



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO EN ESTADO  
SÓLIDO DE COMPUESTOS DE Pd(II) CON LIGANTES P-N  
DERIVADOS DE AMINOALCOHOLES Y TIOLATOS  
FLUORADOS.**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**GARCÍA CORRAL MARCO ANTONIO JESÚS**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2018**





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: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET**

**VOCAL: JORGE LUIS LOPEZ ZEPEDA**

**SECRETARIO: DAVID MORALES MORALES**

**1º SUPLENTE: CARMELA CRISOSTOMO LUCAS**

**2º SUPLENTE: JUAN MANUEL GERMAN ACACIO**

**UBICACIÓN DE PROYECTO:**

**LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA NO.3, INSTITUTO DE QUÍMICA,  
UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. DAVID MORALES MORALES**

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TECNICO**

**M. EN C. JAIR ISAI ORTEGA GAXIOLA**

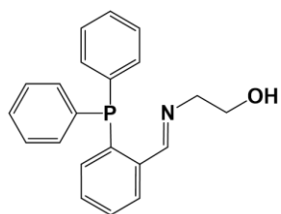
\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE**

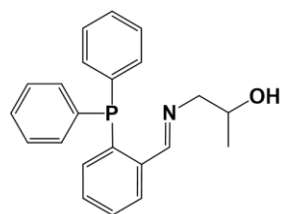
**MARCO ANTONIO JESÚS GARCÍA CORRAL**

\_\_\_\_\_

## Ligantes

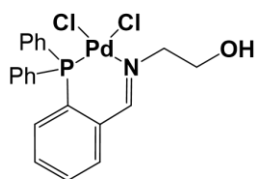


IL

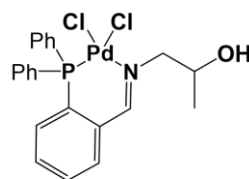


IIL

## Compuestos de coordinación de Pd(II)

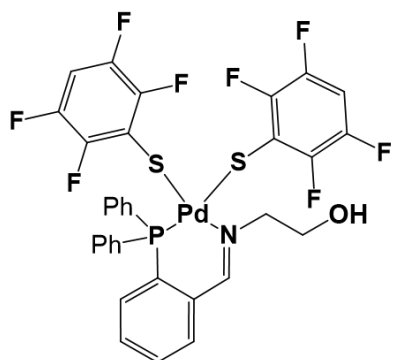


IC

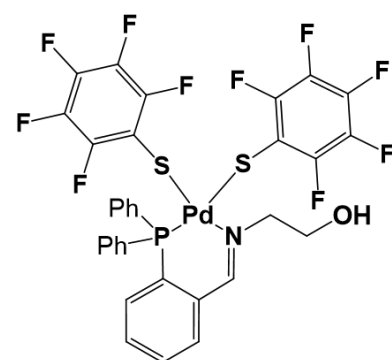


IIC

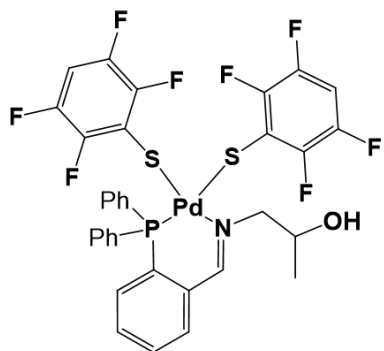
## Compuestos de coordinación Pd(II) con tiolatos fluorados



