamaño y ser poco electronegativo, prefiere coordinarse con bases blandas como I^- , CN^- , CO , PR_3 , RSH , RS^- , C_2H_4 , H^- ; por otra parte, muestran poca afinidad por bases duras como F^- , OH^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NH_3 , entre otras.

Asimismo, desde los años 20's, Chernyaev observó que en compuestos de coordinación con geometría plana cuadrada ciertos ligantes (L^t) facilitan la salida de ligantes que se encuentran situados frente a ellos (posición trans)¹⁰. Pearson lo define como "el efecto que un grupo coordinado produce en la velocidad de sustitución de ligantes opuestos a él".

El efecto trans se descubrió por medio de análisis en las reacciones de Pt(II), los ligantes trans al cloruro son más fáciles de desplazar que los situados en trans al grupo amino.

ANTECEDENTES



Esquema 1. Efecto trans en compuestos de Pt(II).

Los estudios de Chernyaev permitieron establecer una secuencia de ligantes de acuerdo a su efecto trans: $\text{CN}^- \sim \text{C}_2\text{H}_2 > \text{RSH} \sim \text{R}_2\text{S} \sim \text{PR}_3 > \text{NO}_2^- \sim \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py} \sim \text{NH}_3 \sim \text{OH} \sim \text{H}_2\text{O}^{11}$.

La importancia de los compuestos de paladio incide en muchas áreas con extensas aplicaciones, especialmente en los campos de electroquímica¹² y catálisis¹³.

2.2. LIGANTES TIPO PINZA

En el año de 1976, el grupo de investigación de Bernard Shaw¹⁴ sintetizó los primeros compuestos organometálicos con un ligante tipo pinza, ellos utilizaron una trifosfina variando los átomos metálicos (Ni, Pd, Pt, Rh, Ir) desde entonces se han iniciado varias investigaciones en sistemas tipo pinza.

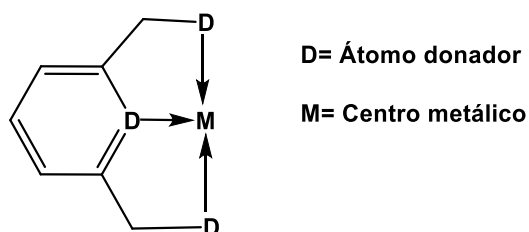
La versatilidad de los ligantes tipo pinza es alta, ya que se pueden modificar las propiedades estéricas (alternando el tamaño del ligante) y electrónicas (modificando el átomo donador).

La gran estabilidad y rigidez de los complejos con ligantes tipo pinza se debe al arreglo de los átomos, donde el metal se ubica en el centro y es rodeado por el ligante formando dos metalociclos de cinco miembros. Estas especies tienen un anillo aromático central disustituido, contienen átomos donadores (O, S, N, P) presentan una extraordinaria estabilidad térmica, alta densidad electrónica y altos puntos de fusión¹⁵.

Cuando el metal presenta una configuración electrónica d^8 y geometría plana cuadrada, por ejemplo Ni(II), Pd(II) y Pt(II), el anillo

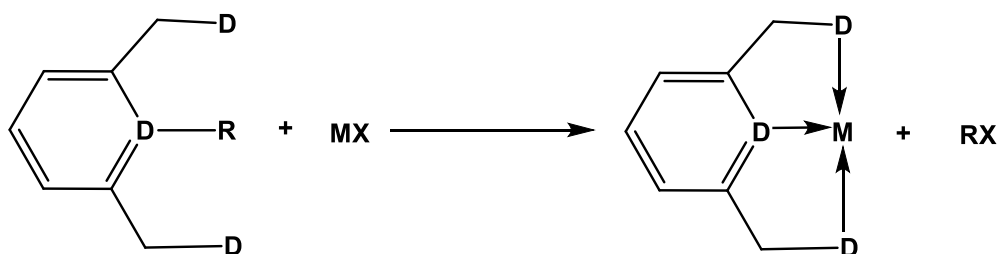
ANTECEDENTES

central del ligante se encuentra en el mismo plano que el metal (esquema 2)¹⁶, donde los átomos donadores "D" toman posiciones trans entre ellos. Hay que considerar que, a menor tamaño del metal, con más orbitales vacíos y mayor carga, existe mayor estabilización en estos sistemas.



Esquema 2. Ligantes tipo pinza con metales de configuración electrónica d⁸.

Uno de los métodos que se utiliza para obtener estos compuestos es la ciclometalación directa (esquema 3)¹⁷.



Esquema 3. Reacción de ciclometalación directa.

Algunos grupos de investigación han logrado sintetizar complejos con ligantes tipo pinza utilizando como precursor un compuesto de

ANTECEDENTES

metal con ciclooctadieno^{18,19} (COD) debido al carácter quelato de este ligante¹⁰.

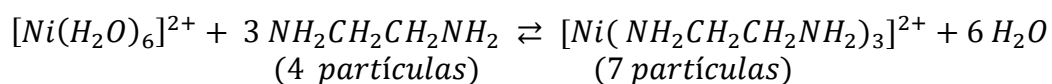
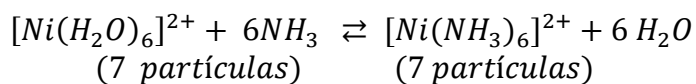
La alta estabilidad térmica de los compuestos con ligantes tipo pinza se debe a diversos factores, uno de los principales es el llamado efecto quelato, el cual depende de los átomos donadores del ligante que se coordinan a un mismo centro metálico. Este efecto estabilizante influye en la rigidez y el entorno entrópico.

Para que esto sea evidente en los compuestos, los ciclos que se forman entre el metal y el ligante tipo pinza deben ser preferentemente de 5 miembros, sin embargo, existen ciclos de cuatro y seis miembros estables; otro factor que incrementa la estabilidad es el número de anillos que se forman en el complejo.

Por otra parte, el factor entrópico se explica con la energía libre de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Cuando tenemos una reacción con ligantes monodentados el número de partículas antes de formar el complejo y después de formarlo es el mismo, por lo que $T\Delta S = 0$; en cambio cuando usamos un ligante polidentado (dos o más átomos donadores) aumenta el número de partículas al formar el complejo, ocasionando un

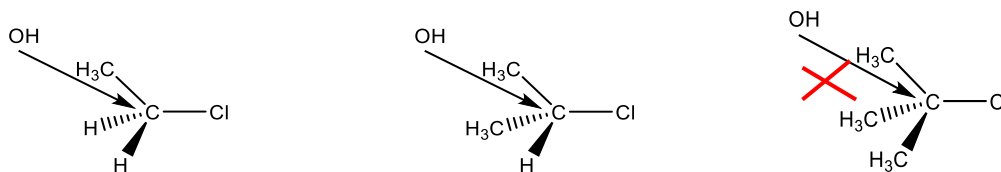
ANTECEDENTES

incremento en la entropía $\Delta S > 0$ por ende, ΔG es más negativo y la reacción es favorecida.



Esquema 4. Factor entrópico.

Existe otro factor relevante acerca de los ligantes tipo pinza, es el que tiene que ver con sus propiedades estéricas. Los efectos estéricos dependen del volumen de los sustituyentes en el ligante y son importantes cuando se analiza la posibilidad de interacción con especies voluminosas. Este factor influye en la estereoselectividad y actividad catalítica.

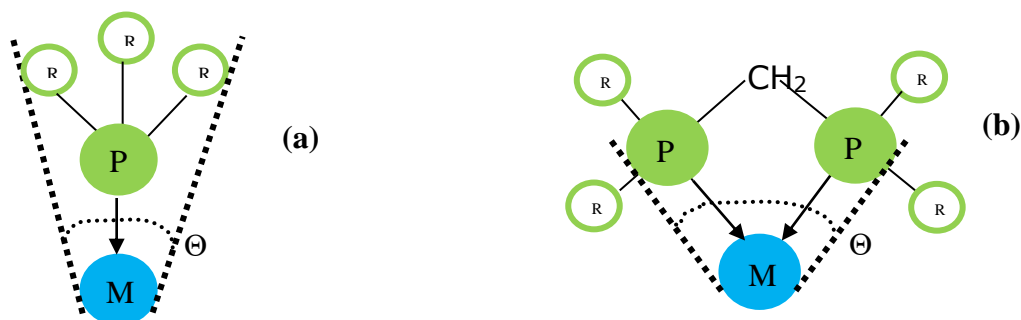


Esquema 5. Efecto estérico.

En compuestos de coordinación, se ha introducido un método semicuantitativo para establecer el grado de este efecto, se conoce

ANTECEDENTES

como ángulo de cono (θ)²⁰, el procedimiento es sencillo ya que consta en medir el ángulo que se forma entre el metal y el volumen que ocupan los sustituyentes. Cuando se tienen quelatos, el ángulo de mordida se define entre el metal y los átomos donadores.



**Esquema 6. a) Ángulo de Tolman ó cono¹⁸
b) Ángulo de mordida.**

Los ligandos voluminosos ejercen entre sí repulsiones estéricas, se favorecen los mecanismos tipo disociativos y se inhiben los asociativos²¹.

Los compuestos tipo pinza tienen una gran variedad de usos; por ejemplo, en el área de catálisis¹⁶, estos complejos fueron aceptados ampliamente debido a sus altos puntos de fusión y a su extraordinaria estabilidad térmica (no hay descomposición al sublimar).

2.3. LUMINISCENCIA

La luminiscencia se define como la emisión de luz de una sustancia, la cual es producida por los estados electrónicamente excitados. El efecto de luminiscencia se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, según sea el estado de excitación, singlete o triplete respectivamente. El estado singlete tiene un electrón en el orbital excitado y presenta espín antiparalelo con respecto al electrón en el estado basal. Por otra parte, en el estado triplete el electrón en estado excitado tiene la misma orientación de espín que el electrón en estado basal²² (Figura 4)²³.

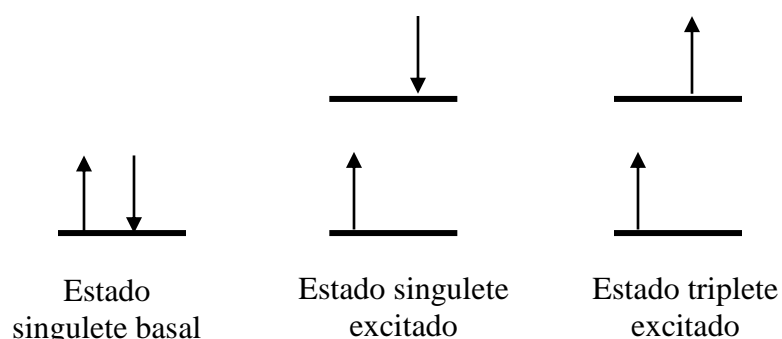


Figura 4. Orientación de espín en los estados excitados.

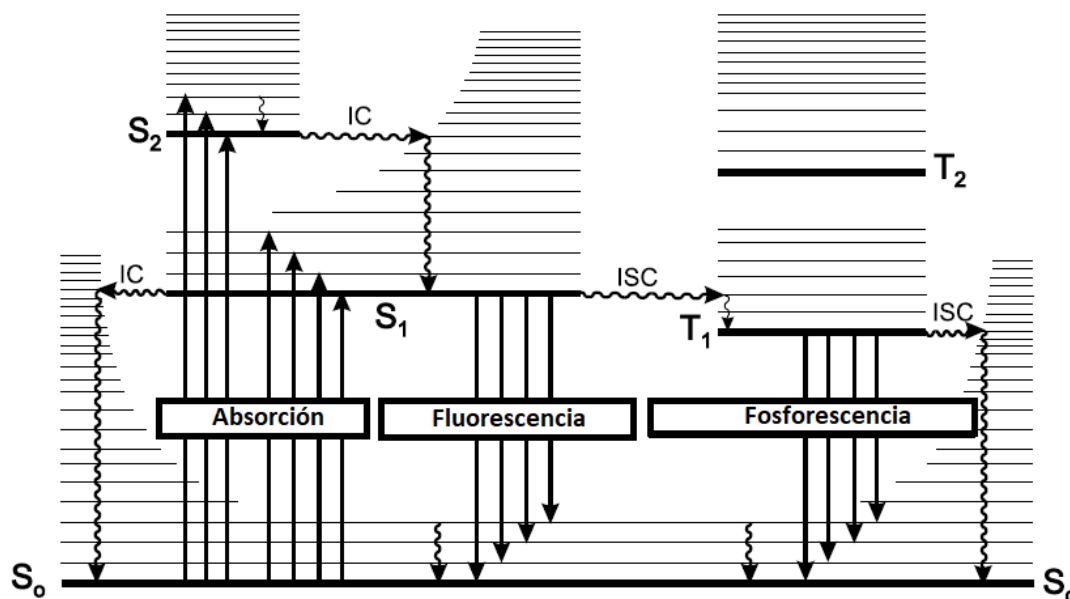


Figura 5. Diagrama de Jablonski²².

El diagrama de Jablonski sirve para ilustrar el fenómeno de la luminiscencia. El primer paso se da cuando una molécula absorbe radiación electromagnética, esta energía causa una transición electrónica y promueve a la molécula desde el estado electrónico basal (S_0) a un estado electrónico excitado por ejemplo, al estado excitado S_2 .

Desde el nivel S_2 , la molécula puede entrar al nivel S_1 con la misma energía, a este fenómeno se le conoce como conversión interna (IC). Posteriormente, para llegar al nivel vibracional de menor energía del estado excitado S_1 ocurre un proceso de relajación vibracional, también conocido como relajación no-radiativa.

ANTECEDENTES

Una vez en el nivel vibracional de menor energía de S_1 pueden ocurrir varios procesos. Uno de ellos es que la molécula puede entrar a un nivel vibracional de mayor energía de S_0 con la conversión interna y desde ahí puede llegar al estado vibracional basal mediante colisiones (relajación no-radiativa).

De manera alterna, la molécula se relaja del estado electrónico S_1 al estado electrónico fundamental S_0 en un proceso de fluorescencia ($S_1 \rightarrow S_0$) emitiendo un fotón.

Otro proceso que puede ocurrir es el entrecruzamiento de sistemas (ISC); la molécula cruza de S_1 al estado excitado T_1 con una inversión de espín. Nuevamente hay una relajación no-radiativa y al llegar al estado vibracional de menor energía de T_1 puede ocurrir la fosforescencia donde la molécula pasa de $T_1 \rightarrow S_0$ emitiendo un fotón, o bien, la molécula puede someterse a un segundo entrecruzamiento y pasar a un nivel de mayor energía de S_0 seguido de la relajación no-radiativa.

ANTECEDENTES

La conversión interna y el cruce entre sistemas compiten con la luminiscencia, ya que no todas las moléculas en el estado electrónico excitado vuelven al estado fundamental emitiendo un fotón.

El espectro de excitación refleja los niveles vibracionales del estado electrónico excitado, mientras que el espectro de emisión refleja los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental.

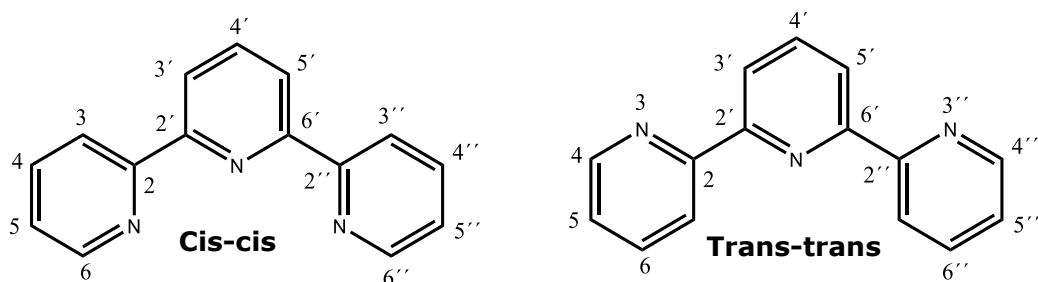
El espectro de emisión exhibe el proceso de relajación (que es pérdida de energía) por ende, las transiciones se observan a mayor longitud de onda comparado con el espectro de excitación, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación de excitación. Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda se conoce como desplazamiento de Stokes.

La luminiscencia de los compuestos de coordinación se debe a varios factores, en los que destaca la tendencia a apilarse en cadenas poliméricas, por lo que se dan interacciones M-M²⁴. Para los complejos planos cuadrados que se forman con paladio(II), la interacción axial podría tener lugar cuando la distancia intermolecular sea menor que 3.26 Å, la cual suele implicar la superposición de los orbitales del metal

para dar lugar a la metalofilia. Por otra parte, la fluorescencia generalmente ocurre cuando hay moléculas aromáticas.

2.4. TERPIRIDINA

La 2,2':6,2''-terpiridina (terpy) es un ligante tipo pinza con tres heterociclos aromáticos, se caracteriza por tener 3 anillos de piridina enlazados entre las posiciones 2-2' y 6'-2''. La piridina central del ligante presenta isomería rotacional, para fines de este trabajo, se tiene el rotámero cis-cis, ya que esta conformación es la más común cuando está coordinada con metales de transición.



Esquema 7. Dos rotámeros comunes de terpiridina.

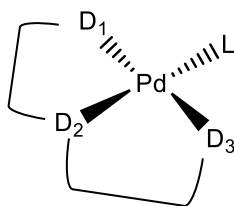
El ligante adopta una geometría planar, esta disposición espacial le permite la conjugación aromática de los tres anillos piridínicos al centro metálico. Otra propiedad de este ligante tridentado, es que los tres

átomos de nitrógeno donan electrones al metal estabilizando a la molécula por el efecto quelato.

Una de las características importantes de este ligante es el carácter nucleofílico, esto se debe a la donación de electrones del sistema NNN. El estudio de complejos con terpiridina ha reportado que exhiben luminiscencia²⁵.

2.5. PALADIO CON LIGANTES TIPO PINZA

Cuando el paladio forma compuestos con ligantes pinza mantiene vacante un sitio de coordinación en la posición trans al átomo donador central (D_2) (esquema 8). Este sitio puede ser ocupado por una gran variedad de ligantes neutros o aniónicos. Sí el ligante lo permite, se pueden modificar las propiedades estéricas y electrónicas del compuesto modificando los sustituyentes en las posiciones " D_1 y D_3 " (los átomos dependen de las características que se requiera).



Esquema 8. Modos de coordinación tridentada para paladio.

ANTECEDENTES

Los complejos de paladio con ligantes tipo pinza como SCS-Pd, NCN-Pd, PCP-Pd y CNC-Pd, se han utilizado como precatalizadores en la reacción de Heck. La estabilidad de estos complejos de paladio en disolución decrece en el siguiente orden: CNC > PCP > NCN > SCS²⁶.

Un ejemplo de compuestos luminiscentes con Pd(II) y terpy se encuentra informado por el grupo de Emel Guney en la Universidad de Uludag (Turquía)²⁷. En este estudio se sintetizaron compuestos de Pt(II) y Pd(II) empleando como ligantes terpiridina y sacarinato. Estos compuestos presentan luminiscencia en el intervalo de 490 a 553 nm.

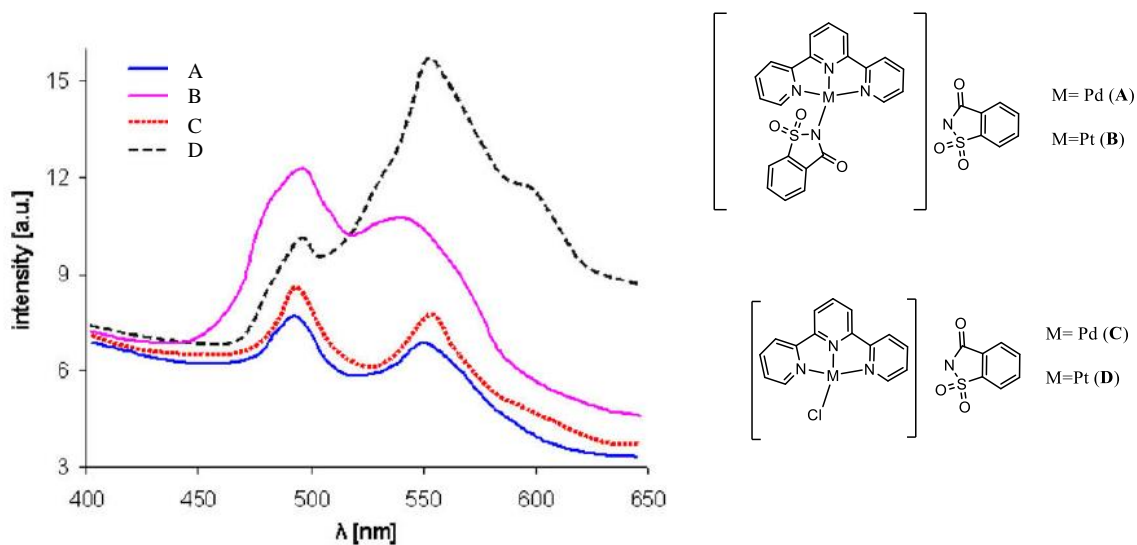


Figura 6. Espectros de emisión para los compuestos de paladio(II) y platino(II) sintetizados.

ANTECEDENTES

En esta publicación se muestran los espectros de emisión para los compuestos sintetizados los cuales presentan máximos de emisión en 490 y 548 para **A**, 498 y 532 para **B**, 497 y 552 para **C**, 504 y 553 para **D**. Las bandas de alta energía entre 490 y 504 nm se pueden asignar a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de la terpiridina, mientras que los máximos entre 532-553 se le asignan a transiciones de tipo MLTC (*metal-ligand charge transfer*) de Pd(4d) \rightarrow Terpy π^* .

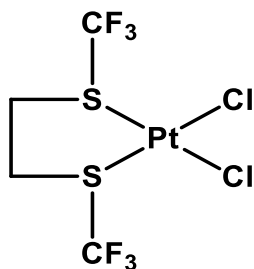
En todos los compuestos se obtuvieron las estructuras de rayos X. Para el compuesto **A** la distancia Pd-Pd es de 7.64 Å de modo que no hay ninguna interacción axial. En el compuesto **C** se observa un apilamiento formado por una interacción débil de tipo π - π 3.73 Å entre los anillos de la terpiridina y la interacción entre Pd-Pd con una distancia de 3.49 Å. Por último, el compuesto **D** también forma dímeros debido a la interacción π - π de los anillos de la terpy y una distancia Pt-Pt de 3.51 Å.

Como conclusión, los compuestos del tipo [MCl(terpy)]⁺ (**C** y **D**) presentan una interacción débil M-M, y aunque los 4 compuestos presentan propiedades fotoluminiscentes, estos últimos compuestos

tienen una mayor intensidad comparados con los compuestos $[M(\text{sac})(\text{terpy})]^+$ de su respectivo metal.

2.6. TIOLATOS FLUORADOS

Al mismo tiempo que los ligantes tipo pinza, en 1976 se sintetizó el primer compuesto de coordinación (esquema 9) que contiene átomos de flúor y azufre de tipo $(\text{CF}_3\text{SR})^{28}$. Con esta investigación se inició una amplia discusión. Por ejemplo, se habló sobre la probabilidad de enlace según la influencia de los átomos adyacentes del metal, los orbitales involucrados en el enlace y las distancias de enlace entre Pt-S y Pt-Cl. Sin duda una de las aportaciones más importantes de este trabajo consistió en estudios de RMN donde se encontraron las constantes de acoplamiento entre flúor-platino y flúor-flúor.



Esquema 9. 1,2 Bis(trifluorometiltio)etano-dicloroplatino(II).

ANTECEDENTES

La fluoración de los ligantes es una potente herramienta para cambiar el entorno electrónico de algunos compuestos. Existen muchas consecuencias al intercambiar hidrógeno por flúor, una de ellas se debe a la electronegatividad del F, ya que se forma un enlace más fuerte C-F que con H, esta modificación altera las propiedades químicas y físicas de las sustancias, por ejemplo, la falta de reactividad química o la alta estabilidad térmica. Para tener más claro este cambio, imaginemos la molécula hexafluorobenceno (HFB), en ella se invierte por completo el potencial electrostático comparado con la molécula de benceno (Figura 7), además de tener cambios en sus propiedades redox y espectroscópicas.

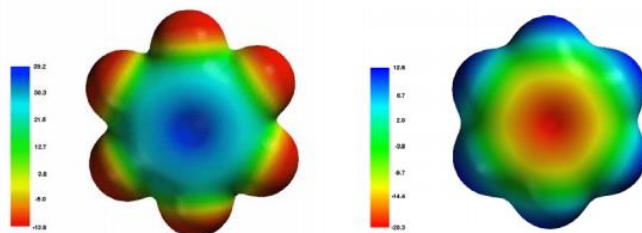


Figura 7. Superficie de potencial electrostático de las moléculas HFB (izquierda) y benceno (derecha).

Los tiolatos (RS^-) son especies aniónicas, considerados como pseudohalógenos debido a su comportamiento químico: forman ácidos RS-H , sales RS-M y dímeros RS-SR . Son bases blandas, fuertes

ANTECEDENTES

donadores de densidad electrónica, y tienen una gran afinidad por iones metálicos.

Debido a la gran electronegatividad que presenta el átomo de flúor, los ligantes fluoroazufrados ($-SR_F$) tienen cierta dificultad de coordinarse con metales, ya que al ser un átomo electroattractor disminuye las posibilidades del azufre (S) para unirse al metal, en otras palabras, se reduce la basicidad del S mediante la polarización de la densidad electrónica fuera de este átomo hacia el grupo fluorado²⁹.

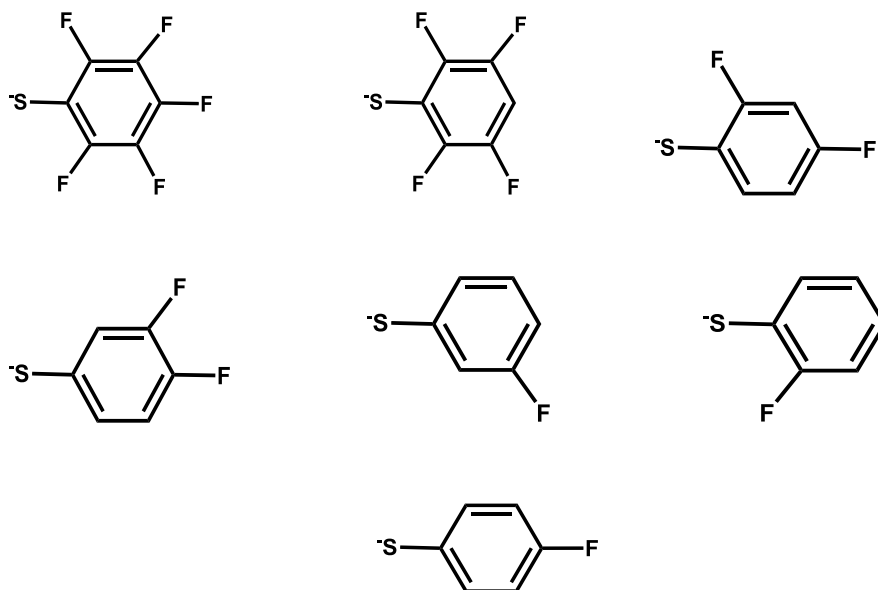
La retrodonación es un efecto estabilizante ya que se balancea la densidad electrónica tanto del metal como del ligante.

Algunas investigaciones realizadas por P.J. Blower y J.R. Dilworth³⁰ (Gran Bretaña) concluyen que entre metales de transición como Mo y tiolatos hay retrodonación π M \rightarrow S en donde se involucra la polarizabilidad del azufre, sus orbitales 3d y la participación de los orbitales σ^* C-S. El paladio y platino tienen orbitales d en el intervalo de energías apropiado para formar enlaces π con los orbitales disponibles del azufre, esto estabiliza a los compuestos por retrodonación.

ANTECEDENTES

La obtención de los compuestos fluoroazufrados es relativamente fácil ya que involucra una reacción de metátesis. Existe un amplio catálogo de distintas estructuras con estas especies, esto debido a la modificación del grupo R unido al azufre, que a su vez proporciona propiedades estéricas y electrónicas peculiares a cada compuesto.

Los ligantes fluoroazufrados que se eligieron son los siguientes: $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)$, $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})$, $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})$, $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{-3,4})$, $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F-2})$, $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F-3})$ y $^{-}\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F-4})$. De esta forma se pueden analizar los cambios en las propiedades electrónicas de un complejo en función del número de átomos de F y su posición en una misma familia de tiolatos.



Esquema 10. Estructura de los ligantes fluoroazufrados.

ANTECEDENTES

Los compuestos de coordinación con tiolatos fluorados han sido aplicados en procesos catalíticos¹⁵ y en estabilización de estados de oxidación inusuales.

Por otra parte, México es un productor mundial de azufre y fluorita de ahí crece el interés de utilizar componentes de este estilo.

III. OBJETIVOS

El presente trabajo persigue los siguientes propósitos:

- Sintetizar compuestos de coordinación de paladio(II) incorporando ligantes fluoroazufrados y terpiridina.
- Caracterizar los compuestos de coordinación sintetizados por las técnicas de IR, UV-VIS, ^1H -RMN, ^{19}F -RMN, EM-FAB⁺ y, en caso de ser posible por difracción de rayos X.
- Estudiar el efecto que los ligantes fluoroazufrados ejercen sobre la luminiscencia.

IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan los equipos utilizados, así como características de las materias primas y la metodología que se siguió a lo largo de este trabajo experimental.

4.1. MATERIALES Y EQUIPOS

Los reactivos empleados son de marca Aldrich.

Tabla 1. Pureza de los reactivos empleados

| Reactivo | Pureza (%) |
|---|-------------------|
| Na ₂ [PdCl ₄] | 99 |
| Cicloocta-1,5-dieno | 99 |
| Terpiridina | 98 |
| AgSO ₃ CF ₃ | 98 |
| C ₆ F ₅ SH | 97 |
| (C ₆ F ₄ H-4)SH | 97 |
| (C ₆ H ₃ F ₂ -2,4)SH | 97 |
| (C ₆ H ₃ F ₂ -3,4)SH | 96 |

SECCIÓN EXPERIMENTAL

| Reactivo | Pureza (%) |
|---------------------------------------|-------------------|
| (C ₆ H ₄ F-2)SH | 97 |
| (C ₆ H ₄ F-3)SH | 95 |
| (C ₆ H ₄ F-4)SH | 98 |

Los disolventes utilizados de grado Q.P. se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin tratamiento previo.

El seguimiento de las reacciones se realizó por cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios FLUKA, usando como revelador la lámpara de luz UV con especificación UVGL-58 de 254 y 365 nm.

Se utilizó una balanza analítica de marca Sauter con capacidad máxima de 200g y mínima de 50 mg.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johnes y no están corregidos con respecto a un termómetro patrón.

Los espectros de infrarrojo fueron determinados en FTIR por Reflexión Total Atenuada (ATR) utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un espectrómetro marca Varian modelo VNMRS de 400 MHz. Los desplazamientos químicos están dados en ppm con respecto al tetrametilsilano TMS ($\delta=0.0$ ppm). Las constantes de acoplamiento se indican en Hz.

En análisis elemental se utilizó un equipo de marca Perkin-Elmer modelo 2400 para carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El compuesto de verificación de este equipo es la cistina.

Para rayos X se utiliza un difractómetro de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm. de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm. para cada radiación. Los arreglos de las moléculas fueron generados por el software Mercury 8.0.

Los espectros de masas se determinaron en un aparato de marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a cromatógrafo de gases, utilizando bombardeo de átomos rápidos para ionización y detección de iones positivos en una matriz de alcohol 3-nitrobencílico (NBA).

SECCIÓN EXPERIMENTAL

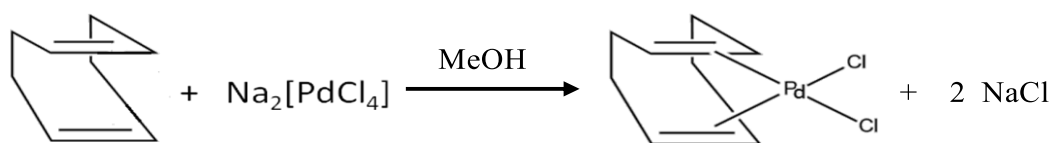
Los espectros de emisión y excitación se obtuvieron en un espectrofluorímetro Horiba Fluoromax-4, con lámpara de arco de xenón libre de ozono y un monocromador con intervalo óptico de 220-600 nm para excitación y 290-850 nm para emisión.

4.2. METODOLOGÍA

A continuación, se detallan los resultados en el trabajo experimental.

4.2.1. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES

Síntesis de dicloro(1,5-ciclooctadien)paladio(II) [PdCl₂(C₈H₁₂)]



Esquema 11. Síntesis de [PdCl₂(C₈H₁₂)].

Se pesó 0.5423 g (1.84 mmol) de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, se agregó metanol (40 mL) y se mantuvo en agitación, posteriormente se agregó COD (1 mL) con una pipeta Pasteur y se agitó 1h, al finalizar este tiempo, se

SECCIÓN EXPERIMENTAL

observó la formación de un precipitado amarillo el cual se filtró y se lavó con metanol, el disolvente se evaporó a presión reducida.

Se obtuvo un sólido amarillo con 93 % de rendimiento, punto de fusión de 130-132°C, soluble en acetona y DMSO.

IR (FTIR por reflectancia) [cm^{-1}] [intensidad de la señal]: 454 m, 561 w, 681 m, 766 m, 792 st, 823 m, 866 m, 907 m, 995 st, 1088 m, 1178 m, 1246 m, 1313 m, 1343 st, 1421 m, 1449 m, 1480 m, 1523 m, 1709 m, 2008 w, 2159 w, 2883 m, 2941 st, 2990 m, 3014 m, 3426 w

^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] (integración): 2.28 (8 H), 2.50 (4 H), 3.31, 5.48

EM (FAB⁺) [m/z]: 251

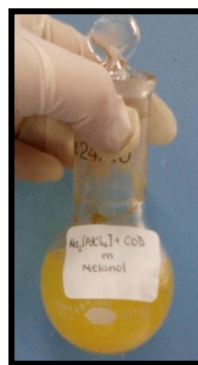
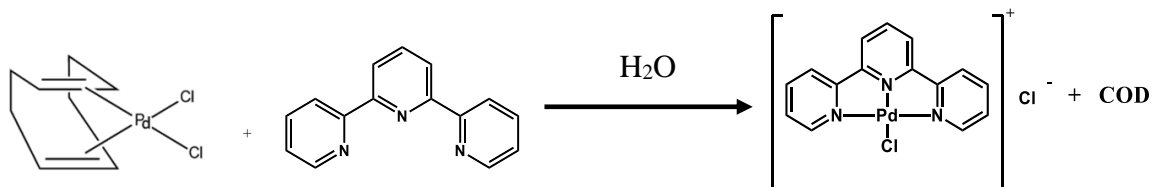


Figura 8. $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ en disolución.

Síntesis cloruro de cloro(terpiridin)paladio(II)



Esquema 12. Síntesis de [PdCl(terpy)]Cl.

Se pesaron 0.5028 g (1.76 mmol) de [PdCl₂(C₈H₁₂)] y 0.5091 g (2.18 mmol) de terpy. Se agregaron a un matraz de bola con 30 mL de agua destilada, la mezcla se calentó a 40°C hasta que todos los sólidos se disolvieron y se observó un color melón en la disolución; la reacción se dejó en agitación por 24 h a temperatura ambiente, después se filtró a gravedad y se dejó cristalizar.

Como producto de reacción se obtuvieron cristales color naranja (97% de rendimiento) a 97°C se observa descomposición del producto (cambio de color de naranja a negro) y es soluble en agua.

IR [cm⁻¹] [intensidad]: 507 w, 631 m, 655 m, 732 m, 762 st, 799 w, 831 w, 896 w, 989 m, 1038 m, 1077 m, 1103 m, 1152 w, 1264 m, 1422 st, 1453 st, 1468 m, 1561 st, 1580 st, 1703 w, 1731 w, 1853 w,

SECCIÓN EXPERIMENTAL

1922 w, 1991 w, 2161 w, 2183 w, 2298 w, 2530 w, 2563 w, 2853 m, 2924 m, 3013 m, 3050 m, 3075 w, 3324 w

$^1\text{H-RMN}$ (D_2O) δ [ppm] (integración, multiplicidad): 7.41 (2 H, ddd), 7.97 (2 H, td), 8.06 (1 H, t), 8.52 (2 H, d), 8.70 (4 H, m)

Espectro de emisión (390-670 nm, $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm) [nm]: máximo 434

Espectro de excitación (238-410 nm, $\lambda_{\text{em}}=434$ nm)[nm]: máximo 394

EM (FAB⁺) [m/z]: 376

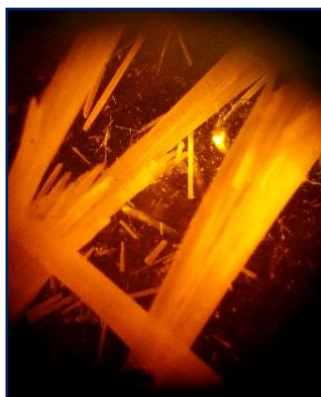
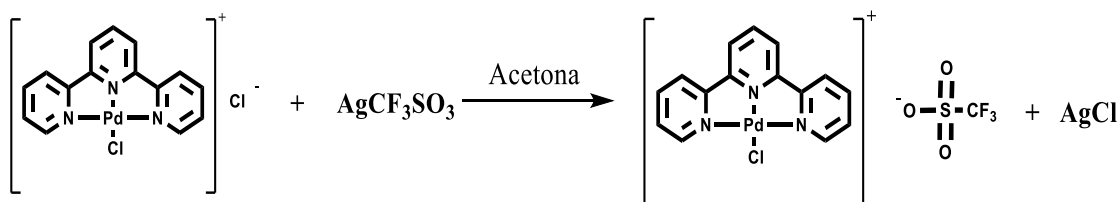


Figura 9. Cristales de [PdCl(terpy)]Cl.

Síntesis de triflato de cloro(terpiridin)paladio(II)



Esquema 13. Síntesis de [PdCl(terpy)]OTf.

En un matraz bola, se agregó 0.1200 g de [PdCl(terpy)]Cl y 0.0982 g de AgSO₃CF₃, de tal manera que la relación estequiométrica de la sal de paladio y el triflato sea 1:1. Se adicionaron 30 mL de acetona, y el matraz se resguardo de la luz para evitar la descomposición del triflato de plata, se agitó a temperatura ambiente por 3 horas y se observó un precipitado blanco debido a la formación de cloruro de plata. La mezcla de reacción se filtró sobre celita y el filtrado se evaporó a presión reducida para eliminar el disolvente.

Se obtuvo un sólido amarillo con descomposición a 95-96°C (cambio de color de amarillo a negro) muy soluble en acetona y DMSO.



Figura 10. Cristales de [PdCl(terpy)]OTf.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

IR [cm^{-1}] [intensidad]: 514 m, 572 w, 632 st, 773 m, 829 w, 915 w, 1027 st, 1096 w, 1155 st, 1225 st, 1241 st, 1278 st, 1435 w, 1449 m, 1481 m, 1568 w, 1597 m, 1605 w, 2933 w, 2956 w, 3082 m, 3495 w

Rayos X [\AA] y [$^{\circ}$]:

Tabla 2. Resultados del [PdCl(terpy)]OTf

| | | |
|--|-----------------------|-------------|
| Distancia de enlace [\AA] | N (1)-Pd | 1.934 (3) |
| | N (2)-Pd | 2.034 (3) |
| | N (3)-Pd | 2.027 (3) |
| | Cl -Pd | 2.296 (9) |
| Ángulos de enlace [$^{\circ}$] | C -N (1)-Pd | 118.1 (2) |
| | C -N (1)-Pd | 118.1 (2) |
| | C -N (3)-Pd | 112.9 (3) |
| | N (1)-Pd-N (3) | 81.10 (13) |
| | N (1)-Pd-N (2) | 81.13 (13) |
| | N (1)-Pd-Cl | 178.91 (10) |
| | N (3)-Pd-Cl | 98.07 (9) |
| | N (2)-Pd-Cl | 99.72 (9) |
| | C-N (2)-Pd | 112.9 (2) |

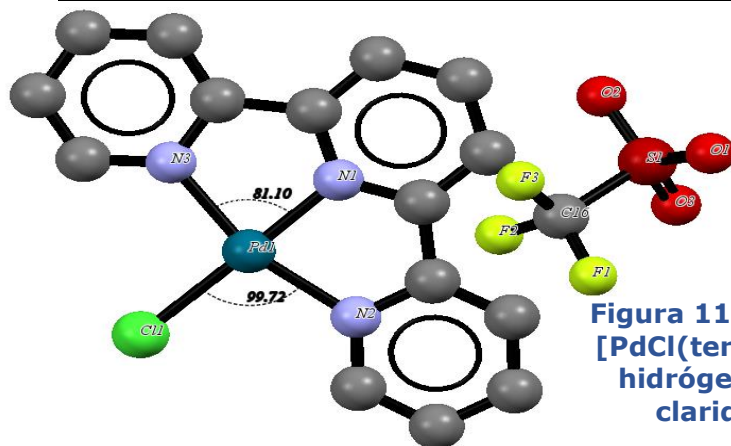
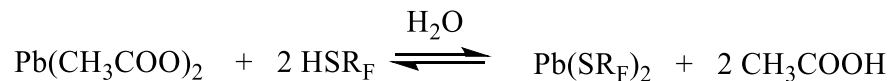


Figura 11. Estructura de Rx para [PdCl(terpy)]OTf. Se omiten los hidrógenos para tener mejor claridad de la molécula.

Síntesis de los tiolatos de plomo(II)

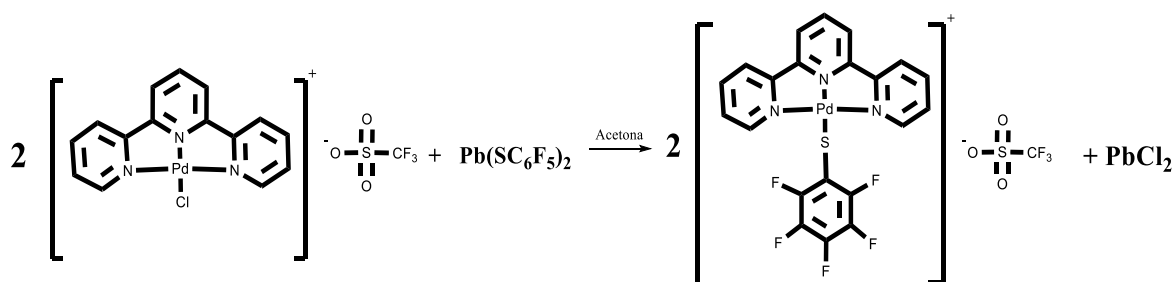


Esquema 14. Síntesis general de los tiolatos de plomo.

Los tiolatos de plomo se prepararon con acetato de plomo(II) y el tiol correspondiente. En un matraz de bola se agregó acetato de plomo(II) y agua desionizada. En seguida se adicionó el tiol correspondiente, de tal manera que la relación estequiométrica fuera 1:2 (acetato de plomo(II)- tiol). La mezcla se agitó por dos horas, se enfrió con hielo y se mantuvo 1 h en esas condiciones. Posteriormente se observa la formación de un precipitado. El producto se filtró y, por último, se puso en el rotavapor para evaporar totalmente el disolvente que pudiera estar en el tiolato de plomo(II).

En la mayoría de los casos se obtiene un sólido amarillo con rendimientos mayores al 80%. Es importante mencionar que se debe trabajar en la campana con todos los tioles y tiolatos ya que tienden a desprender olores penetrantes y desagradables. Los tiolatos de plomo(II) son estables a la oxidación y humedad, se pueden almacenar sin alteración en su estructura.

4.2.2. SÍNTESIS DE PRODUCTOS FINALES

Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]\text{OTf}$ [**1**]Esquema 15. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]\text{OTf}$.

Se pesó 0.0174 g (0.03 mmol) de $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ y 0.0068 g (0.01 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, de tal forma que la relación estequiométrica de la sal del paladio y el tiolato de plomo(II) sea 2:1 (la relación se mantiene para todos los compuestos finales sintetizados). En un matraz bola se agregaron los reactivos con 30 mL de acetona. La mezcla de reacción se agitó constantemente por 2 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo se observó la formación de un precipitado blanco correspondiente al PbCl_2 , el cual se filtró sobre celita (para evitar la filtración de la sal de plomo a la disolución que tiene el producto que nos interesa). Posteriormente, para eliminar el disolvente, se evaporó a presión reducida.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Se obtuvo un polvo color rojo fuerte con 70.17 % de rendimiento, descomposición a 170-171 °C, totalmente soluble en acetona, DMSO y metanol e insoluble en hexano.

Datos espectroscópicos

IR [cm^{-1}] [intensidad]: 445 w, 515 m, 539 w, 573 w, 635 m, 695 w, 723 w, 769 st, 856 m, 910 w, 974 m, 1028 st, 1083 m, 1151 st, 1223 m, 1254 st, 1320 w, 1422 m, 1450 m, 1475 st, 1507 st, 1563 w, 1575 w, 1591 w, 1598 m, 1719 w, 1984 w, 2293 w, 2853 w, 2922 m, 2963 w, 3081 m, 3194 w

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6) δ [ppm] (integración): 7.97 (2H) 8.38 (2H), 8.63 (1H), 8.75 (2H), 8.84 (2H), 9.15 (2H)

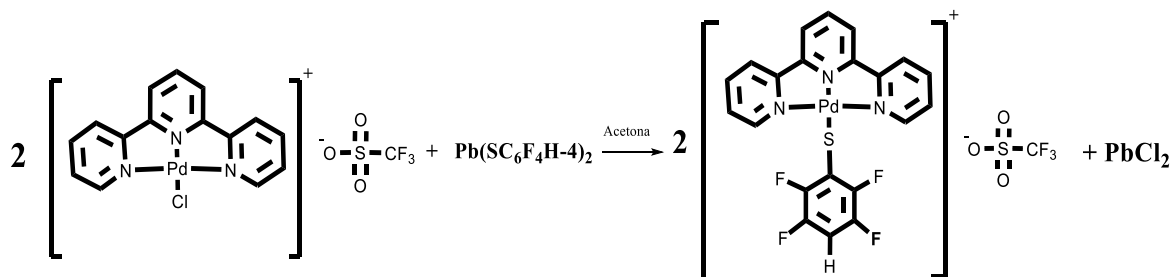
Espectro de emisión (390-670 nm, $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) [nm]: máx. 556

Espectro de excitación (300-500 nm, $\lambda_{\text{em}}=556$ nm) [nm]: máx. 391

Figura 12. Sólido de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]\text{OTf}$.



Síntesis de [Pd(SC₆F₄H-4)(terpy)]OTf [2]



Esquema 16. Síntesis de [Pd(SC₆F₄H-4)(terpy)]OTf.

Se adicionó 0.0196 g (0.03mmol) de [PdCl(terpy)]OTf y 0.0139 g (0.02 mmol) de Pb(SC₆F₄H-4)₂ en un matraz bola con 30 mL de acetona. La mezcla de reacción se agitó constantemente por 3 horas a temperatura ambiente. Se observó un precipitado blanco debido a la formación del cloruro de plomo PbCl₂. El producto se filtró sobre celita y se expuso a evaporación con presión reducida para eliminar el disolvente. La formación de [Pd(SC₆F₄H-4)(terpy)]OTf se verificó por cromatografía en capa fina, se disolvió la sal en acetona y se utilizó como eluyente una mezcla 70:30 hexano-acetato de etilo.

Se obtuvo un polvo color naranja intenso con 44.4 % de rendimiento, muestra descomposición entre 150-152 °C, insoluble en agua y totalmente soluble en DMSO.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Datos espectroscópicos

IR [cm^{-1}] [intensidad]: 514 m, 572 m, 633 st, 712 m, 773 st, 798 m, 890 m, 909 m, 1009 st, 1056 m, 1094 m, 1153 st, 1196 m, 1223 st, 1248 st, 1270 st, 1312 m, 1375 w, 1399 w, 1435 m, 1450 st, 1481 st, 1579 m, 1594 m, 1625 m, 1699 w, 2321 w, 2535 w, 2854 w, 2924 m, 2962 m, 3081 m, 3114 m, 3461 w

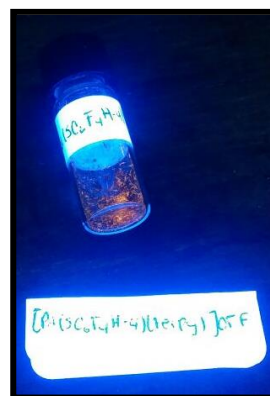
$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6) δ [ppm] (integración, multiplicidad): 7.75 (1H, tt), 7.94 (2H, ddd), 8.38 (2H, td), 8.63 (1H, t), 8.72 (2H, m), 8.79 (2H, d), 9.15 (2H)

Espectro de emisión (390-670 nm, $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm) [nm]: máx.
544

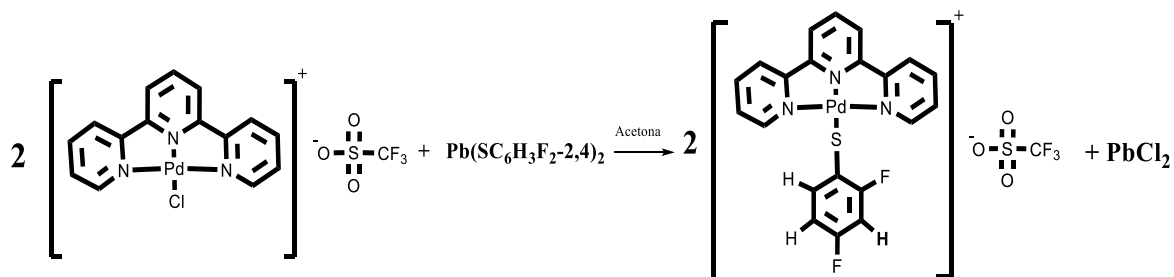
Espectro de excitación (300-500 nm, $\lambda_{\text{em}}=544$ nm) [nm]: máx.
360

EM (FAB⁺) [m/z]: 520

Figura 13. Sólido de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{terpy})]\text{OTf}$ bajo luz UV $\lambda=365$ nm.



Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$ [3]



Esquema 17. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$.

En un matraz de bola se agregó 0.0213 g (0.04 mmol) de $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ y 0.0178 g (0.03 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$ con 30 mL de acetona. La reacción se mantuvo en agitación vigorosa por 2 horas a temperatura ambiente. Al finalizar dicho tiempo, se observó un precipitado blanco correspondiente al PbCl_2 . Se filtró por gravedad y se puso en el rotavapor.

Se obtuvo un polvo color naranja fuerte con 56% de rendimiento, con descomposición en 145-146 °C, soluble en metanol, DMSO y acetona.

IR [cm^{-1}] [intensidad]: 515 m, 572 m, 633 st, 773 m, 853 w, 963 w, 1021 st, 1050 m, 1136 st, 1166 st, 1222 st, 1250 st, 1278 st, 1318 w,

SECCIÓN EXPERIMENTAL

1450 m, 1476 m, 1579 m, 1597 m, 1984 w, 2286 w, 2854 w, 2922 w, 2940 w, 3079 m, 3471 w

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO-d₆) δ [ppm] (integración, multiplicidad): 7.08 (1H, dddd), 7.16 (1H, td), 7.66 (1H, td), 7.95 (2H, ddd), 8.38 (2H, td), 8.63 (1H, t), 8.74 (2H, d), 8.82 (2H, d), 9.15 (2H)

Espectro de emisión (390-670 nm, $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm) [nm]: máx. 544

Espectro de excitación (300-500 nm, $\lambda_{\text{em}}=544$ nm) [nm]: máx. 347

$^{19}\text{F-RMN}$ (376 MHz, Acetona-d₆) δ [ppm] (integración, multiplicidad): -76.70 (3F, s), -102.33 (1F, q), -106.07 (1F)

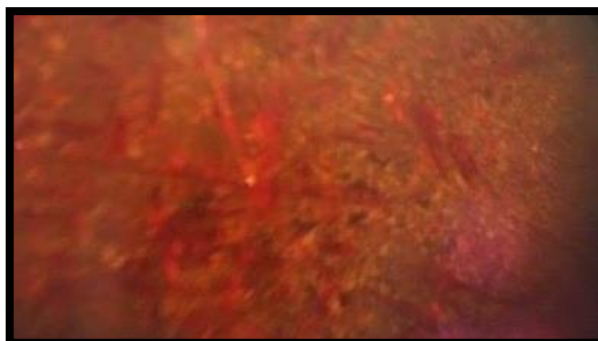
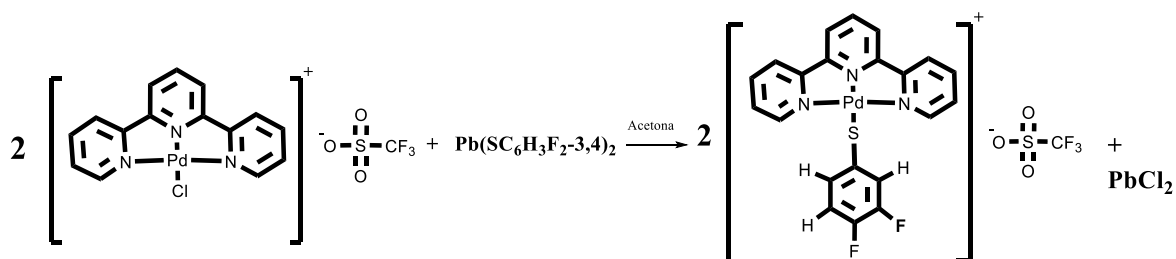


Figura 14. Cristales de [Pd(SC₆H₃F₂-2,4)(terpy)]OTf.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$ [4]



Esquema 18. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$.

Se agregó 0.0407 g (0.07mmol) de $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ y 0.0188 g (0.03 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_2$ en un matraz bola con acetona. Se mantuvo en agitación constante por 2 horas a temperatura ambiente. Se observó la precipitación del PbCl_2 . Se filtró por gravedad y se puso en el rotavapor. La formación de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$ se verificó por cromatografía en capa fina, se disolvió la sal en acetona y se utilizó como eluyente una mezcla 70:30 hexano-acetato de etilo.

Se obtuvo un sólido naranja oscuro, en 144-145°C muestra descomposición, soluble en acetona y DMSO.

Datos espectroscópicos

IR [cm^{-1}] [intensidad]: 516 m, 573 w, 634 m, 771 m, 900 w, 998 m, 1027 st, 1156 st, 1265 st, 1399 w, 1447 m, 1473 m, 1498 w, 1580 m, 1590 m, 2855 w, 2921 w, 3088 m

Espectro de emisión (390-670 nm, $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm) [nm]: máx.
543

EM (FAB⁺) [m/z]: 484

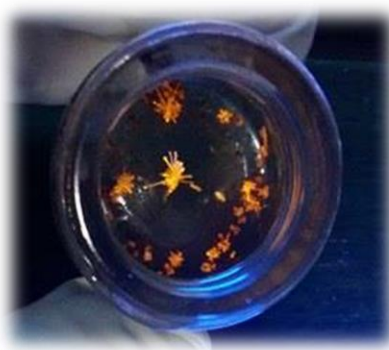
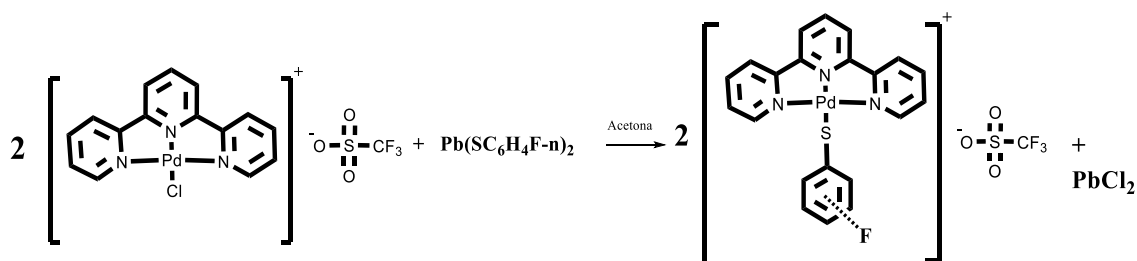


Figura 15. Sólido de [Pd(SC₆H₃F₂-3,4)(terpy)]OTf bajo luz UV a $\lambda=365$ nm.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Síntesis de los compuestos [Pd(SC₆H₄F-n)(terpy)]OTf



Esquema 19. Síntesis de [Pd(SC₆H₄F-n)(terpy)]OTf.

El procedimiento que se llevó a cabo con la finalidad de obtener los compuestos monofluorados del sistema [Pd(SC₆H₄F-n)(terpy)]OTf donde n=2, 3, 4 fue similar a los productos anteriores **1**, **2**, **3** y **4**.

Se pesó 0.0526 g (0.10 mmol) [PdCl(terpy)]OTf junto con 0.0260 g (0.05 mmol) de Pb(SC₆H₄F-n)₂, se agregó acetona en un matraz de bola. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante por 2 horas a temperatura ambiente. Al término de este tiempo, se realizó una cromatografía en capa fina usando como eluyente 70:30 hexano-acetato de etilo, cuando se verificó la formación del producto, se filtró sobre celita para quitar el precipitado blanco, el filtrado se evaporó a presión reducida para eliminar el disolvente. El producto se extrajo con hexano frío y diclorometano, se obtuvo un sólido gomoso color amarillo fuerte, se cristalizó en metanol/acetona y se reservó para su análisis.

V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En las siguientes páginas se analizarán todos los resultados obtenidos en el presente trabajo.

5.1. PRECURSORES

Dicloro(1,5-ciclooctadien) paladio(II) [PdCl₂(C₈H₁₂)]

El primer paso de la metodología consistió en la formación de un compuesto de paladio a partir de COD y Na₂[PdCl₄] en metanol, la reacción se lleva a cabo debido a que las olefinas tienen cierta afinidad a coordinarse con metales deficientes de electrones como el paladio por ser moléculas nucleofílicas; otra razón por la cual la reacción se lleva a cabo es por la formación del cloruro de sodio.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-IR

En el espectro infrarrojo se observan bandas características del COD: aparecen señales en 3014 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de =C-H para los carbonos sp^2 , por otra parte, las bandas de 792, 1421, 1449 cm^{-1} corresponden a la flexión de C-H fuera y dentro del plano de un alqueno *cis* disustituido. En los números de onda 2883, 2941, 2990 cm^{-1} se aprecian vibraciones tipo ν_s , ν_{as} , en estructuras C-H₂; para este mismo grupo, en 1480 cm^{-1} se tiene la torsión de tijera y en 766 cm^{-1} la torsión rocking. Las señales de 823 y 866 cm^{-1} se le atribuyen al estiramiento C=C. En el extremo izquierdo del espectro, se aprecia la banda de 3426 cm^{-1} que corresponde al estiramiento O-H del agua, debido a la humedad de los disolventes.

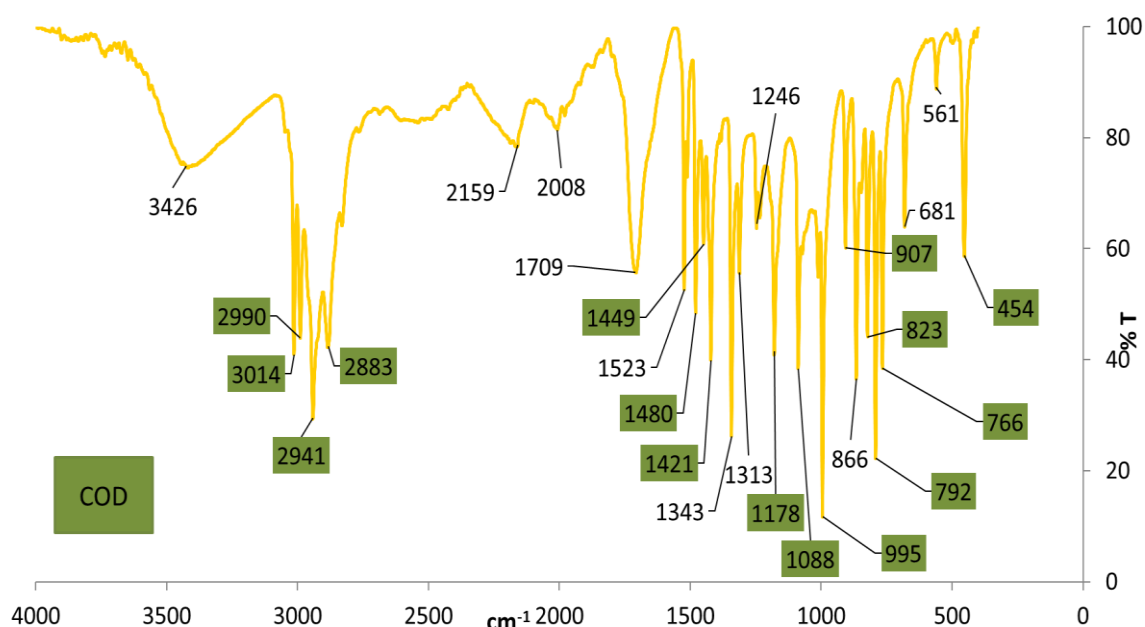
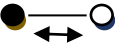
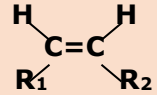




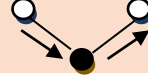


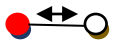



Figura 16. IR para [PdCl₂(C₈H₁₂)].

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3. Asignación de bandas en el IR para [PdCl₂(C₈H₁₂)]

| Enlace | Tipo de vibración | Intervalo del número de onda [cm ⁻¹] ³¹ | [PdCl ₂ (C ₈ H ₁₂)] |
|---|--|--|---|
| =C-H | Estiramiento (ν)  | 3020~3050 | 3014 |
|  | Estiramiento (ν) C=C para alqueno cis disustituido  | 1620~1680 800~850 | 823, 866 |
| =C-H | Torsión fuera del plano (ω) para alqueno cis disustituido  | 680~760 | 792 |
| =C-H | Torsión en el plano (ω)  | 1415~1450 | 1421, 1449 |
| -CH ₂ | Estiramiento simétrico (ν _s)  | 2845~2885 | 2883 |
| -CH ₂ | Estiramiento asimétrico (ν _{as})  | 2980~2915 | 2941, 2990 |
| -CH ₂ | Torsión tijera (ω)  | 1445~1470 | 1480 |
| -CH ₂ | Torsión rocking (ω)  | 710~730 | 766 |
| O-H | Estiramiento (ν)  | 3200~3650 | 3426 |
| O-H | Torsión  | 650 1300~1500 | - |

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Masas

Muchos elementos tienen dos o más isótopos (tienen mismo número atómico pero diferente número de masa) y debido a que la espectrometría de masas separa los diferentes isótopos de los elementos presentes en la molécula a analizar, se genera la distribución de estos isótopos en función de su abundancia, este patrón es único para cada molécula y se le conoce como distribución isotópica.

Para este compuesto los isótopos con mayor relevancia y su respectiva abundancia son ^{35}Cl (75.76%), ^{37}Cl (24.24%), ^{102}Pd (1.02%), ^{104}Pd (11.14%), ^{105}Pd (22.33%), ^{106}Pd (27.33%), ^{108}Pd (26.46%), ^{110}Pd (11.72%), ^{12}C (98.93%), ^{13}C (1.07%), ^1H (99.98%). Los fragmentos con mayor m/z que el ion molecular se deben a la técnica de ionización.

Con respecto al espectro de masas (figura 17), el ion molecular $[\text{M}^+]$ está en 251 m/z, el cual equivale a la forma catiónica de la molécula $[\text{PdCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]^+$, con abundancia relativa del 20%. En el espectro se aprecia el patrón isotópico, el cual fue de mucha ayuda para identificar al ion molecular.

Se propone que las señales con mayor abundancia sean especies con iones que no estarían presentes en el analito pero se pueden formar

ANÁLISIS DE RESULTADOS

en el proceso de ionización con los componentes de la matriz (disolventes o cationes)³².

Además, las señales que aparecen en 289 y 307 m/z son de poca relevancia ya que su distribución isotópica indica que no hay presencia de paladio en estas especies.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

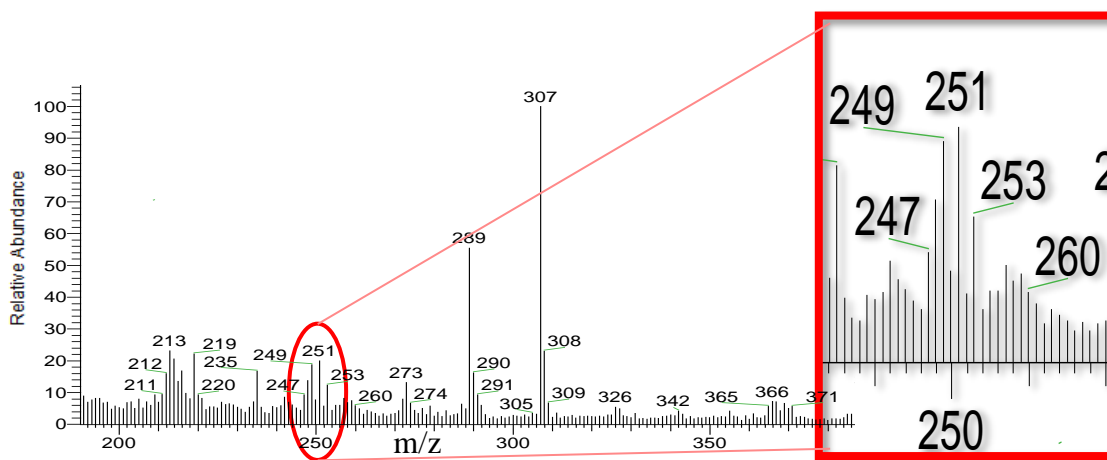
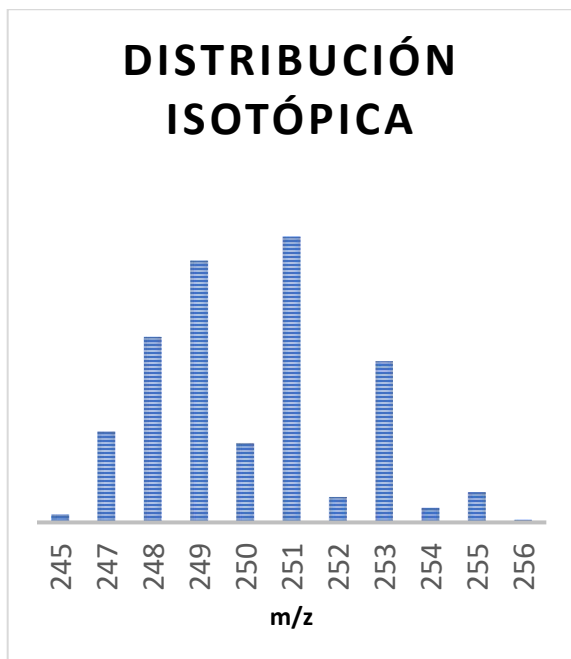


Figura 17. Espectro de masas para $[\text{PdCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]^+$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-RMN

Por último, la figura 18 representa un espectro de resonancia magnética de protón ^1H -RMN de segundo orden (por tener dobles enlaces), y debido a la alta simetría del ciclooctadieno, las señales del protón se traslapan. En 2.28 ppm hay una señal intensa que integra para 8 protones y que se asigna a los hidrógenos de los metilenos en el COD. A continuación, hacia campo bajo se observa una señal en 5.48 ppm que integra para 4 protones y pertenecen a los hidrógenos de los alquenos. En el espectro de protón teórico para el COD, salen dos señales, una en 2.36 ppm e integra para ocho protones, la otra señal aparece en 5.58 ppm y pertenece a 4 protones de los dobles enlaces. Se concluye, que al estar coordinado el COD con el paladio, desplazará las señales a campo alto ya que el metal atrae densidad electrónica, y el ligante es una molécula cíclica por lo tanto los protones quedan protegidos. Las otras señales se deben al DMSO (2.50 ppm, q) y al D_2O (3.31 ppm, s)³³.

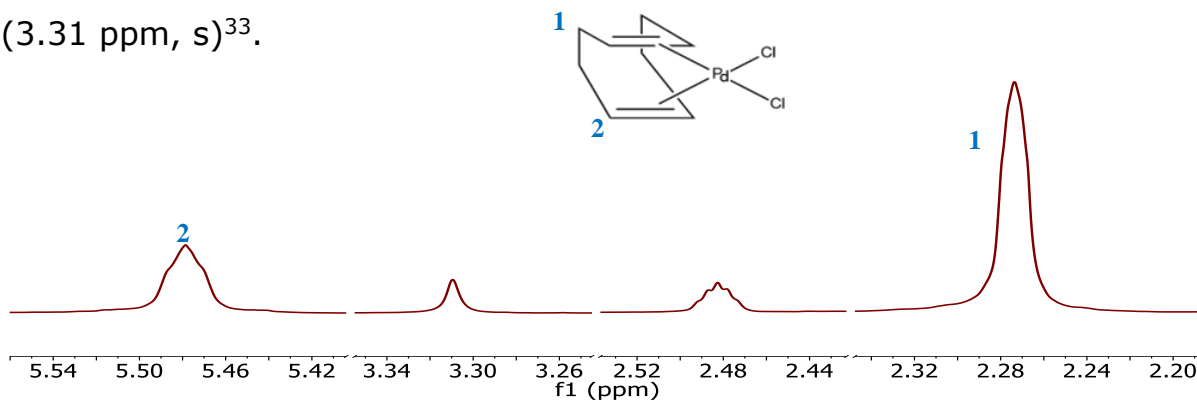


Figura 18. ^1H -RMN para $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Cloruro de cloro(terpiridin)paladio(II) [PdCl(terpy)]Cl

Una vez obtenido el compuesto [PdCl₂(C₈H₁₂)], se procedió a desplazar el COD con la terpiridina. Este paso fue relativamente sencillo ya que el COD es un ligante lábil por ser cíclico con 8 carbonos. Por otra parte, la terpiridina dona electrones al metal y es un ligante tridentado, lo que ocasiona que la reacción entre el paladio y la terpiridina sea cuantitativa. La molécula [PdCl(terpy)]Cl presenta una geometría plana cuadrada, y una gran estabilidad debido a que el paladio y el nitrógeno central se ven involucrados en la formación de dos metalociclos de cinco miembros.

En primer lugar, al [PdCl₂(C₈H₁₂)] se le agregó agua destilada y se puso en agitación, posteriormente se adicionó la terpiridina y se calentó hasta observar un color melón en la disolución, inmediatamente se quitó el matraz de la fuente de calor ya que el paladio es susceptible a la reducción de Pd²⁺ → Pd⁰. La formación de [PdCl(terpy)]Cl se verificó por cromatografía en capa fina de tal manera que, una vez formado el compuesto, se cristalizó (agua/metanol 1:1) como método de purificación. Se obtuvieron cristales color naranja con descomposición en 97 °C con 97% de rendimiento y soluble en agua.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Masas

De acuerdo al espectro de masas (figura 19) se observa que el ion molecular está en 376 m/z con abundancia relativa de 100% el cual equivale a $[\text{PdCl}(\text{terpy})]^+$, además se aprecia la distribución isotópica nominal que se espera.

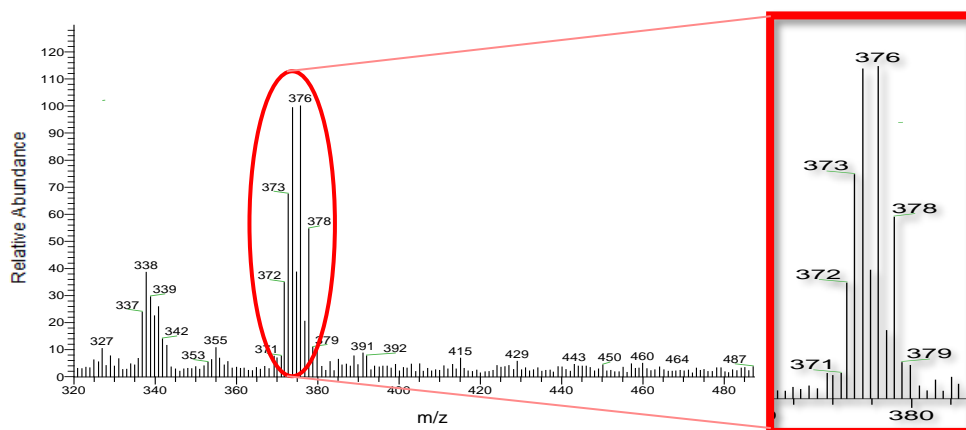
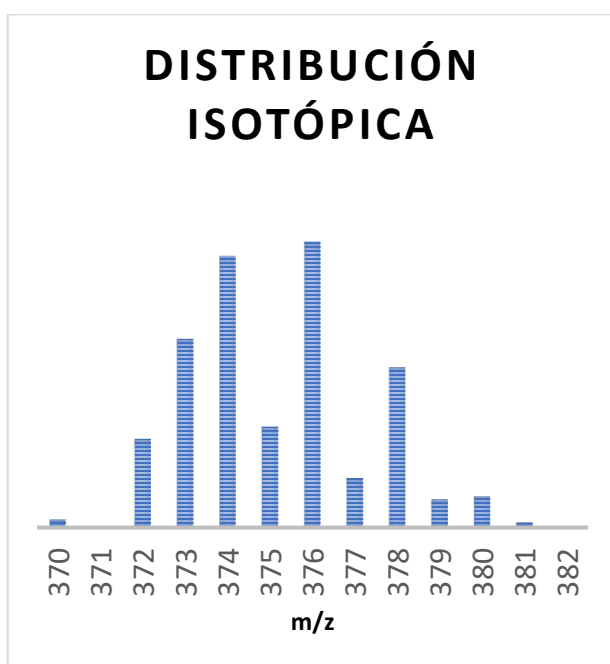


Figura 19. Espectro de masas para $[\text{PdCl}(\text{terpy})]^+$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Luminiscencia

El espectro de emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) muestra un máximo en 434 nm y un hombro en 418 nm. Por otra parte, en el espectro de excitación ($\lambda_{em}=434$ nm) de este compuesto, se observa un máximo en 394 nm y otro con menor intensidad en 365 nm. Debido a que el máximo en el espectro de emisión cae en la región del UV (434 nm), las transiciones que se dan son de tipo intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ características de la terpiridina³⁴.

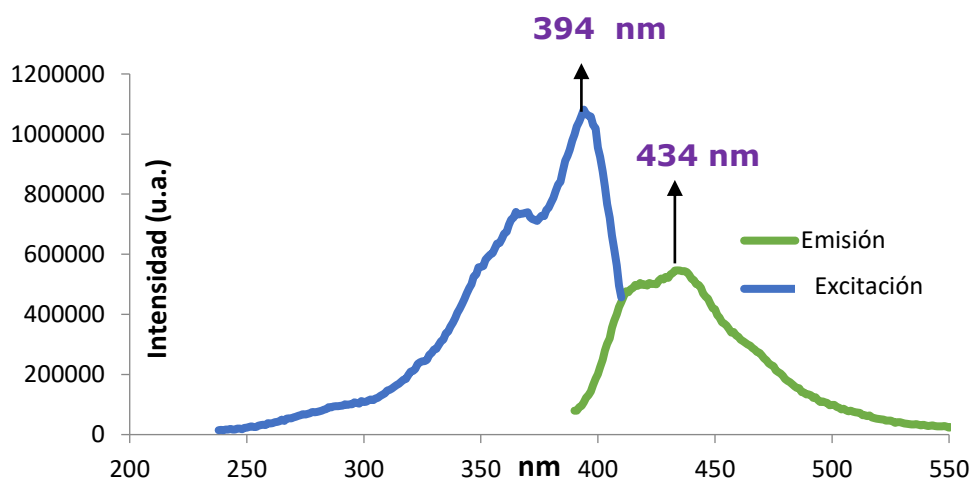


Figura 20. Espectro de emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) y excitación ($\lambda_{em}=434$ nm) para $[PdCl(terpy)]Cl$.

-IR

Para el espectro de IR (figura 21), las señales que aparecen son características de la terpiridina libre. Cabe aclarar que las señales que están en la tabla 4 son características de grupos aromáticos (ya sea benceno, piridina o terpiridina).

En general se observa un desplazamiento de las bandas del ligante a mayor energía al coordinarse con el paladio. En las señales de 2853, 2924, 3013, 3050 cm^{-1} se observan las vibraciones de C-H para un carbono sp^2 , para este mismo grupo, se tienen las flexiones fuera del plano en 631, 655, 732, 762, 896 cm^{-1} , también se tienen las flexiones en el plano en 1038, 1077, 1103 cm^{-1} , estas señales resaltan la presencia de la terpiridina. Lo confirman las "huellas digitales" en 1703, 1853, 1922, 1991 cm^{-1} , que son los sobretonos de las flexiones fuera del plano C-H y predominan las señales correspondientes a un anillo aromático disustituido en 1 y 3. Las bandas en 989, 1422, 1453, 1561 y 1580 cm^{-1} son señales características del anillo aromático ya que representan el estiramiento C=C y C=N.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 4. Asignación de bandas en el IR para [PdCl(terpy)]Cl

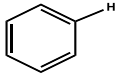
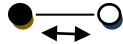
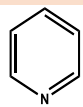
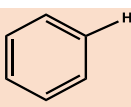
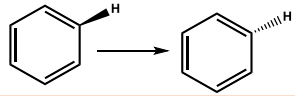
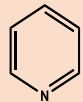
| Enlace | Tipo de vibración | Intervalo del número de onda [cm ⁻¹] ³⁵ | [PdCl(terpy)]Cl |
|---|---|--|------------------------------|
|  | Estiramiento (ν)  | 3010~3100 | 2853, 2924, 3013, 3050 |
| ϕ -H | Sobretonos de las torsiones fuera del plano (ω) | 1600~2000 | 1703, 1853, 1922, 1991 |
|  | Vibraciones del anillo ν C=C y ν C=N | 1615-1570 11590-1575 1520-1465 1450-1410 1000-985 | 989, 1422, 1463, 1561, 1580 |
|  | Flexiones en el plano, depende de los sustituyentes (ω) | 950~1225 | 1038, 1077, 1103 |
|  | Torsión fuera del plano (ω) | 650~950 | 631, 655, 732, 762, 831, 896 |
|  | Tensión en el plano ν C-N | 1000~1200 | 1152, 1264 |

Tabla 5. Bandas respectivas de espectros de IR de la terpiridina y [PdCl(terpy)]Cl

| | Terpiridina | [PdCl(terpy)]Cl |
|-----------------------|-------------|-----------------|
| ω C-H | 764 | 762 |
| ν C=C y ν C=N | 989 | 989 |
| | 1420 | 1422 |
| | 1560 | 1561 |
| | 1581 | 1580 |
| ν C-H | 3013 | 3013 |
| | 3049 | 3050 |
| ν C-N | 1263 | 1264 |

ANÁLISIS DE RESULTADOS

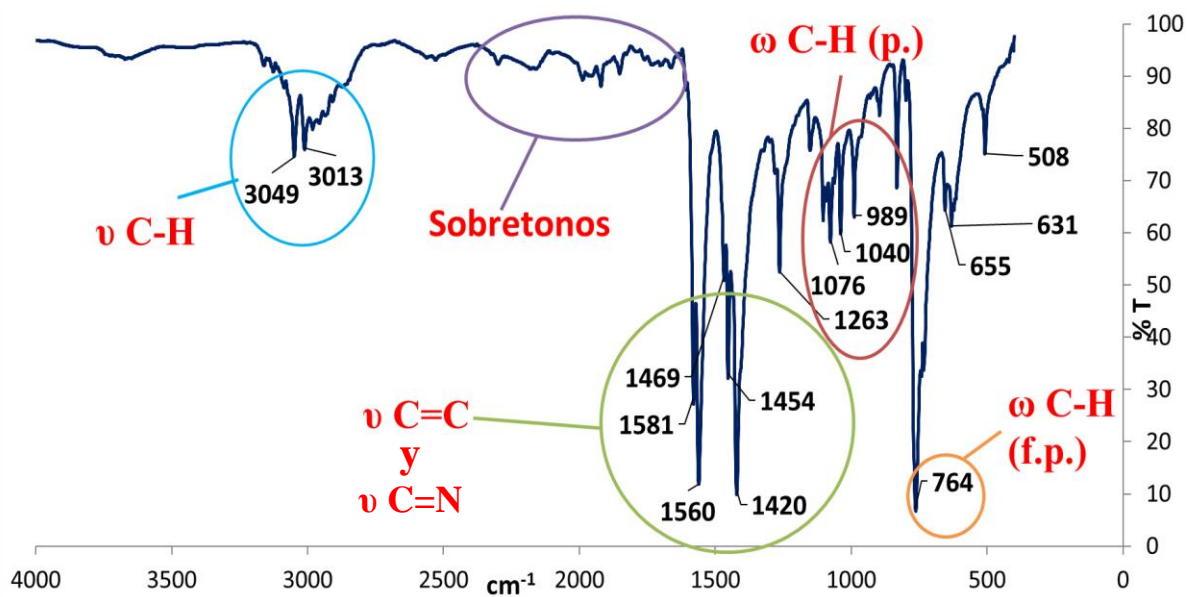


Figura 21. IR de la terpiridina.

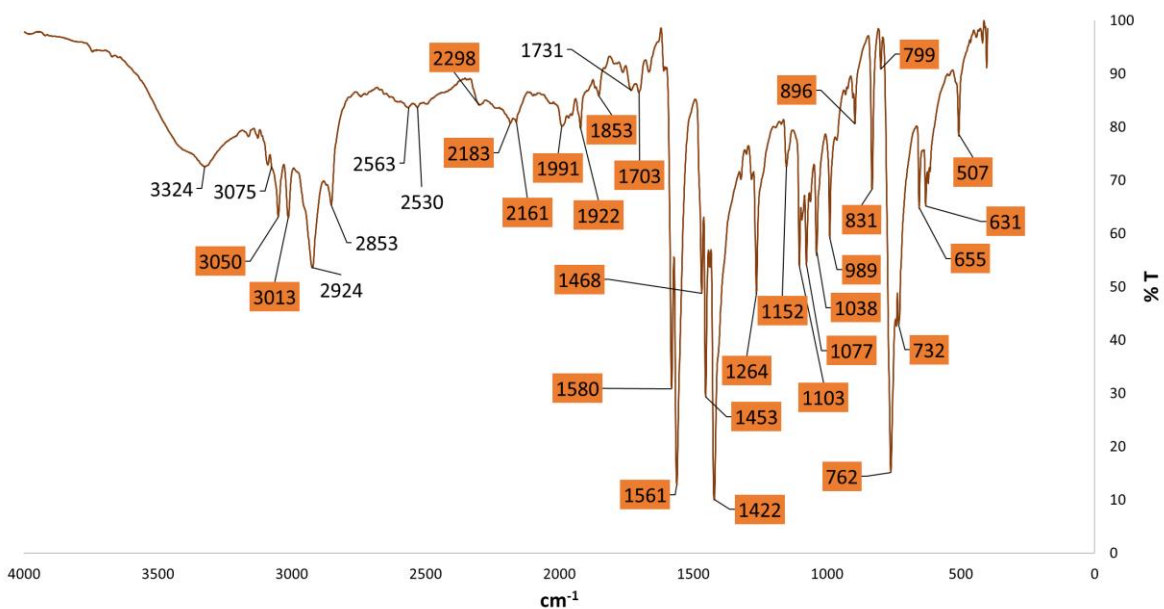


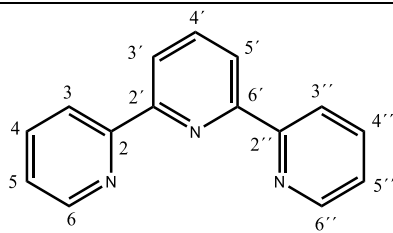
Figura 22. IR de $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-RMN

Para este compuesto, el análisis del espectro ^1H -RMN es más complejo debido a que las señales que aparecen provienen de protones unidos a un grupo aromático, ya que el desplazamiento químico se encuentra alrededor de 7-8 ppm. Para asignar cada banda se utilizará como criterio el desplazamiento químico, la integración de las señales, el desdoblamiento, y si el espectro lo permite, las constantes de acoplamiento. Se calculó el espectro de RMN- ^1H de la terpiridina en el software MestreNova³⁶ A continuación, se muestra una tabla para tener referencia de las constantes de acoplamiento que se tienen de la terpiridina y así, asemejarlas a la del ligante.

Tabla 6. Datos teóricos del ^1H -RMN para la terpiridina

| | | | | |
|---|---------------|---------|-----------------------|----------|
|  | $J_{(6-5)}$ | 5 Hz | δ H en 6 y 6'' | 8.55 ppm |
| | $J_{(6-4)}$ | 1.25 Hz | δ H en 5 y 5'' | 6.97 ppm |
| | $J_{(6-3)}$ | 0.30 Hz | δ H en 4 y 4'' | 7.74 ppm |
| | $J_{(5-4)}$ | 8 Hz | δ H en 3 y 3'' | 9.17 ppm |
| | $J_{(5-3)}$ | 1 Hz | δ H en 3' y 5' | 8.35 ppm |
| | $J_{(4-3)}$ | 8 Hz | δ H en 4' | 7.71 ppm |
| | $J_{(3'-4')}$ | 8 Hz | | |
| | $J_{(3'-5')}$ | 1 Hz | | |
| | $J_{(4'-5')}$ | 8 Hz | | |

ANÁLISIS DE RESULTADOS

La terpiridina es una molécula simétrica y por tal motivo las señales de los protones se sobreponen, se esperan 6 señales diferentes para todos los protones del ligante.

En la figura 23 se observa el espectro de $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$, se pueden asignar las señales de cada protón correspondientes de la terpiridina, excepto las señales que aparecen alrededor de 8.70 ppm debido a la calidad del espectro. En general las señales del complejo tienen un desplazamiento a mayores partes por millón comparado con los datos del ligante libre.

En el espectro del compuesto de coordinación se tiene una señal en 7.41 ppm que corresponde a los hidrógenos 5 y 5' de la terpy. La señal de 7.97 ppm se debe a los protones en la posición 4 y 4', integra para 2H se desdobra, aparentemente, en un td, con constantes de acoplamiento observadas de ${}^3J_{\text{H3-H4}}=7.73$ Hz y ${}^3J_{\text{H4-H5}}=7.50$ Hz. En 8.06 ppm se observa la señal del protón en posición 4', sólo integra para 1H y al tener dos vecinos idénticos se espera un triplete como el del espectro, la constante de acoplamiento observada es igual para ambos casos ${}^3J_{\text{H3'-H4'}}=7.83$ Hz y ${}^3J_{\text{H4'-H5'}}=7.83$ Hz. En el desplazamiento de 8.52 ppm se tiene un doblete que integra para 2H correspondiente a los

ANÁLISIS DE RESULTADOS

hidrógenos en las posiciones 3' y 5', la constante de acoplamiento es $^3J_{H3'-H4'}=7.83$ Hz y $^3J_{H4'-H5'}=7.83$ Hz. A campo bajo se sobreponen las señales lo que ocasiona ensanchamiento de estas, la información que se puede obtener es que integra para 4 protones (3, 3'', 6 y 6'') y lo que se esperaría son dos señales que se desdoblan en un doblete cada una, en un intervalo de 8.55-9.17 ppm. Los valores de las constantes de acoplamiento mencionadas para este compuesto coinciden con lo reportado en la tabla 6.

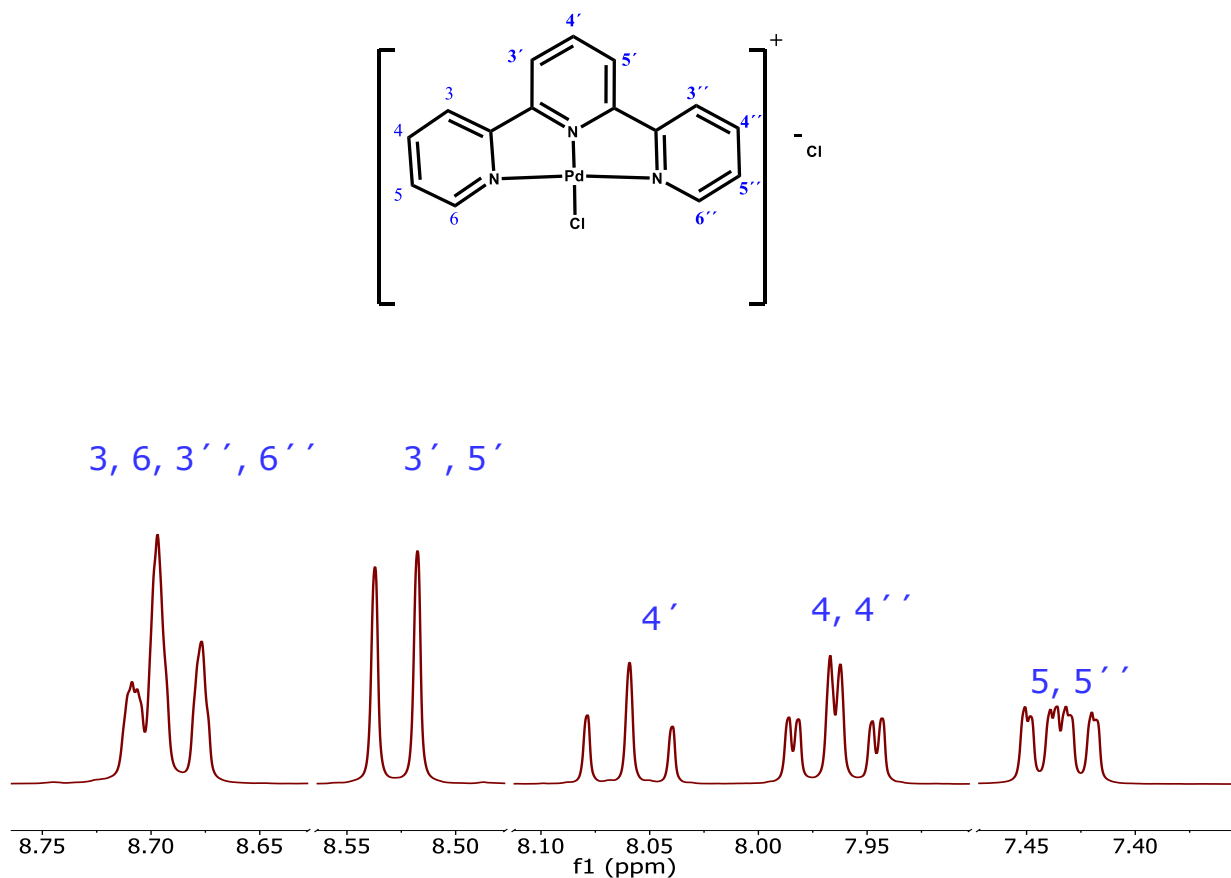


Figura 23. ^1H -RMN de $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Triflato de cloro(terpiridin)paladio(II) [PdCl(terpy)]OTf

Después de obtener el compuesto [PdCl(terpy)]Cl, se busca cambiar el contra ion (cloro por trifluorometanosulfonato), esto favorecerá la formación de cristales debido a que el anión es voluminoso. Para la reacción se utilizó AgSO_3CF_3 y [PdCl(terpy)]Cl con relación estequiométrica 1:1 en acetona. Con la formación del cloruro de plata AgCl (que es un sólido blanco), se favorece la reacción hacia productos por el principio de Le Chatelier. Se utilizó el método de cristalización para la purificación de este producto (agua/metanol 1:1). Se obtuvieron cristales tipo aguja color amarillo con punto de fusión 95-96°C, solubles en acetona, metanol y DMSO.

-IR

En el IR (figura 25) se observan bandas a 514, 572, 632, 1027, 1155, 1225, 1241 y 1278 cm^{-1} que corresponden a bandas características del triflato de plata³⁵ (figura 24), donde destacan las tensiones del ion sulfonato SO_3^{2-} y el enlace C-F; las señales entre el carbono y el flúor salen a un %T de 10 para vibraciones asimétricas y 20 para las simétricas, esta intensidad se debe a la fuerza del enlace, las bandas anchas se deben a que se traslapan las señales por los tres

ANÁLISIS DE RESULTADOS

átomos de flúor del triflato. El compuesto también presenta señales de la terpiridina, que ya se detallaron en el compuesto $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$.

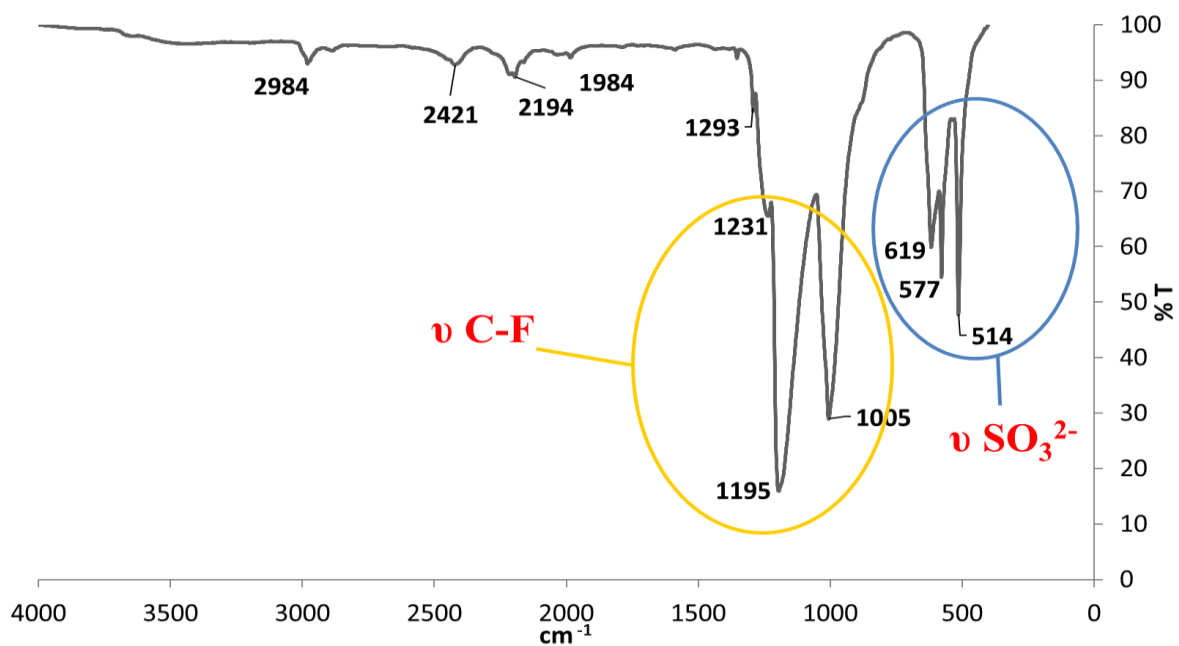


Figura 24. IR de AgSO_3CF_3 .

ANÁLISIS DE RESULTADOS

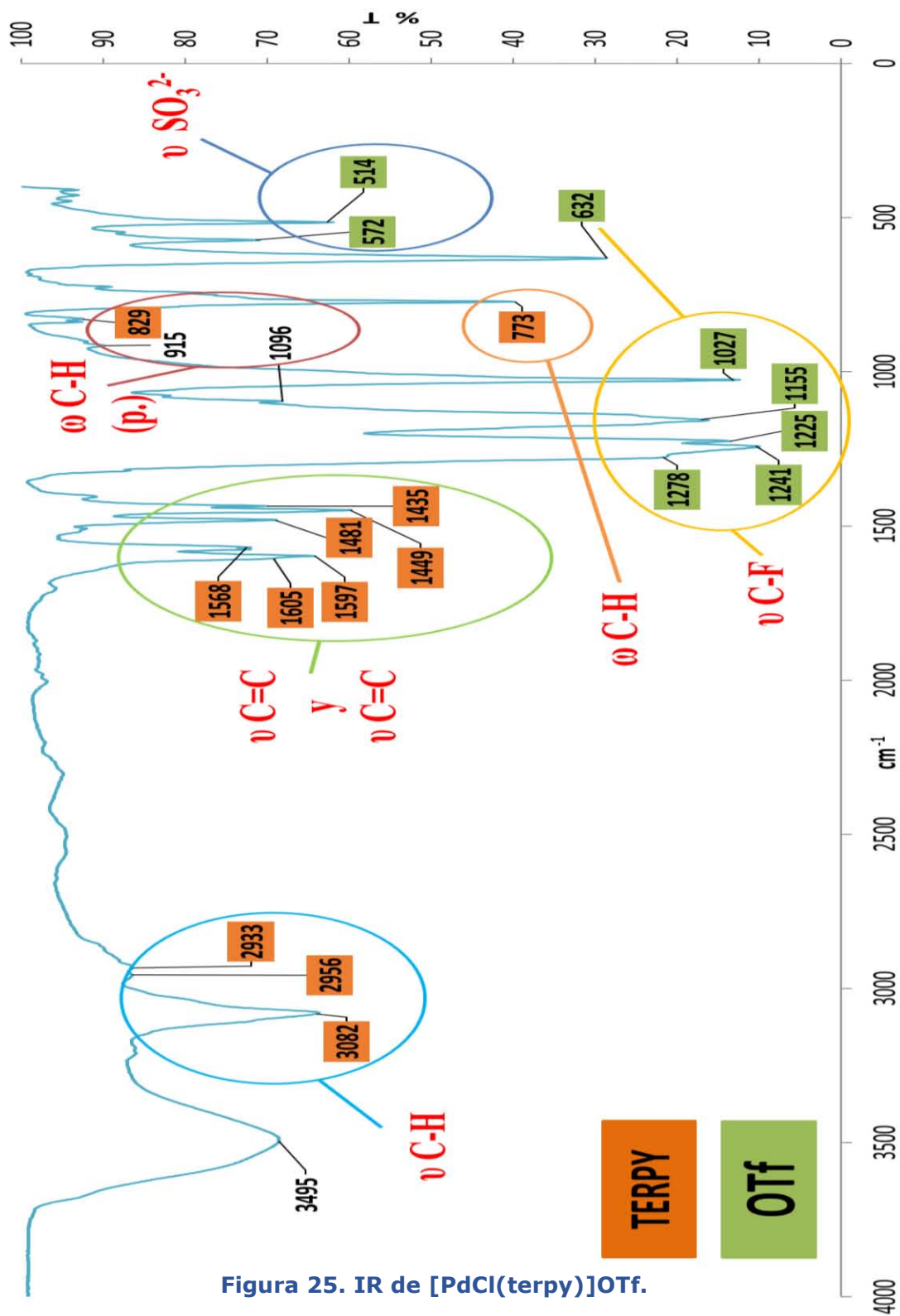


Figura 25. IR de [PdCl(terpy)]OTf.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-RX

Se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X, (figura 26), se puede analizar que la geometría que rodea al centro metálico es plana cuadrada. En la tabla 2 se puede apreciar que los ángulos entre los 4 átomos que rodean al paladio no son exactamente de 90° , esto se debe a que el paladio no tiene suficiente espacio (por ser un átomo de gran tamaño) para acomodarse en medio de los tres nitrógenos como consecuencia, la distancia entre los tres nitrógenos y el Pd no es exactamente igual, varía para cada N.

La investigación de Hon-Kay Yip (Hong Kong)³⁷ ha reportado que el ángulo de mordida para la molécula terpiridina-platino es 161.8° . El ángulo de mordida para $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ que se tiene es de 162.22° \sphericalangle $\text{N}_3\text{-Pd-N}_2$ (con respecto a la figura 11). Por lo anterior, estas moléculas prefieren los mecanismos tipo disociativos por el efecto estérico de la terpiridina.

Para esta molécula $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ la interacción Pd-Pd entre los dímeros es muy débil de 3.304 \AA por lo tanto no se considera una interacción metalofilica.

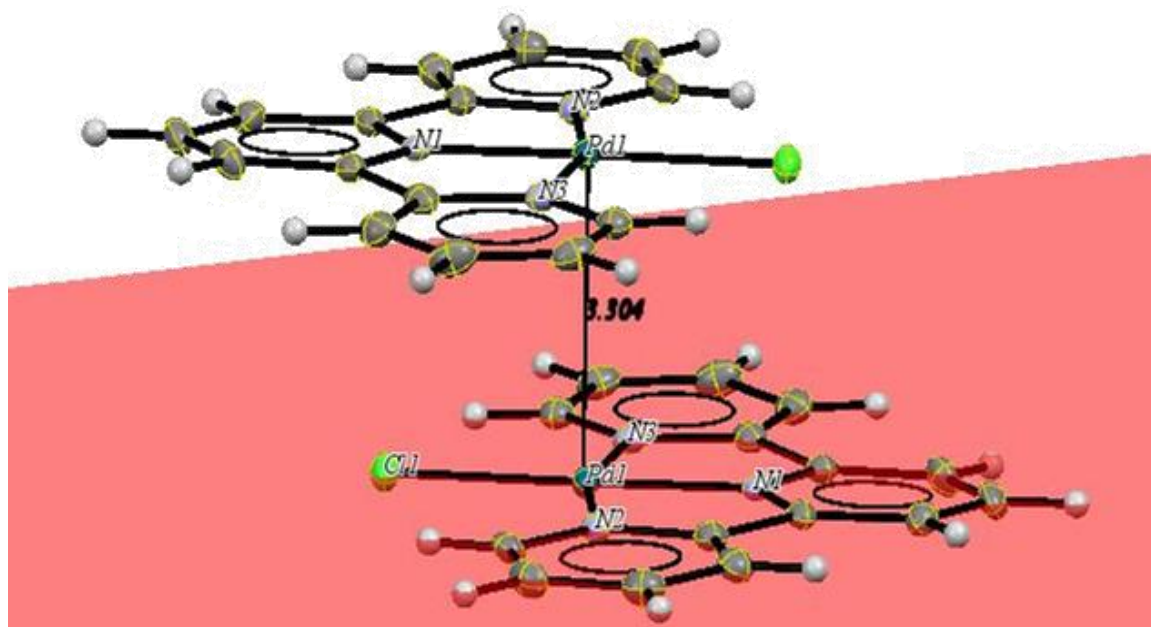


Figura 26. Distancia de Pd—Pd (3.304 Å) en [PdCl(terpy)]OTf. Se omite OTf por claridad.

5.2. PRODUCTOS FINALES



Una vez obtenido el compuesto $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ se agregó el tiolato de plomo(II) $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ con estequiometría 2:1 en acetona y se mantuvo en agitación. Al agregar el tiolato, el color de la disolución se tornó amarillo intenso y se observó la formación del cloruro de plomo PbCl_2 (sólido blanco insoluble en agua), esto ocasiona que el equilibrio se desplace hacia productos por principio de Le Chatelier. El producto se filtró sobre celita para separar el PbCl_2 que se formó por último, se evaporó el disolvente en el rotavapor.

Se obtuvo un polvo color rojo fuerte con 70.17 % de rendimiento, descomposición a 170-171 °C, totalmente soluble en acetona, DMSO y metanol e insoluble en hexano.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Luminiscencia

Se puede ver en la figura 26 que el máximo de excitación ($\lambda_{em}=556$ nm) para este compuesto es de 391 nm, por otro lado, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) se percibe un máximo en 556 nm y máximos locales entre 400-460 nm.

La banda de 556 nm se le asigna a transiciones de tipo MLTC Pd(4d) \rightarrow terpy(π^*), mientras que los máximos locales se deben a transiciones IL (*intra*ligand) de la terpy $\pi \rightarrow \pi^*$.

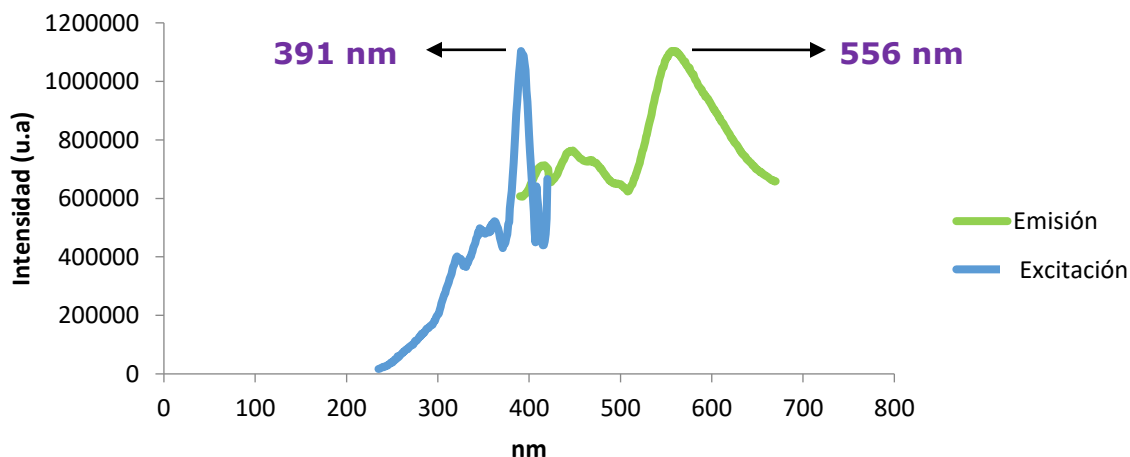


Figura 27. Espectro de emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) y de excitación ($\lambda_{em}=556$ nm) de $[Pd(SC_6F_5)(terpy)]OTf$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-IR

En el IR (figura 27) se observan bandas características de la terpiridina y el triflato. Sin embargo, aparecen señales específicas del tiolato pentafluorado (SC_6F_5)⁻³⁸ lo que indica la presencia de este grupo en el producto.

Tabla 7. Asignación de bandas en el IR para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]\text{OTf}$

| Asignación | cm^{-1} |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| ν C-H | 2853, 2922, 2963, 3081 |
| Sobretonos | 1984, 2293 |
| ω C-H (fuera del plano) | 769 |
| ν C=C y ν C=N | 1450, 1563, 1575, 1591, 1598 |
| ν R-SO ₃ | 515, 573 |
| ω C-F | 635, 974 |
| ν C-F | 1028, 1151, 1223, 1254, 1475, 1507 |

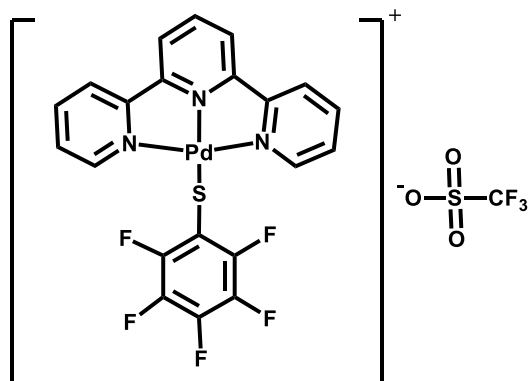
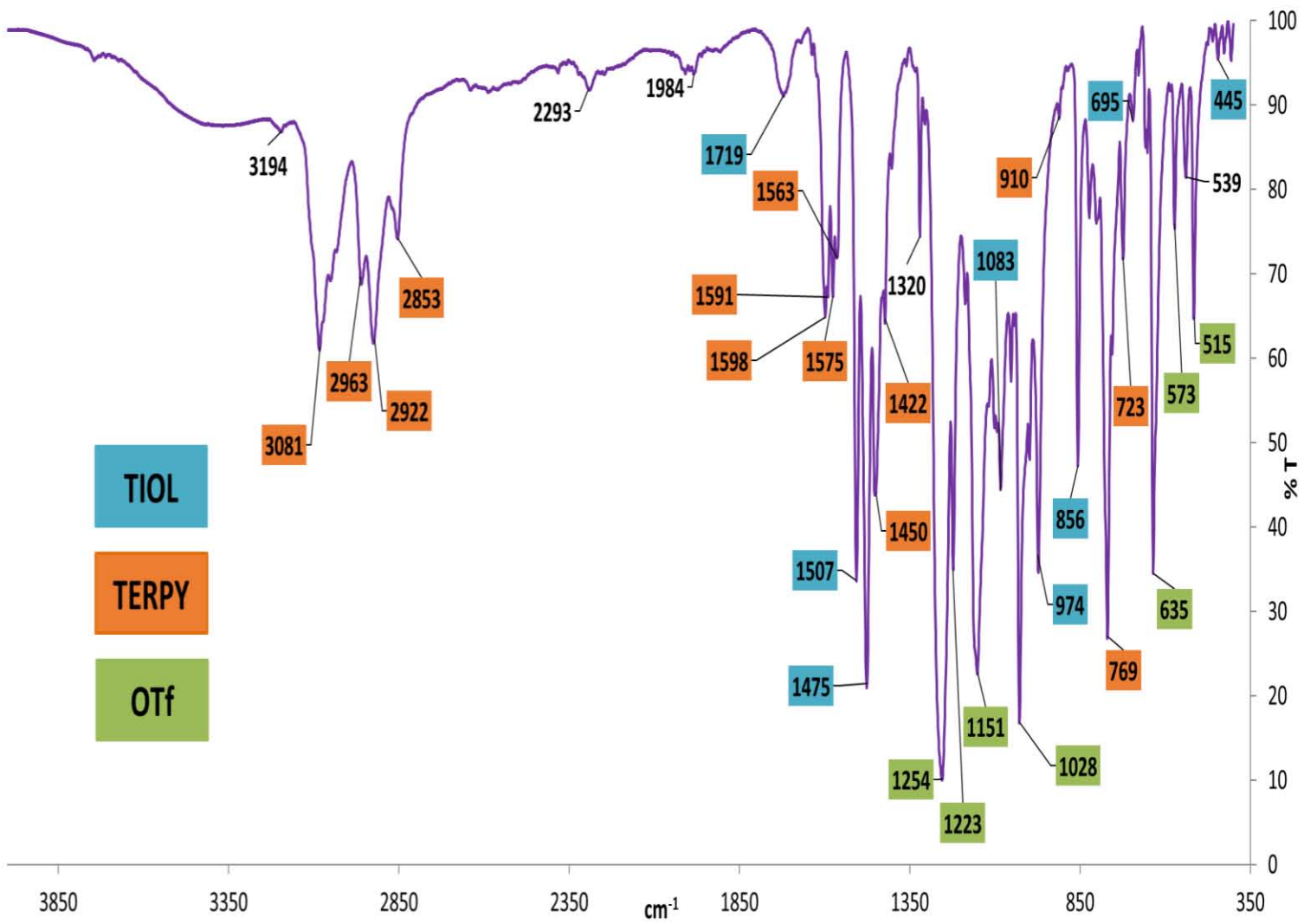


Figura 28. IR de [Pd(SC₆F₅)(terpy)]OTf.



ANÁLISIS DE RESULTADOS

-RMN

En el espectro de ^1H -RMN (figura 28), se aprecian señales aromáticas correspondientes a la terpiridina, debido a que el tiolato no presenta hidrógenos, no se espera otra señal en el espectro de protón.

Todas las señales de la terpy se desplazan a campo bajo comparado con $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$ (figura 22), esto se debe a la desprotección de los hidrógenos ocasionado por la donación de electrones de los tres nitrógenos al centro metálico y a que los átomos de flúor del tiolato pentabencenfluorado atraen densidad electrónica.

Por tanto, en 7.97 ppm se tiene la señal de los protones 5 y 5'' e integra para 2H, los protones en 8.38 ppm corresponden a los hidrógenos 4 y 4'', integra para 2H y es, aparentemente, un td con constantes de acoplamiento observadas de $^3J_{\text{H4-H5}}=8.05$ Hz y $^3J_{\text{H4-H3}}=7.90$ Hz. En 8.63 ppm se observa el triplete que corresponde a la ubicación 4', sólo integra para 1H. En el desplazamiento de 8.75 ppm se tiene un doblete, integra para 2H pertenece a los hidrógenos en las posiciones 6 y 6''. La señal de 8.84 ppm integra para 2H debido a los hidrógenos en los lugares 3 y 5'.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

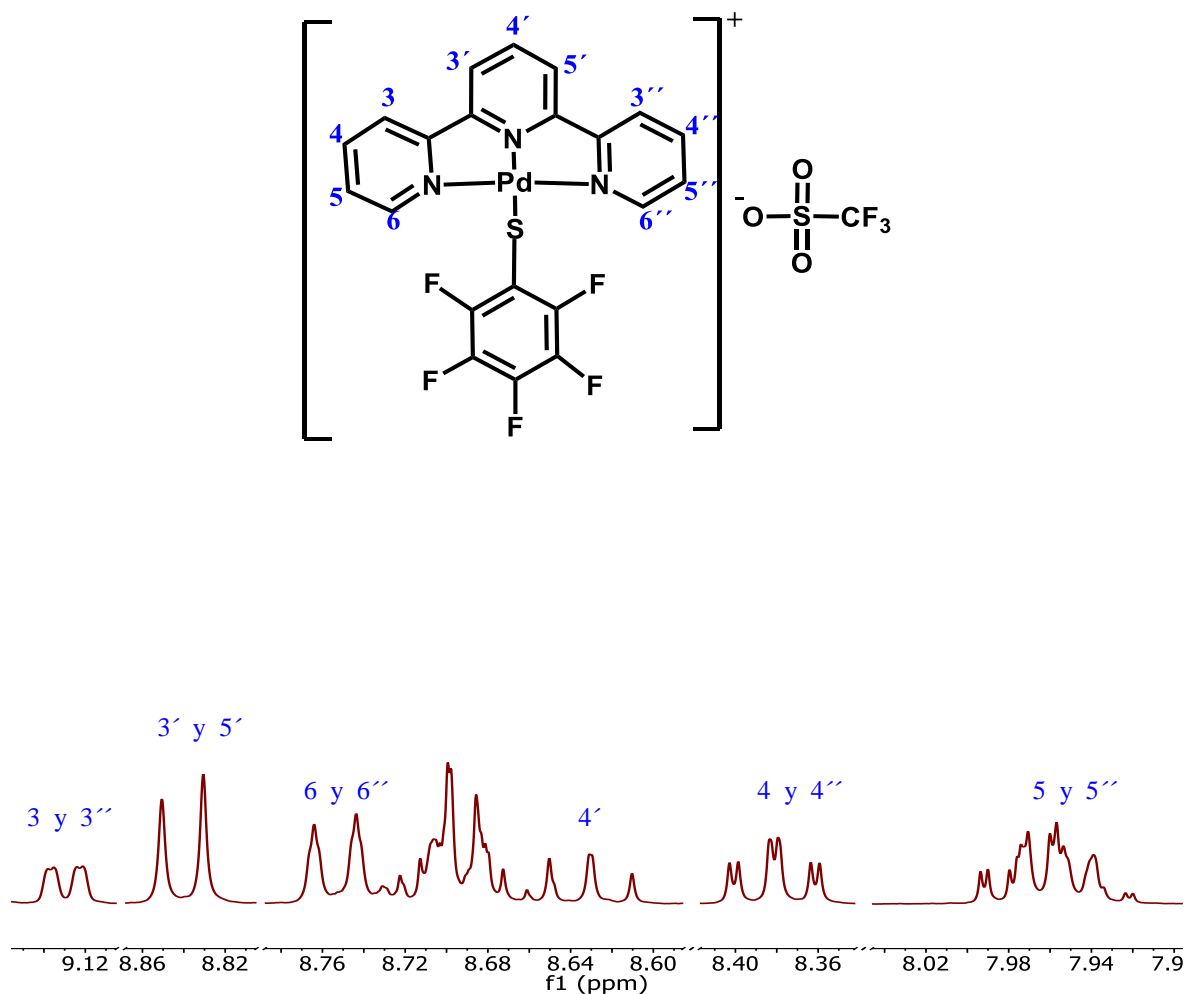
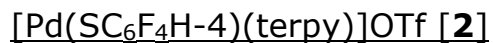


Figura 29. $^1\text{H-NMR}$ para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]\text{OTf}$.



En un matraz se mezcló $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$ con acetona y estequiometría 2:1 la suspensión obtuvo un color naranja se mantuvo en agitación constante y a temperatura ambiente. La formación de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{terpy})]\text{OTf}$ se siguió por cromatografía en capa fina, se

ANÁLISIS DE RESULTADOS

utilizó como eluyente una mezcla 70:30 hexano-acetato de etilo, posteriormente se filtró sobre celita y para eliminar el disolvente, la disolución se puso en el rotavapor.

Se obtuvo un polvo color naranja intenso con 44.4 % de rendimiento, muestra descomposición entre 150-152 °C, insoluble en agua y totalmente soluble en DMSO.

-Luminiscencia

Se puede ver en la figura 29, que el máximo de excitación ($\lambda_{em}=544$ nm) para este compuesto es de 360 nm, en seguida se aprecian dos máximos, con menos intensidad que el anterior, los cuales están a 386 y 410 nm, por otro lado, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) se percibe un máximo en 544 nm, se observa otro máximo de menor intensidad en 591 nm.

En algunos estudios se ha observado que cuando una molécula emite fosforescencia se puede llegar a observar una segunda banda de vida larga en el espectro de emisión y puede coincidir con la banda de fluorescencia²². Con lo anterior, es posible que el fenómeno de fosforescencia se esté llevando a cabo en este compuesto y por lo tanto

ANÁLISIS DE RESULTADOS

se observan dos máximos en el espectro de emisión. Sin embargo, se necesitarían hacer estudios computacionales y medir el tiempo de vida para asignar correctamente estas transiciones ya sea como fosforescencia o fluorescencia.

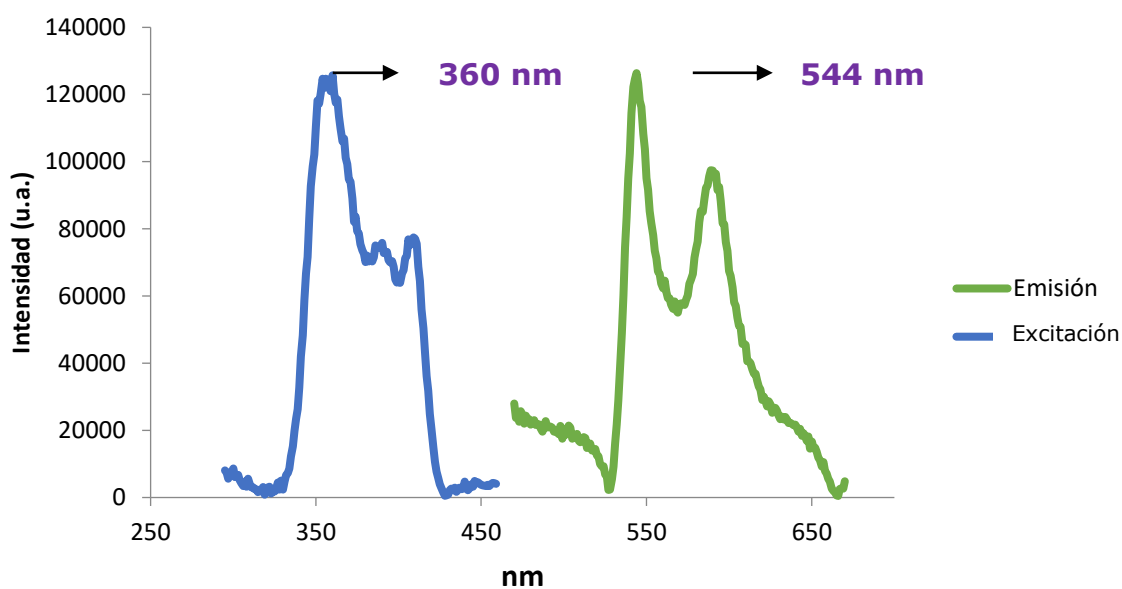
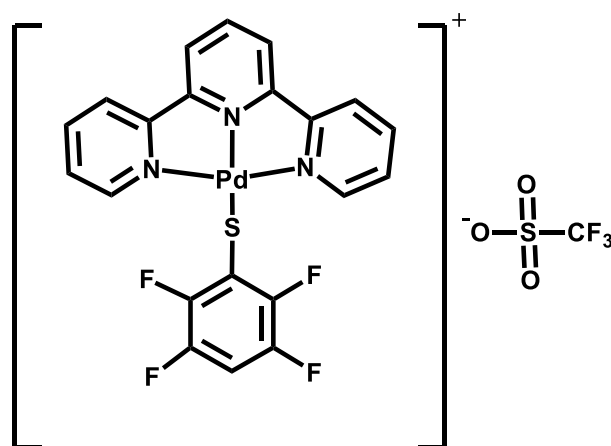
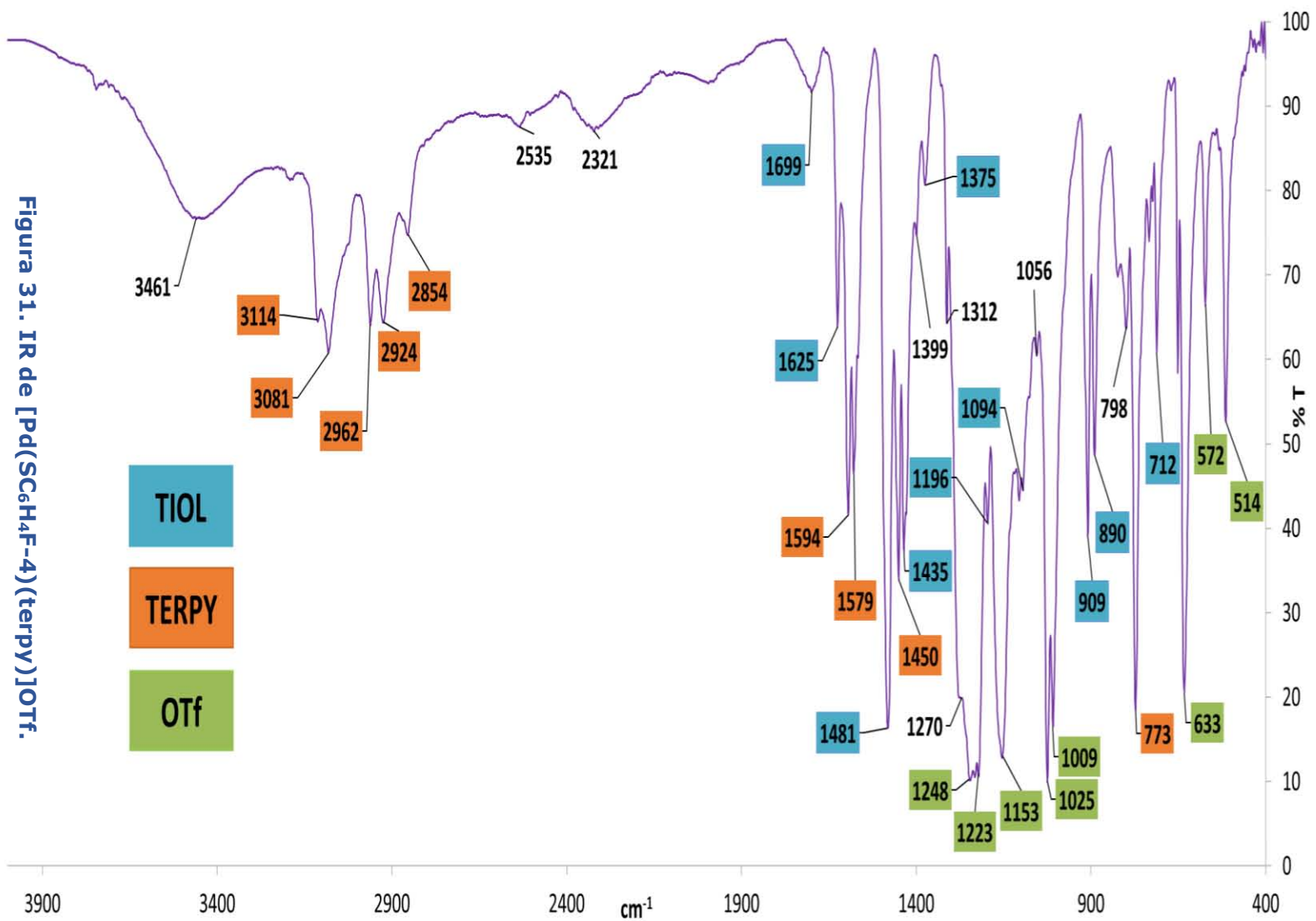


Figura 30. Espectro de excitación ($\lambda_{em}=544$ nm) y emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) para $[Pd(SC_6F_4H-4)(terpy)]OTf$.



ANÁLISIS DE RESULTADOS

-IR

En el IR se observan bandas intensas que corresponden a vibraciones específicas del grupo aromático debido a la terpiridina, se aprecian las bandas características del ion triflato por las vibraciones del grupo R-SO₃ y, además, las señales del tiolato que prevalecen frente a las otras debido a la energía de enlace entre C-F, como se aprecia en la siguiente tabla, estas últimas vibraciones se imponen en el espectro.

Tabla 8. Asignación de bandas en el IR para [Pd(SC₆F₄H-4)(terpy)]OTf

| Asignación | cm ⁻¹ |
|-----------------------------------|------------------------------|
| ν C-H | 2854, 2924, 2962, 3081, 3114 |
| ω C-H (fuera del plano) | 773, 798 |
| ν C=C y ν C=N | 1435, 1450, 1579, 1594 |
| ν R-SO ₃ | 514, 572 |
| ω C-F | 633, 909 |
| ν C-F | 1009, 1153, 1223, 1248, 1481 |

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Masas

De acuerdo al espectro de masas (figura 31) se observa que el ion molecular con abundancia relativa de 10% está en 520 m/z el cual equivale a $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{terpy})]^+$, además se aprecia la distribución isotópica nominal que se espera.

Las señales a mayor abundancia que la señal en 520 m/z, posiblemente sean especies formadas por componentes de la matriz en el proceso de ionización. Sin embargo, se puede apreciar que en ninguna especie se tiene paladio ya que no presentan la distribución isotópica característica de este elemento.

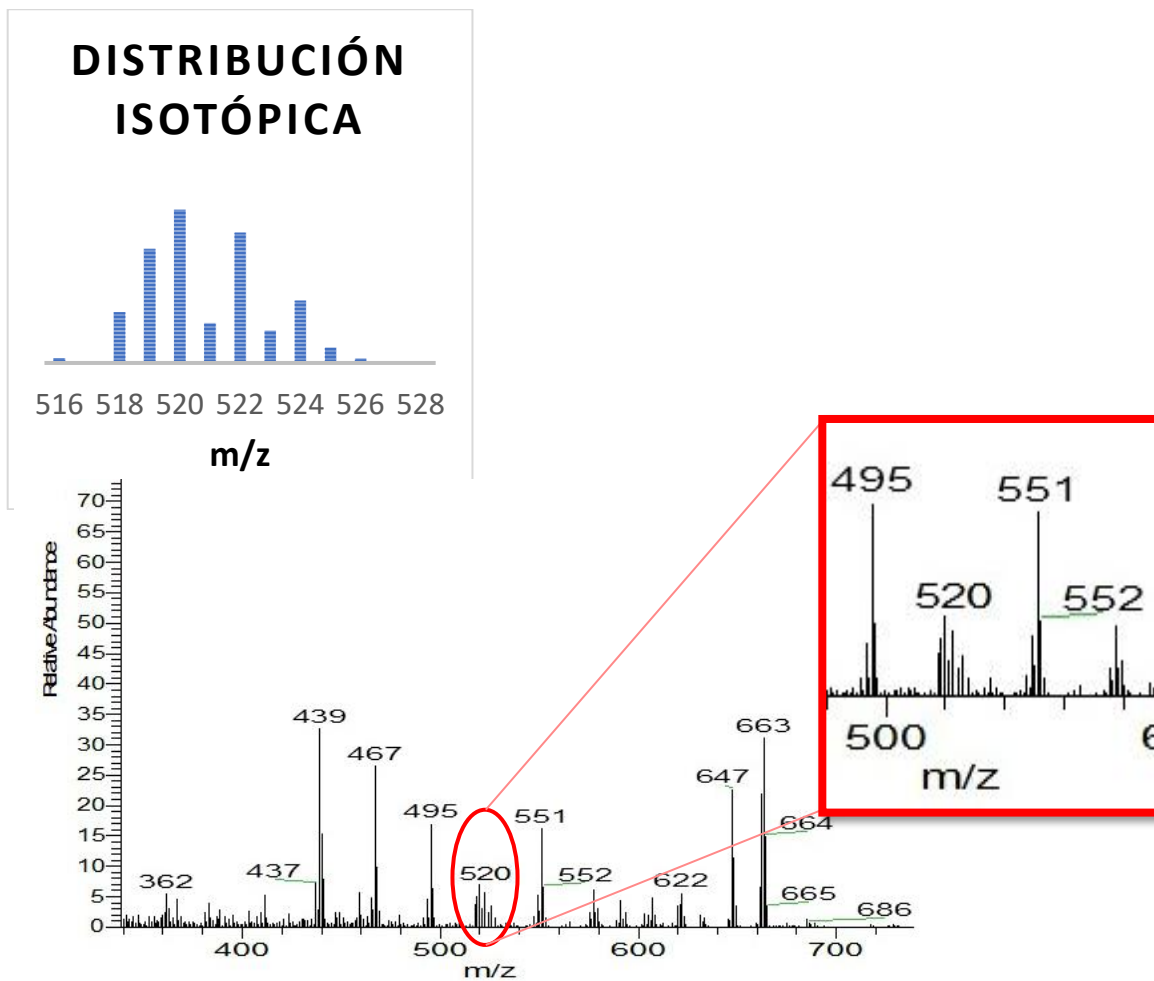


Figura 32. Espectro de masas para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{terpy})]^+$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-RMN

En el espectro de ^1H -RMN se observa que en un intervalo de 7.90-9.15 ppm se tienen varias señales correspondientes a la terpiridina, el ambiente electrónico es muy similar al compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]\text{OTf}$ ya que las señales se desplazan a mayor ppm comparado con los datos del ligante libre (tabla 6), sin embargo el efecto que le confiere el hidrógeno en posición para ocasiona que las señales salgan a campo bajo, en contraste con el compuesto pentafluorado.

Es importante mencionar que el flúor también se acopla en este sistema debido a la abundancia de su isótopo, por lo tanto, en la señal de 7.75 ppm que corresponde al protón 4''' se desdobra, aparentemente, en un triple de triples, integra para un protón, los valores de las constantes de acoplamiento observadas son: $^3J_{\text{H}4'''\text{-FB}}=10.20$ Hz y $^3J_{\text{H}4'''\text{-FA}}=7.50$ Hz, el primer valor entra en el intervalo reportado en la literatura ($^3J_{\text{H-F}}=10$ Hz)³⁹, mientras el segundo es ligeramente superior al observado para este tiolato (5 Hz). La señal de 8.38 ppm se debe a los protones en la posición 4 y 4'', nuevamente integra para 2H y se distingue un td. En 8.63 ppm se observa el triplete que corresponde al protón 4', integra para 1H con una constante de acoplamiento de 8 Hz para $^3J_{\text{H}4'\text{-H}5'}$ y $^3J_{\text{H}3'\text{-H}4'}$. El doblete de 8.72 integra

ANÁLISIS DE RESULTADOS

para 2H y corresponde a los protones de 6 y 6''. En el desplazamiento de 8.79 ppm se tiene un doblete, integra para 2H pertenece a los hidrógenos en las posiciones 3' y 5''. La banda de 9.15 ppm integra para 2 debido a los hidrógenos en los lugares 3 y 3''.

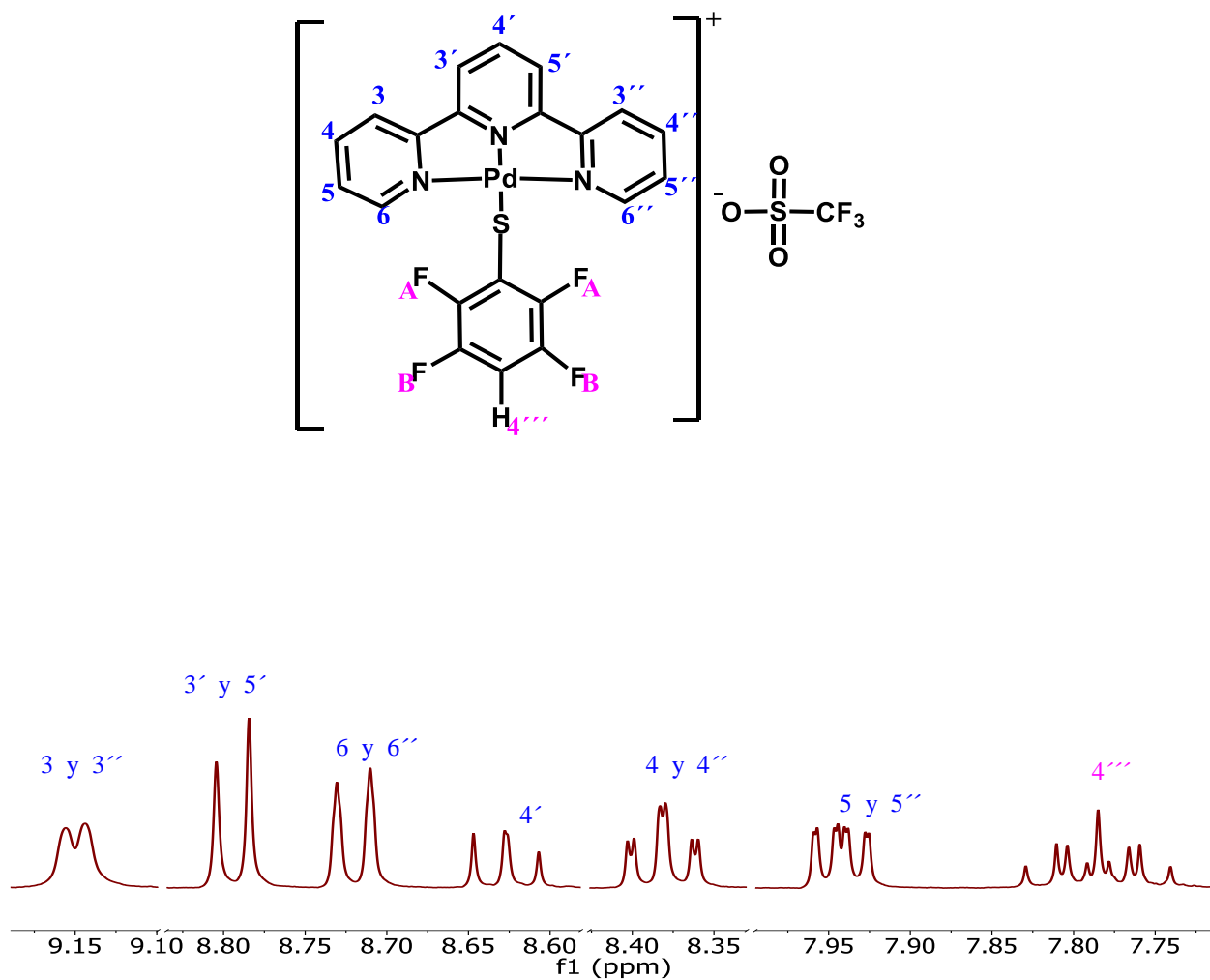


Figura 33. $^1\text{H-NMR}$ para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{terpy})]\text{OTf}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

[Pd(SC₆H₃F₂-2,4)(terpy)]OTf [3]

Cuando se obtiene el compuesto [PdCl(terpy)]OTf, este se pesa y se pone en un matraz de bola, posteriormente se adiciona la relación estequiométrica 2:1 ([PdCl(terpy)]OTf - Pb(SC₆H₃F₂-2,4)₂) en acetona; al disolverse, se aprecia un color melón y se dejó en agitación por dos horas. Se observó la precipitación del cloruro de plomo (PbCl₂). Se filtró por gravedad y al final se puso en el rotavapor hasta eliminar el disolvente.

Se obtuvo un polvo color naranja fuerte con 56% de rendimiento, con descomposición en 145-146 °C, soluble en metanol, DMSO y acetona.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Luminiscencia

En la figura 33 se aprecia que el máximo del espectro de excitación ($\lambda_{em}=544$ nm) se encuentra a una longitud de onda de 347 nm, en seguida se perciben otros dos picos, con menos intensidad, los cuales están a 386 y 408 nm por otro lado, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc}=347$ nm) se observa un máximo en 544 nm seguido de otro máximo con menor intensidad en 589 nm, existen otros máximos locales y se encuentran aproximadamente en 418 y 435 nm.

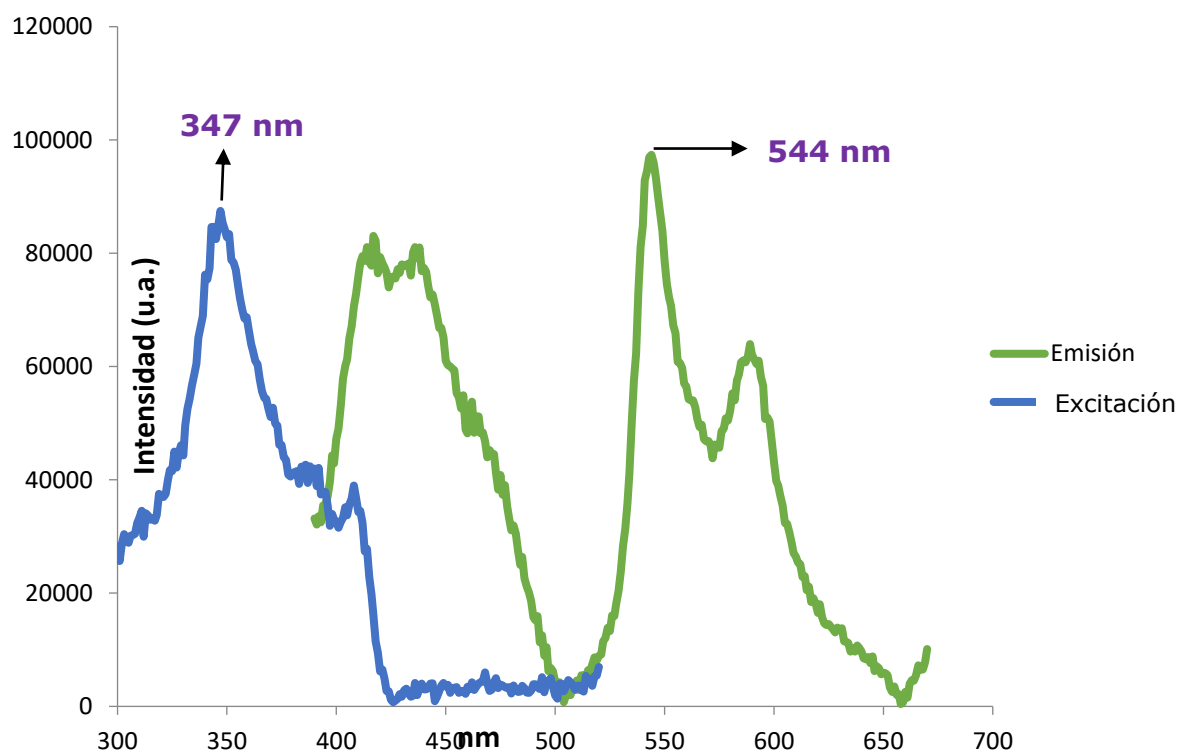


Figura 34. Espectro de excitación ($\lambda_{em}= 544$ nm) y emisión ($\lambda_{exc}=350$ nm) de $[Pd(SC_6H_3F_2-2,4)(terpy)]OTf$.

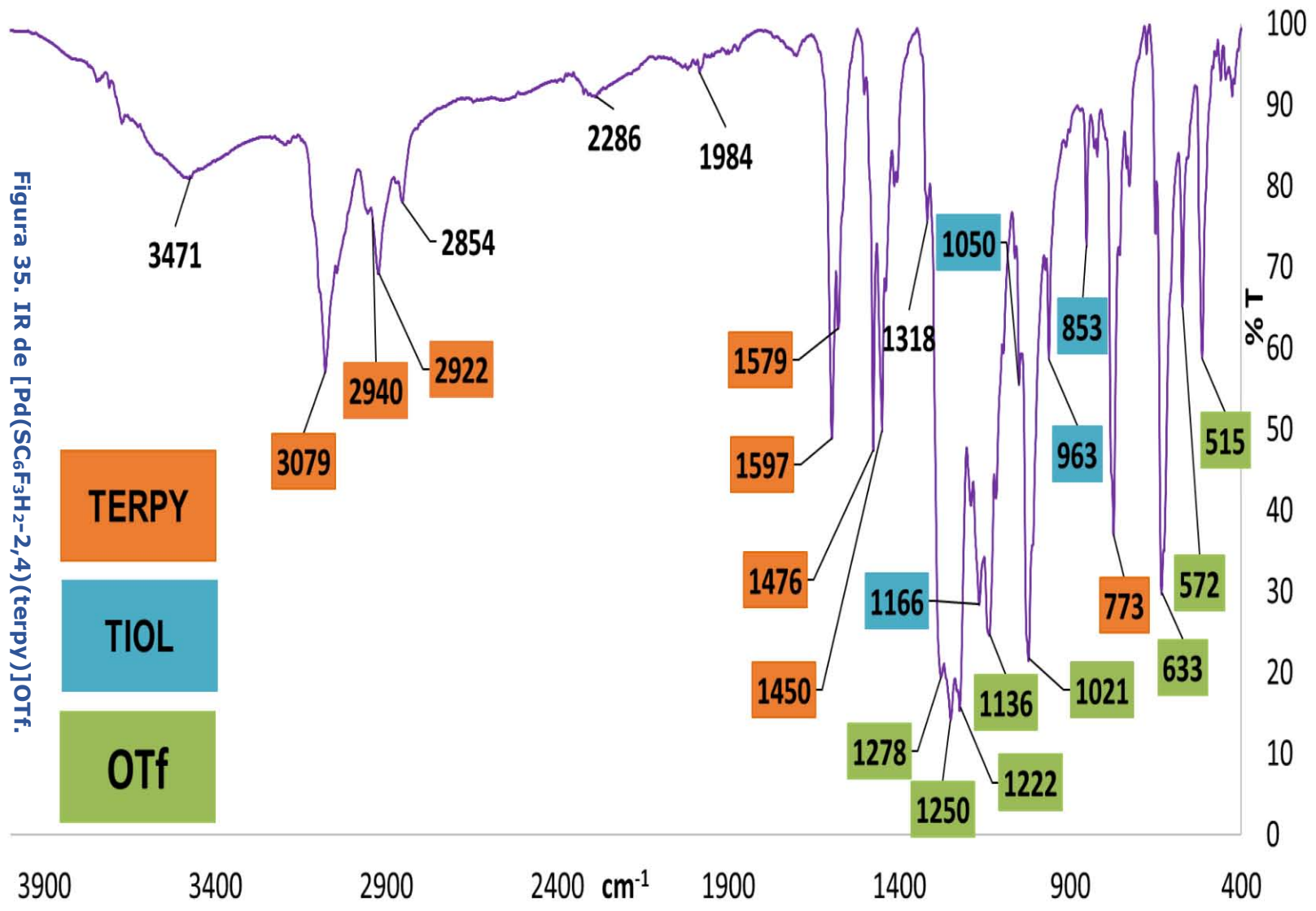
ANÁLISIS DE RESULTADOS

-IR

El espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$ muestra bandas específicas del triflato (ν R-SO₃), vibraciones características de anillo aromático como ν C-H a números de onda mayores a 3000 cm⁻¹, sobretonos, ν C=C, ν C=N; el estiramiento ν C-F son señales del tiolato, debido a la fuerza del enlace, las vibraciones son las más intensas y anchas.

Tabla 9. Asignación de bandas en el IR para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$

| Asignación | cm ⁻¹ |
|-----------------------------------|------------------------------|
| ν C-H | 2854, 2922, 2940, 3079 |
| Sobretonos | 1984 |
| ω C-H (fuera del plano) | 773, 853 |
| ν C=C y ν C=N | 1450, 1476, 1579, 1597 |
| ν R-SO ₃ | 515, 572 |
| ω C-F | 633 |
| ν C-F | 1021, 1136, 1222, 1250, 1278 |



ANÁLISIS DE RESULTADOS

RMN

A continuación, se muestra una tabla para tener referencia de las constantes de acoplamiento que se tienen para enlaces H-F y F-F³⁹.

| | |
|-------------------------------|-------|
| ³ J _{H-F} | 10 Hz |
| ⁴ J _{H-F} | 5 Hz |
| ⁵ J _{H-F} | 1 Hz |
| ³ J _{F-F} | 20 Hz |
| ⁴ J _{F-F} | 5 Hz |
| ⁵ J _{F-F} | 15 Hz |

En esta molécula, el tiolato solo presenta 2 átomos de flúor en posición orto y para con respecto al azufre, esto ocasiona un ambiente electrónico sutilmente diferente a lo que se ha analizado. A campo alto se tiene una señal de 7.08 que corresponde al hidrógeno en posición 5'''' integra para 1H, se desdobra en un dddd aparentemente y, resalta el acoplamiento con el flúor, las constantes de acoplamiento aparentes son ${}^3J_{\text{FB-H5''''}} = 8.80$ Hz con flúor y ${}^3J_{\text{H5''''-H6''''}} = 8.0$ Hz con el hidrógeno en posición orto con respecto al azufre. La señal de 7.16 ppm se debe al protón del tiolato que está entre los dos átomos de flúor (H_{3''''}), por lo tanto, la integración sólo es para 1 H, la señal que se distingue es un td. La señal en 7.66 se debe al hidrógeno del tiolato en posición 6'''' , integra para 1H, se desdobra, aparentemente, en un td resaltando el acoplamiento con los átomos de flúor e hidrógeno. Las otras señales son

ANÁLISIS DE RESULTADOS

características de la terpiridina ya que presentan la misma integración, desdoblamiento y similar desplazamiento químico de lo que ya se ha analizado.

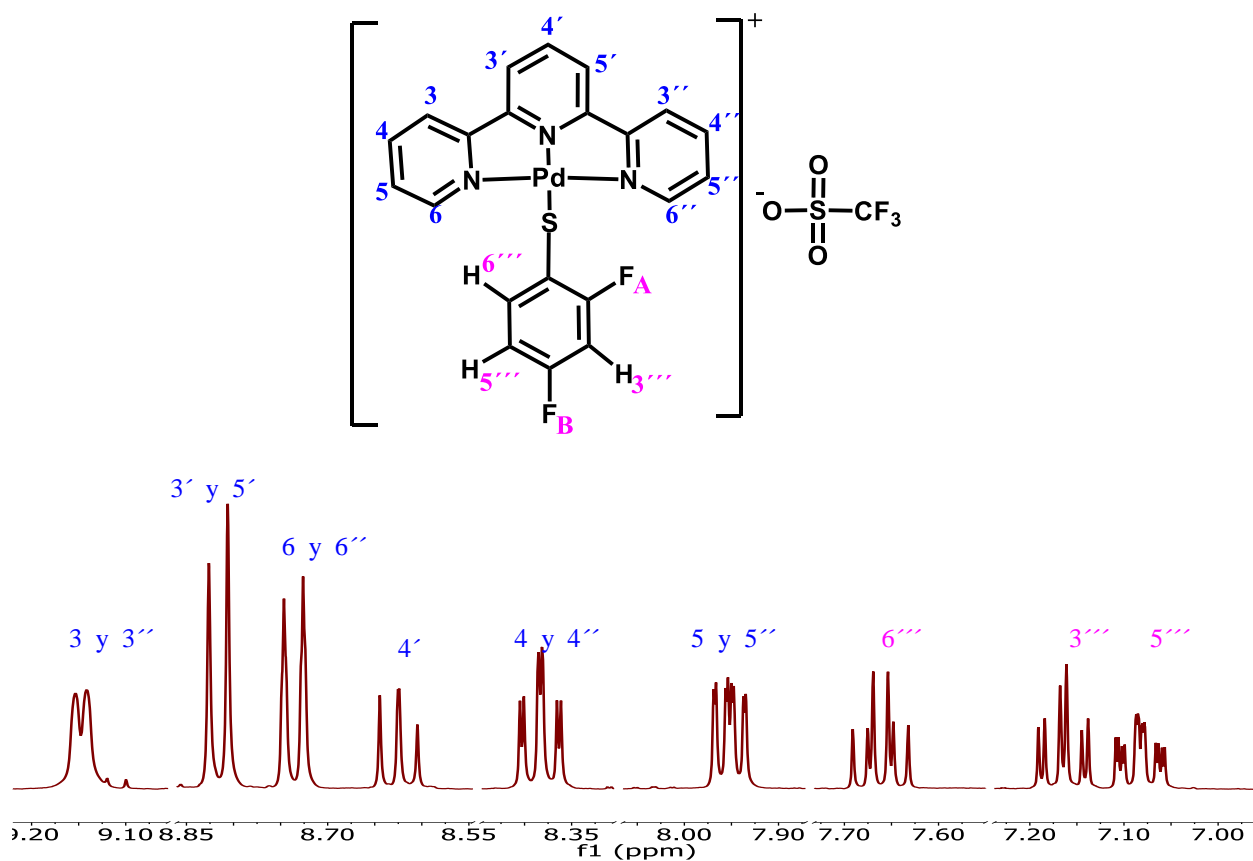


Figura 36. 1H -RMN para $[Pd(SC_6H_3F_2-2,4)(terpy)]OTf$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

El espectro de ^{19}F -RMN muestra tres señales, el singulete en -76.70 ppm pertenece a los tres átomos de flúor del ion triflato debido a que estos son magnéticamente equivalentes, las otras dos señales se asocian al tiolato. El flúor en posición orto tiene un desplazamiento químico de -106.07 ppm y el que se encuentra en para aparece a -102.33 ppm³⁹.

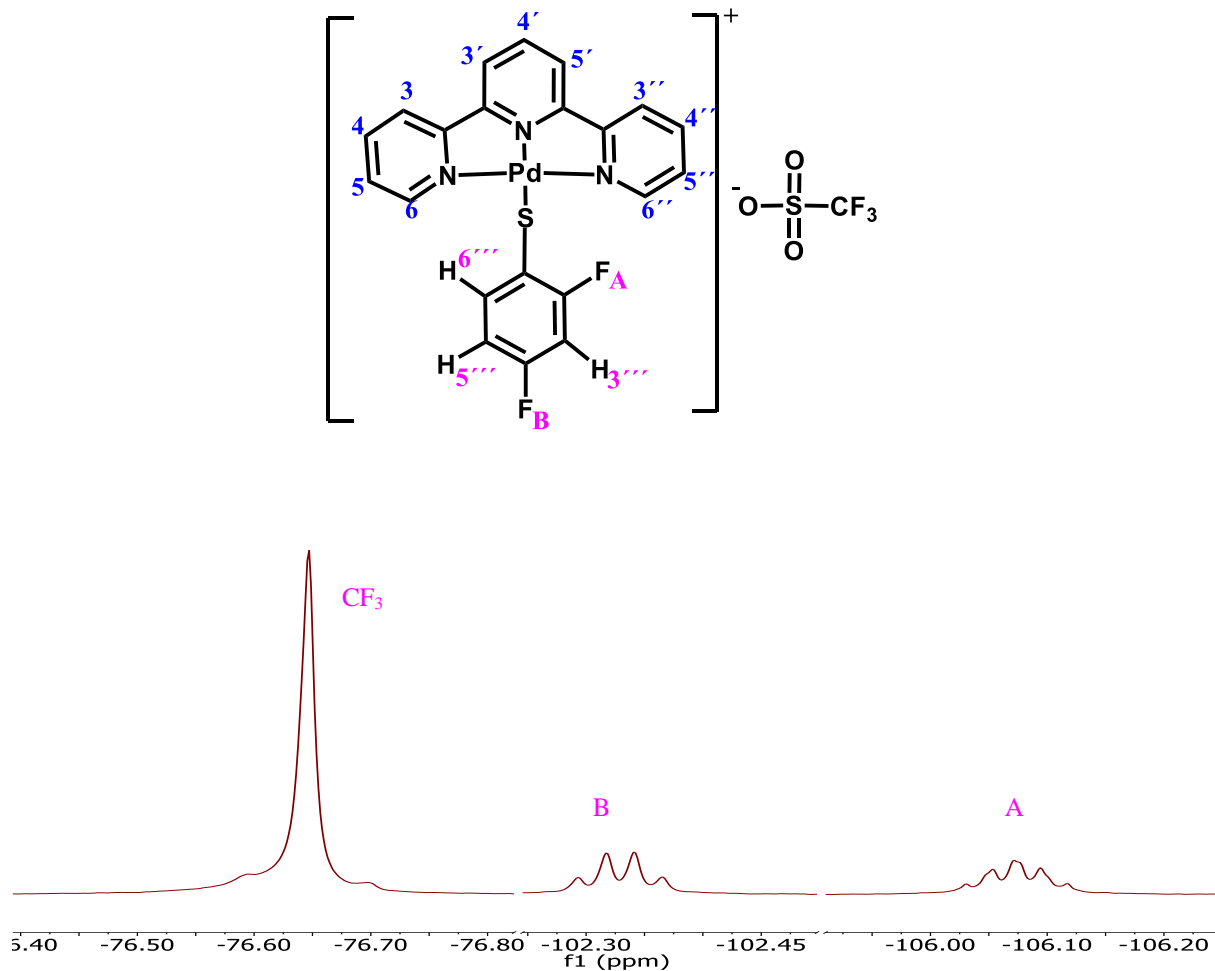


Figura 37. ^{19}F -RMN para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{terpy})]\text{OTf}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

[Pd(SC₆H₃F₂-3,4)(terpy)]OTf [4]

En un matraz de bola se pesa [PdCl(terpy)]OTf y Pb(SC₆H₃F₂-3,4)₂ con relación estequiométrica 2:1 respectivamente, se adiciona como disolvente acetona, en el matraz de reacción se observó un color naranja, se dejó en agitación constante por dos horas a temperatura ambiente. Se observó la precipitación del cloruro de plomo (PbCl₂). Para verificar la formación del producto se realizó una cromatografía en capa fina se utilizó como eluyente una mezcla 70:30 hexano-acetato de etilo, la disolución se filtró por gravedad y al final se puso en el rotavapor hasta eliminar el disolvente.

Se obtuvo un sólido naranja oscuro, en 144-145°C muestra descomposición, soluble en acetona y DMSO.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Luminiscencia

En el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) se observa un máximo en 543 nm, existen otro máximo con menor intensidad y se encuentra aproximadamente 589 nm, estas transiciones se deben a $\text{Pd}(4d) \rightarrow \text{terpy}(\pi^*)$.

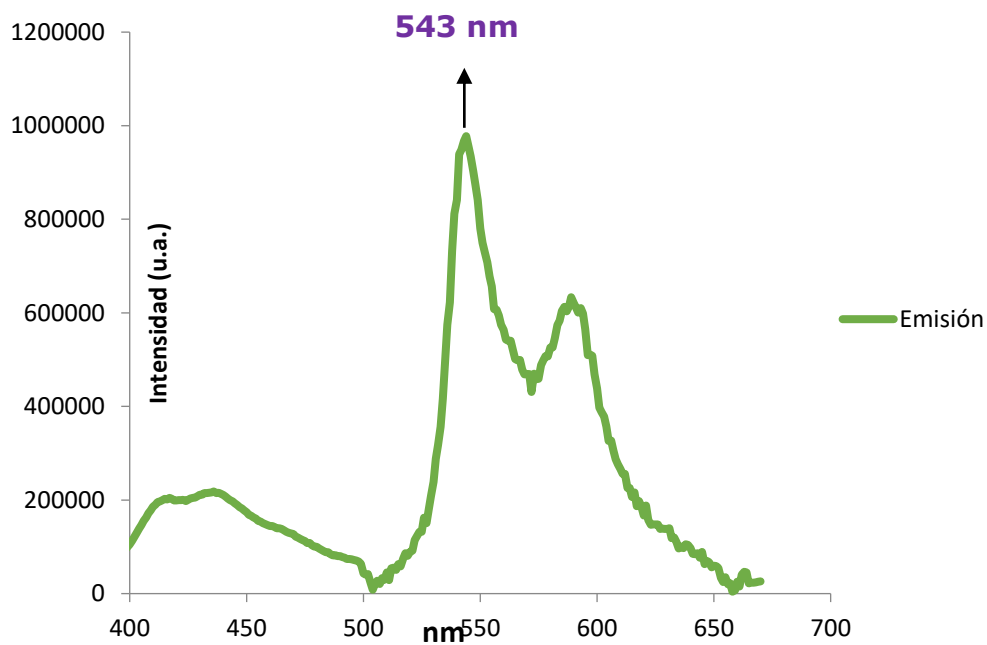


Figura 38. Espectro de emisión ($\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$) para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})(\text{terpy})]\text{OTf}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

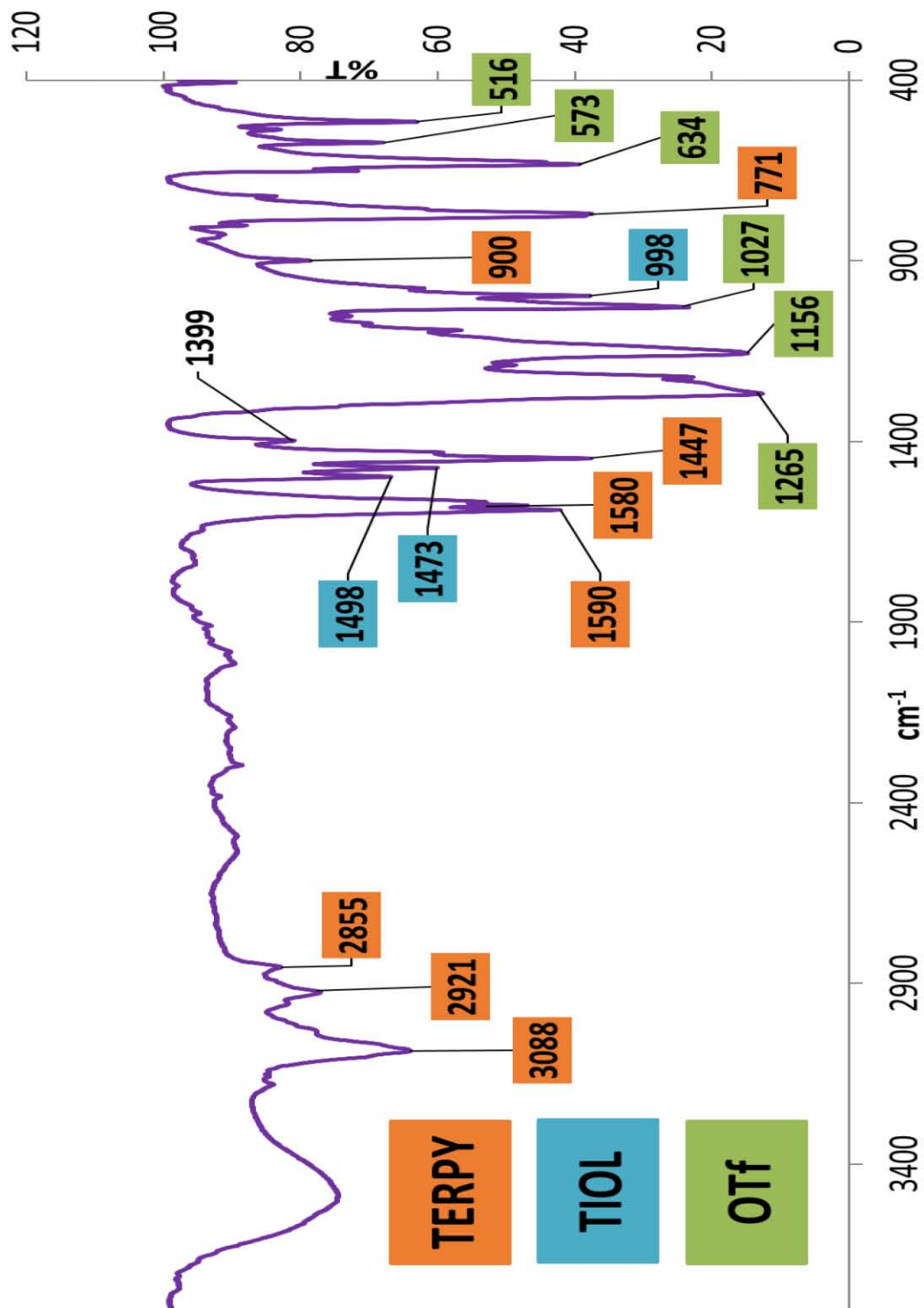


Figura 39. IR de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})(\text{terpy})]\text{OTf}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-IR

Se observa en el infrarrojo bandas que corresponden a vibraciones específicas del grupo aromático debido a la terpiridina como ν C-H a números de onda mayores a 3000 cm^{-1} , sobretonos, ν C=C, ν C=N; se aprecian las bandas características del ion triflato por las vibraciones del grupo R-SO₃, las señales del triflato son las más intensas y anchas debido a la energía de enlace entre C-F.

Tabla 11. Asignación de bandas en el IR para [Pd(SC₆H₃F₂-3,4)(terpy)]OTf

| Asignación | cm⁻¹ |
|-----------------------------------|--------------------------|
| ν C-H | 2855, 2921, 3088 |
| ω C-H (fuera del plano) | 771 |
| ν C=C y ν C=N | 1447, 1580, 1590 |
| ν R-SO ₃ | 516, 573 |
| ω C-F | 634 |
| ν C-F | 998, 1027, 1159, 1265 |

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Masas

En el espectro se logra observar el patrón isotópico correspondiente al ion molecular, el cual se encuentra en 484 m/z, la intensidad con la que se presenta es baja debido a la abundancia relativa.

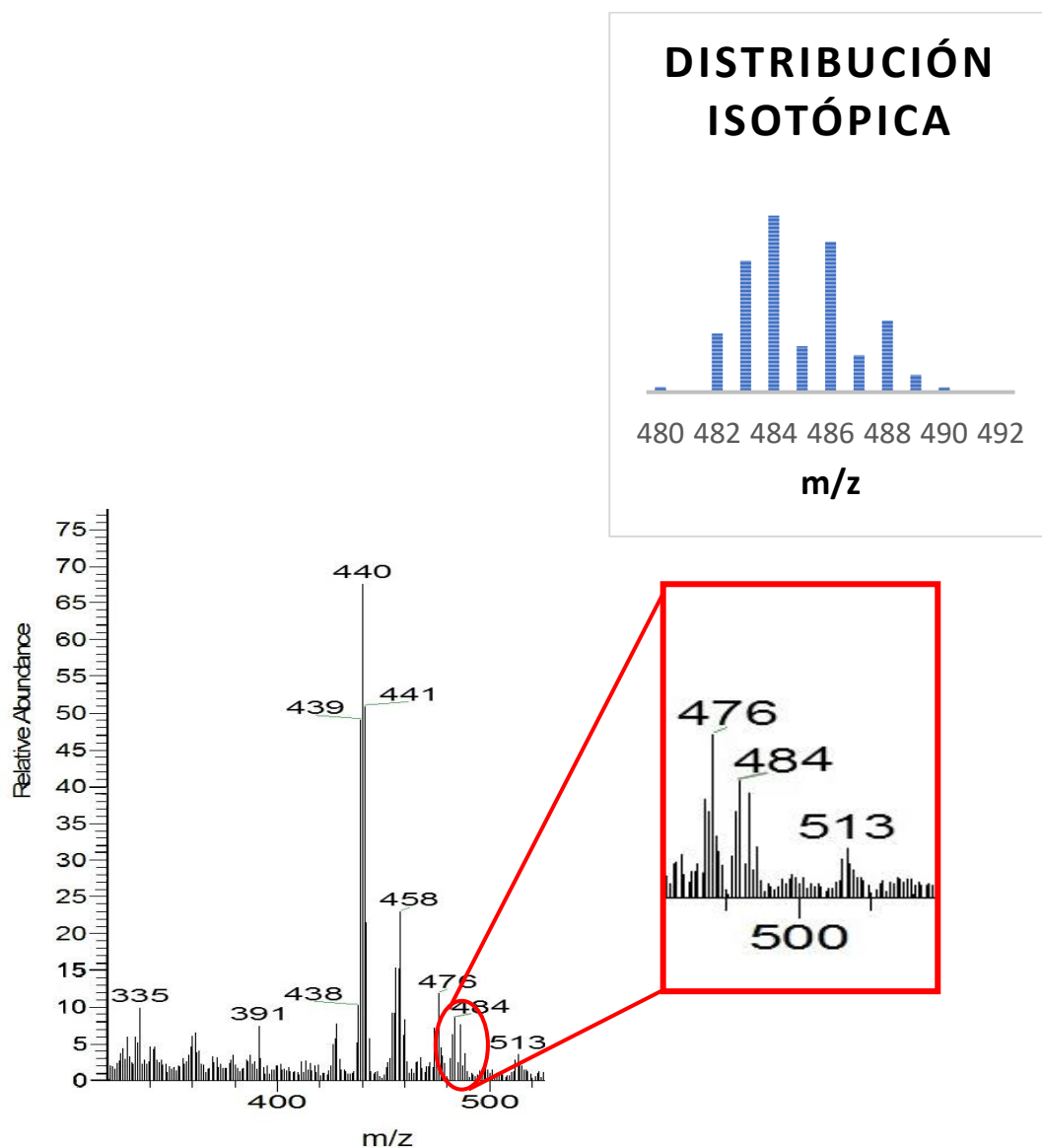


Figura 40. Espectro de masas para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})(\text{terpy})]^+$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Síntesis de los compuestos [Pd(SC₆H₄F-n)(terpy)]OTf

[Pd(SC₆H₄F-3)(terpy)]OTf

Después de obtener el compuesto [PdCl(terpy)]OTf, se agregó el tiolato de plomo(II) Pb(SC₆H₄F-3)₂ 0.0260 g (0.05 mmol), y como disolvente se utilizó acetona, se mantuvo en agitación y a temperatura ambiente por 2 horas para obtener el producto final. Se observó la formación de un polvo sólido blanco y la disolución mantuvo un color amarillo fuerte. Se realizó una cromatografía en capa fina para verificar que la reacción se había llevado a cabo, como eluyente se utilizó 70:30 de hexano-acetato de etilo. La reacción se filtró sobre celita para separar el precipitado blanco, y posteriormente, se evaporó a presión reducida para eliminar el disolvente. En las paredes del matraz había una capa aceitosa; para extraer el producto se utilizó hexano frío y diclorometano, se formó un sólido gomoso de color amarillo fuerte, se secó en el rotavapor y por último se cristalizó en metanol/acetona (1:1). Se obtuvo un sólido color amarillo, 40% de rendimiento, la descomposición del producto se reporta en 128-130°C y soluble en metanol.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se hicieron varios análisis (AE, IR y ^1H -RMN) para confirmar que efectivamente se tenía el compuesto deseado, sin embargo, por medio de difracción de rayos X se obtuvo que el producto sintetizado fue $\text{Pb}(\text{terpy})_3\text{OTf}_2$.

Al producto se le realizó un análisis elemental, en el cual se obtuvo que el carbono total es de 46.94%, para el nitrógeno de 9.51%, en el caso del azufre el porcentaje es de 4.63%, mientras que el hidrógeno es de 2.93%. El compuesto que se espera tiene fórmula molecular de $\text{C}_{22}\text{F}_4\text{H}_{15}\text{N}_3\text{PdS}_2\text{O}_3$ con masa molecular: 615.9 g/mol y, por tanto, los porcentajes de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno debían ser 42.9%, 6.82%, 10.41 y 2.45% respectivamente; en este análisis se obtuvo un porcentaje de error muy alto, donde el azufre presenta el error más bajo con 8.93%, sin embargo, se pudo deducir cualitativamente parte de los elementos que componen al producto sintetizado (C, H, N y S).

Posteriormente se analizó el espectro de infrarrojo, el cual reveló señales de la terpiridina y el ion triflato, pero no se observan las bandas características del tiolato, las cuales se aprecian en 700-900, 1000-1200 y $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-IR

En el IR (figura 41) se observan bandas características del triflato por las vibraciones del grupo R-SO₃ y ν C-F. También se perciben señales de la terpiridina las cuales predominan en todo el espectro.

Tabla 12. Asignación de bandas en el IR para [Pb(terpy)₃]OTf₂.

| Asignación | cm ⁻¹ |
|------------------------------------|------------------------|
| ν C-H | 2854, 2924, 3078 |
| ω C-H (fuera del plano) | 772,876 |
| ω C-H (dentro del plano) | 1020 |
| ν C=C y ν C=N | 1452, 1468, 1576, 1592 |
| ν R-SO ₃ | 514, 573, 624 |
| ν C-F | 1160, 1222, 1272 |

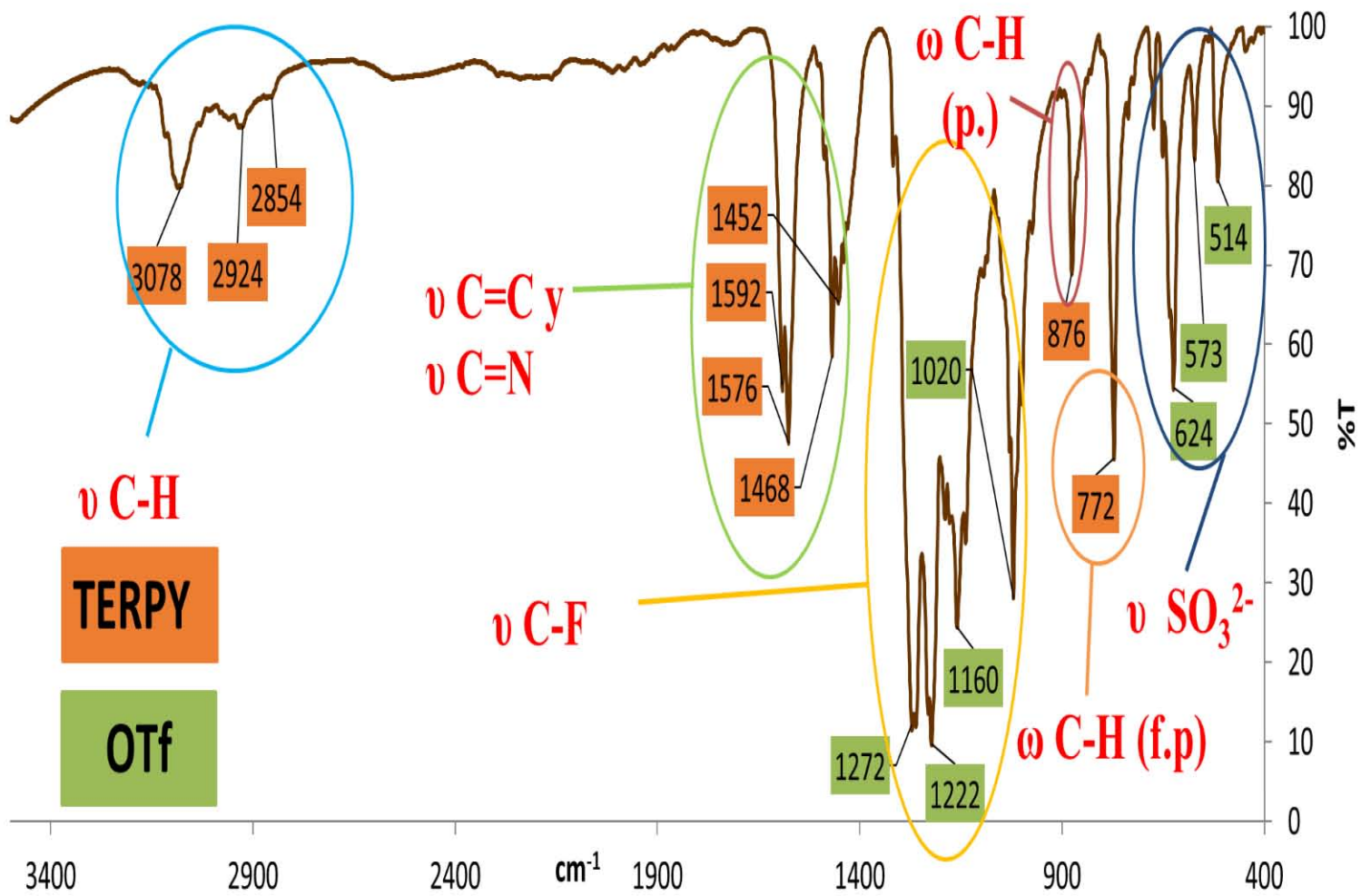


Figura 41. IR de [Pb(terpy)₃]OTf₂.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

-Análisis elemental

Como se puede observar en la tabla 13, el porcentaje de error sigue siendo muy alto, sin embargo, concuerda mejor con el producto. Este análisis sí pudo deducir cualitativamente los elementos que componen al producto sintetizado.

Tabla 13. Análisis elemental de [Pb(terpy)₃]OTf₂

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|-----------------|------------------|-----------------------|----------------|
| C | 46.84 | 46.94 | 0.21 |
| H | 2.76 | 2.93 | 6.15 |
| N | 10.46 | 9.51 | 9.08 |
| S | 5.32 | 4.63 | 12.97 |

-RX

Convenientemente se obtuvieron cristales adecuados para adquirir un análisis por difracción de rayos X, el cual arrojó información inesperada; el producto sintetizado presenta una fórmula molecular de $C_{47}H_{33}F_6N_9O_6PbS_2$, lo que indica el enlace del plomo con tres equivalentes de terpiridina y dos de triflato como contra ion. El plomo presenta número de coordinación nueve, el cual es poco usual, forma una geometría conocida como prisma trigonal triapuntado. La aproximación más sencilla para comprender esta estructura es visualizar un prisma trigonal y a media altura insertar un triángulo de modo que los vértices de este queden apuntando al centro de las caras cuadradas del prisma.

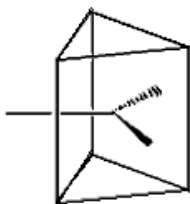


Figura 42. Geometría de prisma trigonal triapuntado.

En la figura 43 se observa la estructura del compuesto sintetizado, la distancia entre Pb-N es de 2.737 Å, el ángulo entre N-Pb-N es de 59.59°, el ángulo de mordida es de 119.17° y debido a la cercanía de los ligantes existe interacciones entre las nubes π de las terpiridinas ya que la distancia es de 4.07 Å.

Se puede deducir que el compuesto es muy estable debido a varios factores: primero, el producto se estabiliza por efecto quelato, ya que se coordina con tres moléculas de terpiridina (ligante tridentado), por lo que se forman seis metalociclos de cinco miembros. Otro factor importante es el impedimento estérico que le confieren 3 ligantes voluminosos.

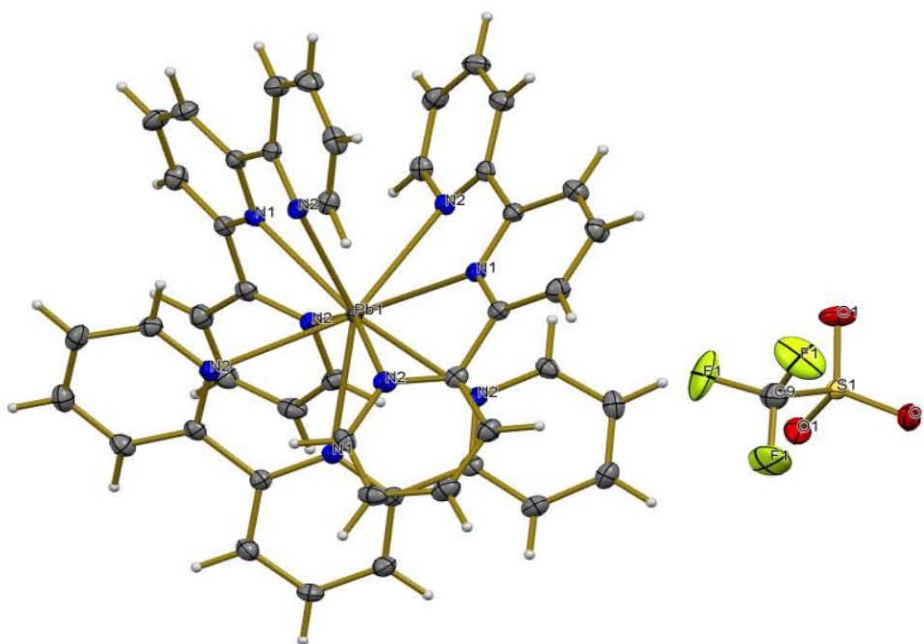
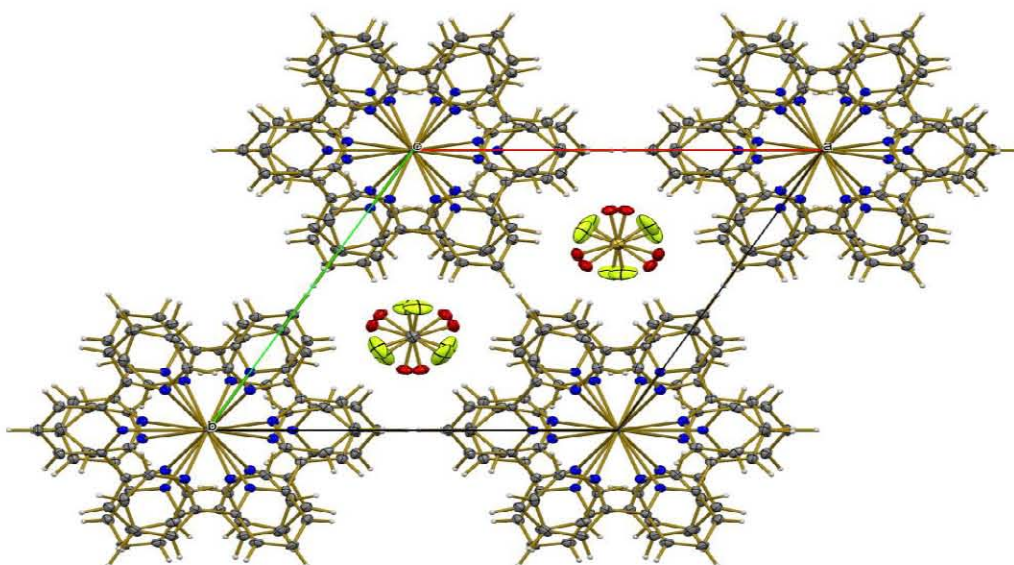


Figura 43. Estructura de Rx para [Pb(terpy)₃]OTf₂ se omite un OTf por claridad.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Después de obtener este resultado de la síntesis con el tiolato de plomo monofluorado $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$, se realizaron dos reacciones más con los tiolatos $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$, se llevó a cabo el mismo método de obtención que se utilizó para el flúor en meta y nuevamente la química de estas especies nos sorprendió.

Para los dos tiolatos se obtuvo un sólido color amarillo con descomposición en 128-129 °C, al igual que el compuesto $\text{Pb}(\text{terpy})_3\text{OTf}_2$. Se mandaron a ejecutar los análisis de infrarrojo para cada producto sintetizado a partir de los tres tiolatos monofluorados y, como se muestra en la figura 44, estos se empalman. Al tener tres moléculas de terpiridina las señales en el espectro de IR son más anchas. Con todo lo anterior, se afirma, que con cualquier tiolato monobencenfluorado de plomo(II) se sintetiza el mismo producto de $[\text{Pb}(\text{terpy})_3]\text{OTf}_2$.

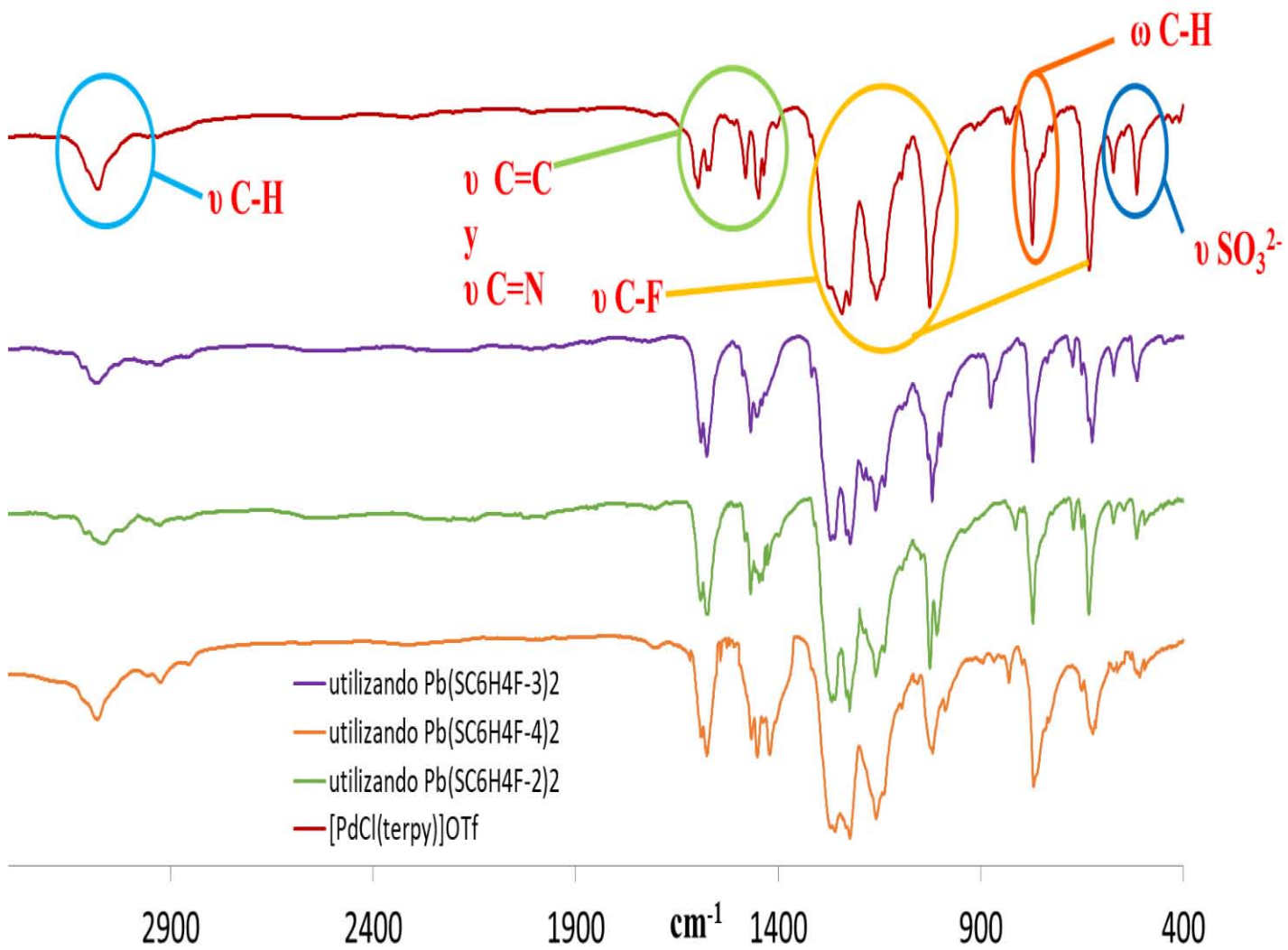
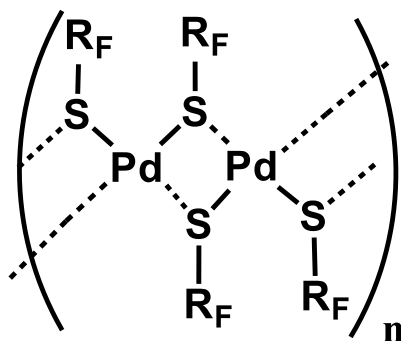


Figura 44. IR de $[\text{Pb}(\text{terpy})_3]\text{OTf}_2$ usando diferentes reactivos.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Por último, de la reacción con $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$ se obtuvo un sólido insoluble en acetona, a este subproducto no se le realizó un análisis exhaustivo, sin embargo, en el esquema 20 se presenta una **propuesta** para el polímero de paladio con el tiolato de fórmula molecular $\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$, esta conclusión se respalda con el espectro de IR (figura 44) y que el sólido no fue soluble en disolventes convencionales como agua, acetona, DMSO y metanol.



Esquema 20. Estructura propuesta para el polímero de paladio.

En el espectro de IR se pueden observar las señales intensas debido al estiramiento de C-F; a lo largo de todo el espectro, existen bandas características de compuestos aromáticos, como el ν C-H cerca de $3050\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, sobretonos y tensiones del anillo. Cabe mencionar, que el espectro es muy similar al tiolato de plomo que se utilizó, por lo tanto, las bandas que se aprecian se deben al ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3})$. Es importante resaltar que no se tienen señales del ion triflato, por lo que se descarta su presencia.

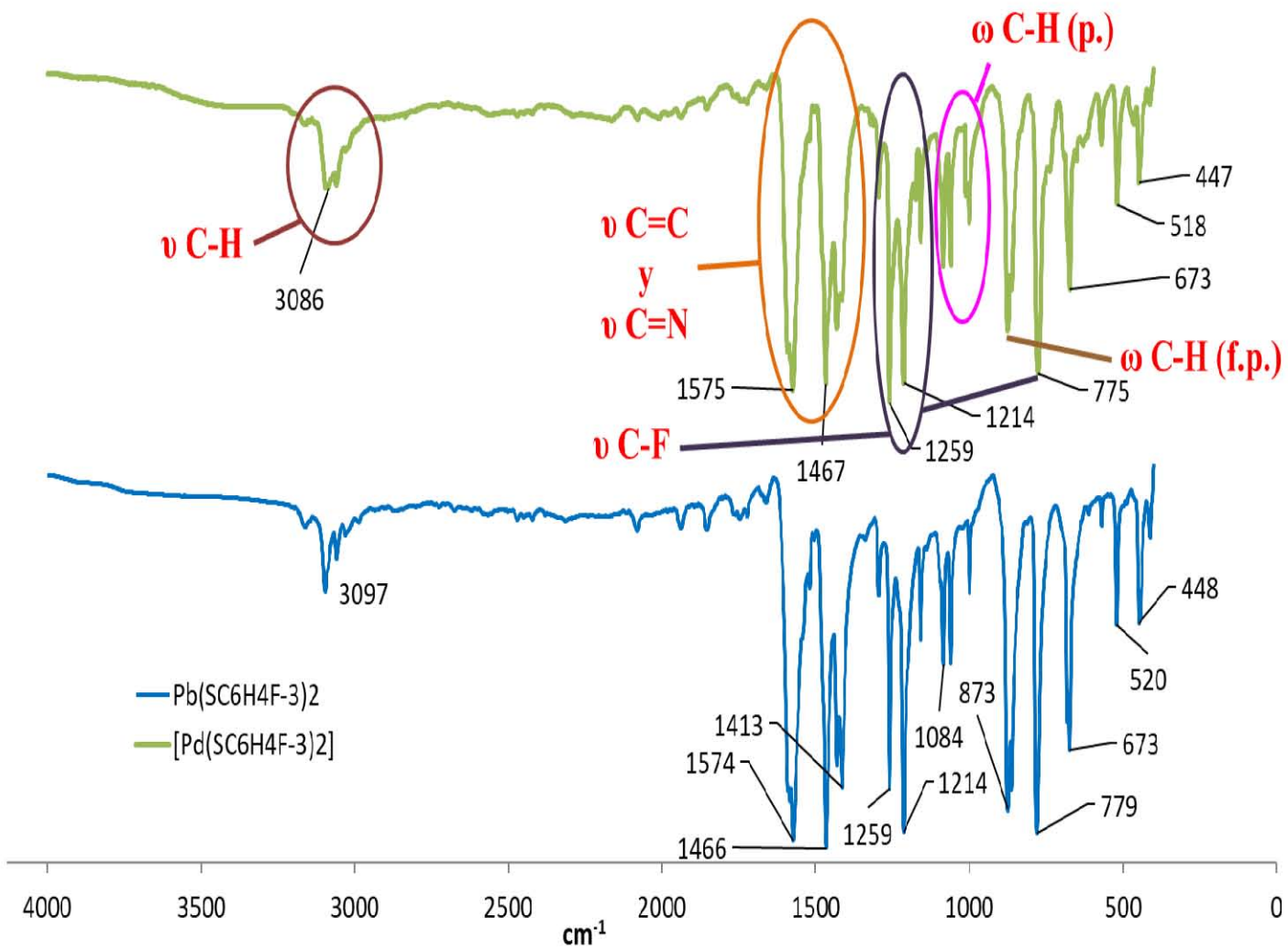


Figura 45. IR del polímero de paladio (verde) y el tiolato de plomo(II) (azul).

5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se obtuvieron compuestos del sistema $[\text{Pd}(\text{SR}_F)(\text{terpy})]\text{OTf}$, en los que el grado de fluoración en el tiolato es mayor a dos átomos de F; por otra parte, la síntesis con tiolatos monofluorados fue infructuosa y se presume, se forma el tiolato de paladio(II) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2]$ y $[\text{Pb}(\text{terpy})_3]\text{OTf}_2$, hasta ahora la única interpretación viable es que los tiolatos monofluorados hacen que el enlace entre el paladio y la terpiridina sea más lábil por efecto *trans*.

Como se ha mencionado anteriormente, los ligantes fluoroazufrados son poco afines a los centros metálicos debido a que los átomos de flúor reducen la basicidad del azufre, con esto, podemos afirmar que, a mayor número de átomos de flúor en el tiolato, disminuye el carácter básico del azufre, mientras que en los tiolatos monofluorados aumenta esta propiedad. Si a lo anterior le aumentamos que el S es una base blanda y que prefiere coordinarse con ácidos blandos como el paladio podemos predecir que el enlace entre estos dos átomos (Pd-S) es más fuerte que los enlaces del tipo Pd-N. En pocas palabras, el centro metálico (Pd) prefiere coordinarse al tiolato monofluorado por efecto *trans* ya que el azufre tiene un mayor carácter

ANÁLISIS DE RESULTADOS

básico. Esta conclusión se corrobora con lo analizado por Chernyaev¹⁰, ya que en su serie de ligantes, los tiolatos presentan un efecto trans considerable.

Por otra parte, los compuestos obtenidos $[\text{Pd}(\text{SR}_F)(\text{terpy})]\text{OTf}$ donde $2 \leq F \leq 5$ resultaron ser muy estables a temperatura ambiente y sin descomposición con el tiempo. Se logró caracterizar a los productos y, por ende, analizar el entorno químico que ejercen los ligantes fluoroazufrados, como se analizará en RMN.

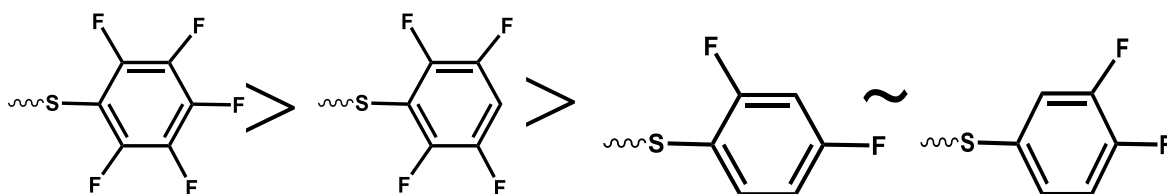
Propiedades físicas

Haciendo una comparación en las propiedades de los compuestos obtenidos, se observa que existe una periodicidad en el punto de descomposición de los productos, a mayor número de átomos de flúor en los tiolatos bencenfluorados el p.d. aumenta, se esperaba que este parámetro tuviera esta secuencia debido a la alta energía que se requiere para romper el enlace C-F, además de que el flúor se encuentra enlazado en un grupo aromático. Todos los compuestos son solubles en DMSO, facilitando así, los análisis pertinentes que se realizaron.

Tabla 14. Comparación de propiedades físicas

| Compuestos | Color | p.d. [°C] | Solubilidad |
|---|----------------|-----------|-------------------------|
| [Pd(SC ₆ F ₅)(terpy)]OTf [1] | Rojo fuerte | 170-171 | Acetona, metanol y DMSO |
| [Pd(SC ₆ F ₄ H-4)(terpy)]OTf [2] | Naranja fuerte | 150-152 | DMSO |
| [Pd(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4)(terpy)]OTf [3] | Naranja | 145-146 | Acetona, metanol y DMSO |
| [Pd(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4)(terpy)]OTf [4] | Naranja | 144-145 | Acetona y DMSO |

Como se puede apreciar en la tabla 14, hay una secuencia en el punto de descomposición para los compuestos [Pd(SR_F)(terpy)]OTf:



Esquema 21. Secuencia del punto de descomposición en productos 1, 2, 3 y 4.

IR

En la figura 46, se comparan los espectros de infrarrojo que se tienen de los productos, se pueden distinguir bandas asociadas a la terpiridina en todos los IR como la ν C-H, ν C=C y ν C=N; también las señales que predominan en todos los infrarrojos son las del ion triflato que aparecen a números de onda por debajo de 650 cm^{-1} para el estiramiento de R-SO_3^{2-} ; por último en el intervalo de $950\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se observa el estiramiento C-F, por ende, existen diferencias debido al entorno químico que impone cada tiolatofluorado, se observa que el %T tiene la misma intensidad solo que la cantidad de señales varían de acuerdo a los átomos de flúor y posiciones de estos.

En general se observa un desplazamiento de las bandas representativas de la terpy, principalmente en ν C-H, ν C=C y ν C=N. En el compuesto $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{OTf}$ estas bandas se encuentran a mayor energía comparado con los compuestos **1**, **2**, **3** y **4**.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

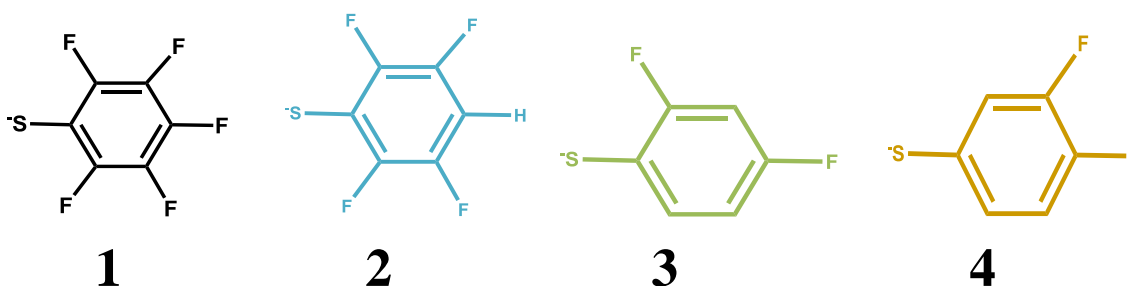
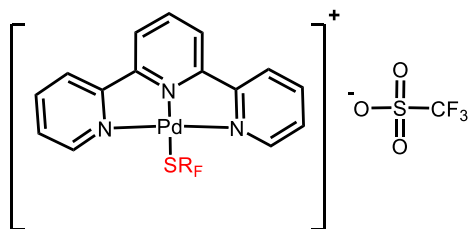
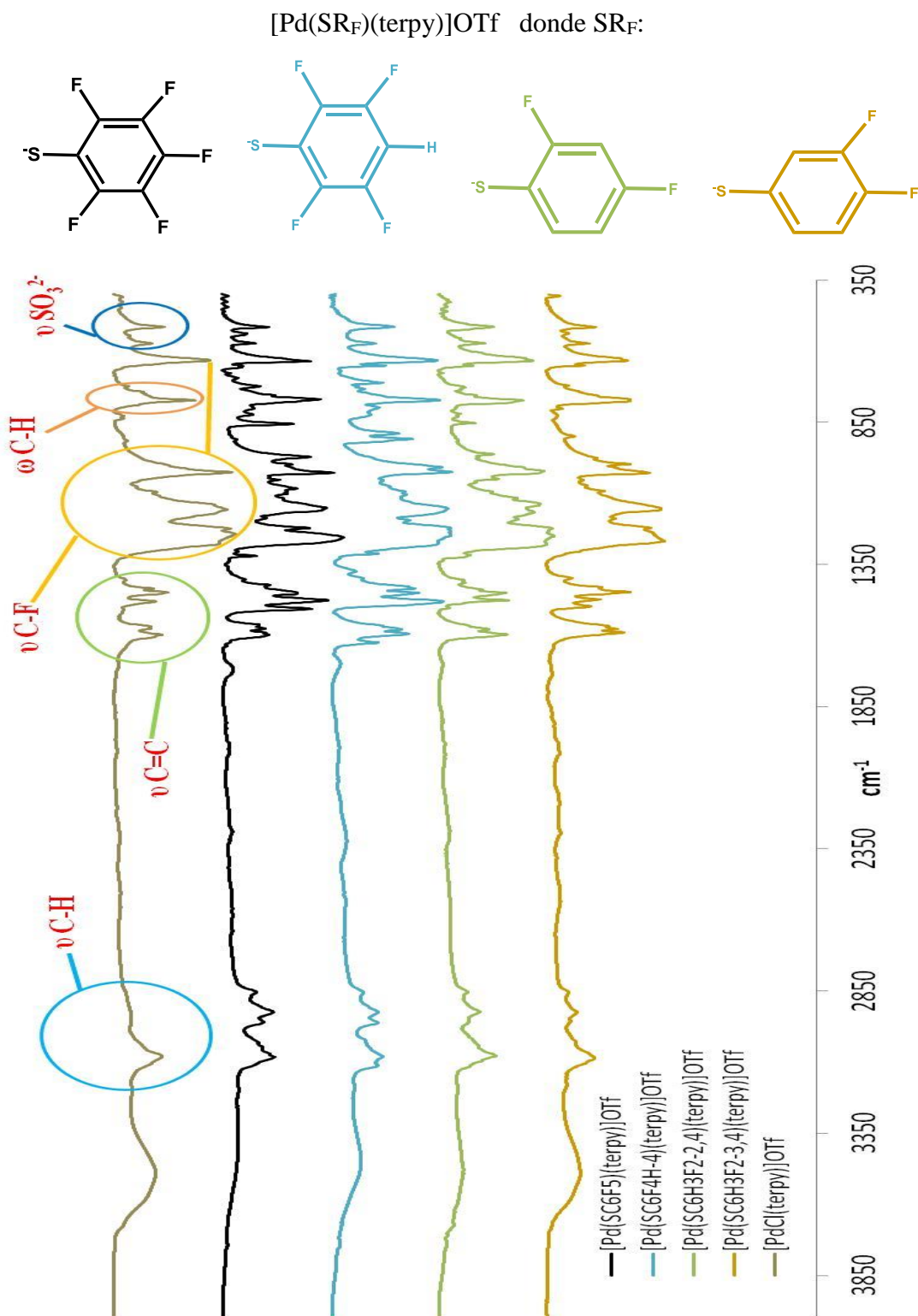


Tabla 15. Señales IR para todos los compuestos finales

| | [PdCl(terpy)]OTf | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------------|---------------------------|--|---|---|---|
| ν C-H | 2933, 2956, 3082 | 2853, 2922, 3081 | 2854, 2924, 3081 | 2854, 2922, 3079 | 2855, 2922, 3084 |
| Sobretonos | - | 1984 | - | 1984 | 1982 |
| ω C-H (fuera del plano) | 773 | 723, 769 | 734, 773 | 728, 773 | 721, 770 |
| ν C=C y ν C=N | 1449, 1568, 1597 | 1450, 1575, 1598 | 1450, 1579, 1594 | 1450, 1579, 1597 | 1447, 1577, 1590 |
| ν R-SO ₃ | 514, 572, 632 | 515, 573, 635 | 514, 572, 633 | 515, 572, 633 | 516, 573, 628 |
| ν C-F | 1027, 1155, 1225, 1241 | 1028, 1083, 1151, 1223, 1254, 1475 | 1025, 1094, 1153, 1223, 1248, 1481 | 1021, 1050, 1166, 1222, 1250, 1476 | 1028, 1092, 1159, 1221, 1268, 1474 |

ANÁLISIS DE RESULTADOS



ANÁLISIS DE RESULTADOS

Luminiscencia

Una de las propiedades importantes para nuestro equipo de investigación y particularmente, en los objetivos de esta tesis, es la luminiscencia; por lo cual, la tabla 16 contiene los máximos en los espectros de absorción y emisión para cada compuesto sintetizado.

Tabla 16. Comparación de resultados de luminiscencia de los productos.

| Compuesto | Máx. excitación [nm] | Máx. emisión [nm] |
|--|---------------------------------|------------------------------|
| [PdCl(terpy)]Cl | 394 | 434 |
| [Pd(SC ₆ F ₅)(terpy)]OTf [1] | 391 | 556 |
| [Pd(SC ₆ F ₄ H-4)(terpy)]OTf [2] | 360 | 544 |
| [Pd(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4)(terpy)]OTf [3] | 347 | 544 |
| [Pd(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4)(terpy)]OTf [4] | - | 543 |

La tabla 16 contiene los máximos de los espectros de excitación y emisión. El intervalo de los máximos de excitación cae en la zona del ultravioleta; las transiciones que se pueden dar son del tipo IL (*intraligand*) de la terpiridina (π - π^*), MLCT (*metal-ligand charge transfer*) paladio-terpiridina o LMCT (*ligand-metal charge transfer*) terpiridina-paladio, otra razón para pensar que las transiciones son de este tipo es que el intervalo de los máximos de excitación entre [PdCl(terpy)]Cl y los compuestos **1**, **2**, **3**, **4** no varía mucho.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el caso de los espectros de emisión se encontró que los compuestos de coordinación con ligantes fluoroazufrados son luminiscentes y se observa que el máximo para $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$ está en 434 nm, mientras que los máximos para los compuestos **1**, **2**, **3** y **4**, se encuentran entre 543 y 556 nm. Por lo tanto, los máximos de emisión para los compuestos con ligantes fluoroazufrados se encuentran a mayores longitudes de onda que $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$, lo que indica que emiten a menor energía. Con lo anterior, se deduce que los ligantes bencenfluorados reducen la energía de transición del estado excitado emisor al estado basal.

En los espectros de emisión para los compuestos **2**, **3** y **4** se observa un fenómeno interesante, ya que se aprecian dos bandas de emisión en cada espectro. De acuerdo con estudios previos²² esta banda puede indicar fosforescencia en una molécula, sin embargo, se requeriría estudios computacionales y medir los tiempos de vida media para poder asignar estas transiciones.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Masas

En este análisis se observa que el ion molecular para cada compuesto es de $[M]^+$, la abundancia de los iones moleculares es relativamente baja, pero en todos se observa la distribución isotópica nominal esperada para el paladio y los elementos correspondientes a cada compuesto.

Las señales con gran abundancia que aparecen en los espectros se deben a especies que se encuentran en la matriz y que se pueden formar en el proceso de ionización, sin embargo, como ninguna señal presenta una distribución isotópica que indique la presencia de paladio se descartó su análisis.

Tabla 17. Ion molecular de los compuestos.

| Compuesto | $[M]^+$ |
|----------------------------------|---------------------------|
| $[PdCl(C_8H_{12})]Cl$ | 251 |
| $[PdCl(terpy)]Cl$ | 376 |
| $[Pd(SC_6F_4H-4)(terpy)]OTf$ | 520 |
| $[Pd(SC_6H_3F_2-3,4)(terpy)]OTf$ | 484 |

ANÁLISIS DE RESULTADOS

^1H -RMN

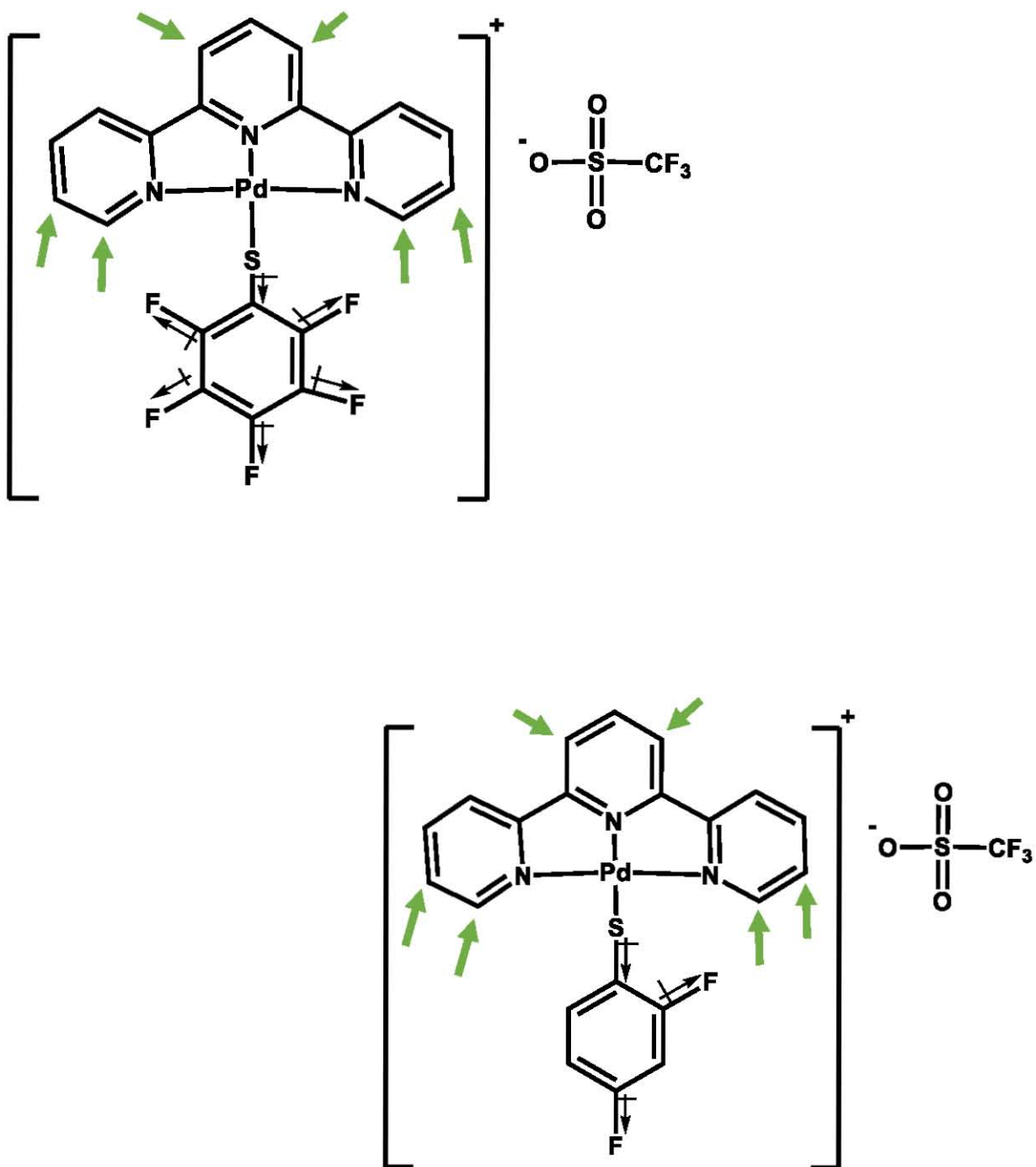
Con los resultados que se obtuvieron de la resonancia de ^1H , la secuencia que se utilizó para la asignación de las señales fue el desplazamiento químico (δ), integración, desdoblamiento y el valor de los acoplamientos $^nJ_{a-b}$. Todos los compuestos tienen grupos aromáticos, por lo cual, los espectros son de segundo orden, haciendo más difícil la asignación de las multiplicidades y el cálculo de las constantes de acoplamiento.

Al sustituir el cloro por los tiolatos las señales de tipo $[\text{Pd}(\text{SR}_F)(\text{terpy})]\text{OTf}$ presentan un incremento en el desplazamiento químico debido a la desprotección de los protones en la terpiridina, ya que estos tienen menos densidad electrónica en su entorno comparado con la molécula $[\text{PdCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$. De toda la serie, el compuesto con el tiolato pentafluorado presenta las señales con mayor desplazamiento químico (δ). Por otro lado, en los espectros del tiolato tetrafluorado y difluorado se distingue muy poco esta desprotección, ya que interviene el número de átomos de flúor y su posición.

En el esquema 22 se muestra el efecto inductivo que le confiere el tiolato pentafluorado comparado con el tiolato difluorado, se observa

ANÁLISIS DE RESULTADOS

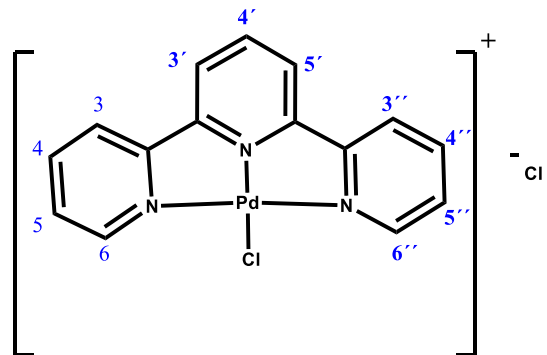
que el azufre en el compuesto pentafluorado sufre una mayor atracción hacia el anillo aromático por el efecto inductivo de los 5 átomos de flúor, el paladio le confiere mayor densidad electrónica al S y como consecuencia de esta donación, los hidrógenos más cercanos a los 3 nitrógenos de la terpiridina se desprotegen, por ende, en el espectro de protón salen a mayores partes por millón. Por otra parte, en el compuesto difluorado la densidad electrónica del azufre no se polariza tan fuertemente hacia al anillo aromático, más bien se equilibra entre el anillo y el paladio, el mejor indicativo de esta influencia es el desplazamiento químico que presentan los protones en posición 5, 5'', 6 y 6'', para el compuesto **1** se encuentran en 7.97 ppm y 8.75 pm, mientras que para el compuesto **3** se encuentran 7.95 ppm y 8.74 ppm, como se aprecia las señales en el compuesto difluorado salen a menor desplazamiento químico.



Esquema 22. Ilustración del efecto inductivo para los productos 1 y 3. Los protones que presentan un cambio en el desplazamiento químico del espectro de resonancia se muestran con flechas color verde.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Por ejemplo, en la figura 47 se aprecia que el desplazamiento químico del protón en posición 4' para [PdCl(terpy)]Cl está en 8.06 ppm, mientras que este mismo protón para los compuestos **1**, **2** y **3** se encuentran en 8.63 ppm. En general se observa que las señales de [PdCl(terpy)]Cl aparecen a campo alto comparado con las señales de los compuestos con ligantes fluoroazufrados.



Esquema 23. Marcadores de proton para [PdCl(terpy)]Cl.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

[Pd(SR_F)(terpy)]OTf donde SR_F:

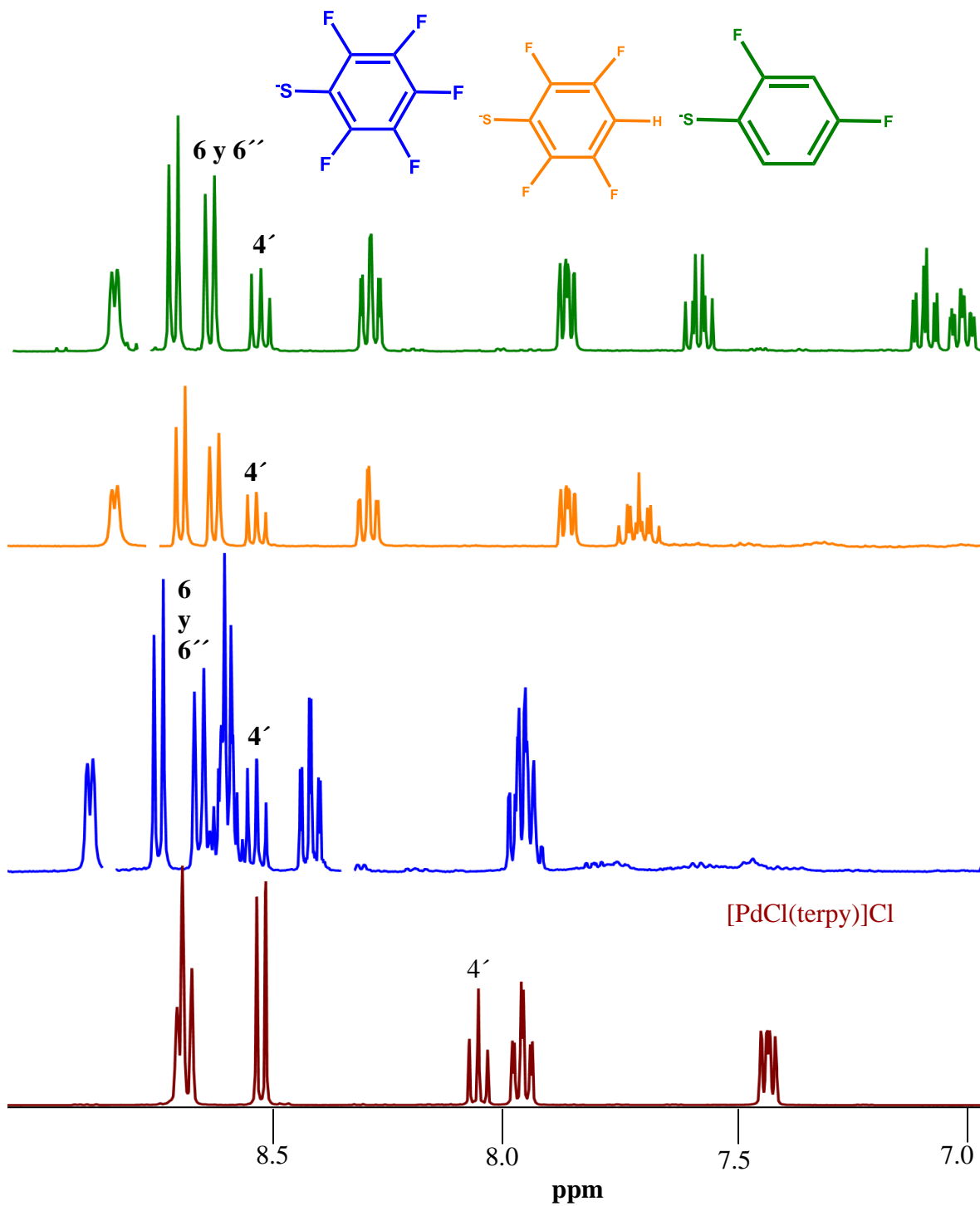


Figura 47. Comparación de los espectros de ¹H-RMN de los productos.

VI. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó la síntesis de compuestos ciclopaladados con terpiridina y tiolatos bencenfluorados, se demostró que la síntesis propuesta es efectiva para obtener productos de tipo $[\text{Pd}(\text{SR}_F)(\text{terpy})]\text{OTf}$, en los que se modificó la electronegatividad de los ligantes variando la cantidad de átomos de flúor ($2 \leq F \leq 5$), por otra parte, la precipitación de PbCl_2 ayuda a que la purificación se lleve a cabo con una sola técnica, también se observó una tendencia en los puntos de descomposición, en los que a mayor número de átomos de flúor en el tiolato, mayor descomposición, todos los productos son estables al aire y solubles en DMSO.

La RMN proporcionó información relevante, ya que se analizó el desplazamiento químico en función de la estructura de los ligantes

CONCLUSIONES

fluoroazufrados. Se observó que las señales del compuesto [PdCl(terpy)]Cl aparecen a menores partes por millón comparado con los compuestos **1**, **2** y **3**. Por otra parte, a mayor número de átomos de flúor las señales se recorren a campo bajo debido al efecto inductivo.

El estudio de luminiscencia reveló que los ligantes bencenfluorados reducen la energía de transición del estado excitado emisor al estado basal. Además, los compuestos **2**, **3** y **4** tienen dos máximos de emisión que se podrían atribuir al fenómeno de fluorescencia retardada.

La síntesis utilizada para los productos **1**, **2**, **3** y **4**, no fue apta para los compuestos con tiolatos monofluorados, debido a la basicidad del azufre y al efecto *trans* del tiolato, esta síntesis favorece el enlace de plomo con tres equivalentes de terpiridina [Pb(terpy)₃]OTf₂.

VII. ANEXOS

Tabla 18. Crystal data and structure refinement for [PdCl(terpy)]Cl.

| | |
|---------------------------------|---|
| Identification code | shelx |
| Empirical formula | C16 H11 Cl F3 N3 O3 Pd S |
| Formula weight | 524.19 |
| Temperature | 130(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P 21/n |
| Unit cell dimensions | a = 13.7237(13) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 6.7847(6) Å $\alpha =$ 105.477(9)°. |
| Volume | c = 19.3035(18) Å $\alpha = 90^\circ$. 1732.2(3) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 2.010 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.402 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1032 |
| Crystal size | 0.550 x 0.040 x 0.020 mm ³ |
| Theta range for data collection | 3.375 to 29.504°. |
| Index ranges | -18 ≤ h ≤ 18, -6 ≤ k ≤ 9, - |

ANEXOS

| | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 26<= <=22 | |
| Reflections collected | 9991 |
| Independent reflections | 4113 [R(int) = 0.0469] |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.7 % |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F2 |
| Data / restraints / parameters | 4113 / 0 / 253 |
| Goodness-of-fit on F2 | 1.055 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0422, wR2 = 0.0691 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0753, wR2 = 0.0826 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 0.692 and -0.803 e.Å ⁻³ |

Tabla 19. Crystal data and structure refinement for [Pb(terpy)₃]OTf₂.

| | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C47 H33 F6 N9 O6 Pb S2 | |
| Formula weight | 1205.13 | |
| Temperature | 130(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Trigonal | |
| Space group | P -3 c 1 | |
| Unit cell dimensions | a = 13.4303(8) Å | ∠ = 90°. |
| | b = 13.4303(8) Å | ∠ = 90°. |
| | c = 14.4472(9) Å | ∠ = 120°. |
| Volume | 2256.8(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.773 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 3.918 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1188 | |
| Crystal size | 0.310 x 0.190 x 0.180 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.346 to 29.341°. | |
| Index ranges | -18<=h<=16, -16<=k<=17, - | |
| 19<=l<=19 | | |
| Reflections collected | 18749 | |

ANEXOS

| | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| Independent reflections | 1950 [R(int) = 0.0489] |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.6 % |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F2 |
| Data / restraints / parameters | 1950 / 0 / 109 |
| Goodness-of-fit on F2 | 1.069 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0217, wR2 = 0.0397 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0373, wR2 = 0.0447 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 0.547 and -0.513 e.Å ⁻³ |

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Minería, S. De. *PRONTUARIO Industria Minero Metalúrgica*; México, 2017.
- (2) Exterior, C. *Mercados y Productos: Azufre*; México, 1954.
- (3) A. White, Chapel Hill, H. F. *Journal of Chemical Education* **1932**, 9 (2), 236–245.
- (4) Palladium <http://www.chemistryexplained.com/elements/L-P/Palladium.html>.
- (5) Alonso P. Ferrando, M. V. C. *Paladio : Las incógnitas de un acuerdo*; Argentina, 2013.
- (6) Hama, T.; Liu, X.; Culkin, D. a; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (37), 11176–11177.
- (7) Gagnon, S. Isotopes of the Element Palladium
<https://education.jlab.org/itselemental/iso046.html>.
- (8) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*, 2da. edici.; Pearson Ed.: Inglaterra, 2005.
- (9) Pearson, R. G. *Educación Química* **1997**, 8 (4), 208–215.
- (10) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition*

BIBLIOGRAFÍA

- Metals*, 4ta. edici.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; Vol. 18.
- (11) Kukushkin, Yu. N.; Vyaz'menskii, Y. E. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1970**, 15 (12), 3289–3293.
- (12) Sebastian, J.; Henao, A. Síntesis y Caracterización de un Catalizador nanoestructurado de Paladio Soportado sobre Alúmina Anodizada, Universidad Nacional de Colombia, 2009.
- (13) Frieiro Gomis, P. J. Preparación y estudio estructural de compuestos de Pd(II). Aplicaciones en catálisis ., Universidad de Santiago De Compostela, 2015.
- (14) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, No. 11, 1020–1024.
- (15) Guadarrama, M. G. Aplicación de catalizadores de paladio con ligantes tipo pinza SCS, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- (16) Jady, J.; Belalcazar, H. *Ingenium* **2012**, 6 (14), 49–58.
- (17) Decken, A.; Gossage, R. A.; Yadav, P. N. *Canadian Journal of Chemistry* **2005**, 83 (8), 1185–1189.
- (18) Feil, F.; Müller, C.; Harder, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 683 (1), 56–63.
- (19) Vicente, J.; Arcas, A. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249 (11–12), 1135–1154.
- (20) Tolman, C. a. *Chemical Reviews* **1977**, 77 (3), 313–348.
- (21) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Química Orgánica, Volumen 2*; 1998.
- (22) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J. R., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2006.
- (23) Valeur, B. *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH:

BIBLIOGRAFÍA

- Weinheim, FRG, 2001; Vol. 8.
- (24) Forward, J. M.; Assefa, Z.; Fackler, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (35), 9103–9104.
- (25) Momeni, B. Z.; Rahimi, F.; Jebraeil, S. M.; Janczak, J. *Journal of Molecular Structure* **2017**, *1150* (Ii), 196–205.
- (26) YU, K. *Journal of Catalysis* **2004**, *226* (1), 101–110.
- (27) Guney, E.; Yilmaz, V. T.; Sengul, A.; Buyukgungor, O. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363* (2), 438–448.
- (28) Cross, J.; Jubica, I. **1976**, *42* (2), 1–2.
- (29) Torrens, H. In *Química inorgánica*; Valverde, D. C., Ed.; Dirección General de Asuntos del Personal Académico, UNAM: México, 1991; pp 97–100.
- (30) Blower, P. J.; Dilworth, J. R. *Coordination Chemistry Reviews* **1987**, *76*, 121–185.
- (31) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*; 2008.
- (32) Miranda, D. R. P. Métodos espectroscópicos I (Espectrometría de Masas) <https://www.dropbox.com/home/CURSO EM 2018-1/Clases PDF?preview=Curso+EM+Parte+1.pdf>.
- (33) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- (34) Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34* (18), 4591–4599.
- (35) *Socrates - Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies (3. Auflage).pdf*.

BIBLIOGRAFÍA

- (36) S.L. Feliciano Barrera 9B - Baixo. 15706 Santiago de Compostela, España.
- (37) Hon-Kay Yip, Luk-Ki Cheng, K.-K. C. and C.-M. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2 (11), 2933–2938.
- (38) Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A*; 2009.
- (39) M. Hudlicky, A. E. P. In *Chemistry of organic fluorine compounds II: A critical review*; ACS Monograph 187, 1995; p 1063.