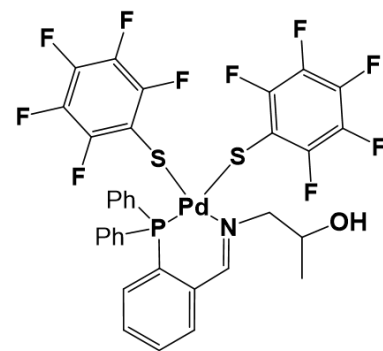
IF4



IF5



IIF4



IIF5

# Índice General

Abreviaturas .....	1
1 Introducción.....	2
2 Antecedentes.....	3
2.1 Iminofosfinas.....	3
2.2 Paladio .....	4
2.3 Compuestos con flúor .....	6
2.4 Tiolatos fluorados .....	8
2.5 Interacciones no covalentes .....	11
2.5.1 Puente de hidrógeno .....	11
2.5.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$ .....	12
2.5.3 Fuerzas de Van der Waals.....	14
2.5.3.1 Fuerzas dipolo-dipolo .....	14
2.5.3.2 Fuerzas dipolo-dipolo inducido .....	15
2.5.3.3 Fuerzas de dispersión de London .....	15
2.6 Quelatos.....	16
2.7 Química supramolecular .....	18
2.8 Efecto <i>trans</i> e influencia <i>trans</i> .....	20
3 Objetivos:.....	21
3.1 Objetivos particulares .....	21
4 Hipótesis .....	22
5 Descripción de las síntesis .....	22
5.1 Síntesis de iminofosfinas .....	22
5.2 Síntesis de compuestos de coordinación de Pd(II) .....	23
5.3 Síntesis de compuestos de coordinación Pd(II) con tiolatos fluorados	23
6 Sección experimental .....	24
6.1 Reactivos .....	24
6.2 Disolventes .....	24
6.3 Instrumentación .....	25
7 Análisis de resultados y discusión.....	25
7.1 Ligantes .....	26
7.1.1 Resonancia Magnética Nuclear .....	27

<b>7.2 Compuestos de coordinación de Pd(II)</b> .....	<b>31</b>
<b>7.2.1 Compuesto IC</b> .....	<b>32</b>
<b>7.2.1.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup> IC</b> .....	<b>32</b>
<b>7.2.1.3 Espectroscopia infrarroja IC</b> .....	<b>33</b>
<b>7.2.1.2 Análisis elemental IC</b> .....	<b>34</b>
<b>7.2.1.4 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>35</b>
<b>7.2.2 Compuesto IIC</b> .....	<b>37</b>
<b>7.2.2.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup> IIC</b> .....	<b>37</b>
<b>7.2.2.3 Espectroscopia infrarroja IIC</b> .....	<b>38</b>
<b>7.2.2.2 Análisis elemental IIC</b> .....	<b>39</b>
<b>7.2.2.4 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>40</b>
<b>7.3 Compuestos de coordinación Pd(II) con tiolatos fluorados</b> .....	<b>42</b>
<b>7.3.1 Compuesto IF4</b> .....	<b>43</b>
<b>7.3.1.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup></b> .....	<b>43</b>
<b>7.3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>44</b>
<b>7.3.1.3 Espectroscopia infrarroja</b> .....	<b>47</b>
<b>7.3.1.4 Análisis elemental</b> .....	<b>48</b>
<b>7.3.1.5 Difracción de rayos-X de monocristal</b> .....	<b>48</b>
<b>7.3.2 Compuesto IF5</b> .....	<b>51</b>
<b>7.3.2.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup></b> .....	<b>51</b>
<b>7.3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>52</b>
<b>7.3.2.3 Espectroscopia infrarroja</b> .....	<b>55</b>
<b>7.3.2.4 Análisis elemental</b> .....	<b>56</b>
<b>7.3.3 Compuesto IIF4</b> .....	<b>57</b>
<b>7.3.3.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup></b> .....	<b>57</b>
<b>7.3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>58</b>
<b>7.3.3.3 Espectroscopia infrarroja</b> .....	<b>61</b>
<b>7.3.3.4 Análisis elemental</b> .....	<b>62</b>
<b>7.3.3.5 Difracción de rayos-X de monocristal</b> .....	<b>62</b>
<b>7.3.4 Compuesto IIF5</b> .....	<b>66</b>
<b>7.3.4.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup></b> .....	<b>66</b>
<b>7.3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>67</b>

7.3.4.3 Espectroscopia infrarroja .....	70
7.3.4.4 Análisis elemental .....	71
Difracción de rayos-X de monocristal .....	71
Comparación de resultados .....	75
8.1 Propiedades físicas generales de los compuestos de coordinación de Pd(II) con tioles fluorados .....	76
8.2 Comparación de espectros RMN $^1\text{H}$ .....	77
8.3 Comparación de espectros RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .....	78
8.4 Difracción de rayos-X .....	79
8.5 Espectrometría de masas.....	81
Conclusiones.....	83
Referencias .....	85

## Abreviaturas

°	Grados
Å	Angstrom
ADN	Ácido desoxirribonucleico
btc	Acido benceno-1,3,5-tricarboxílico
cm	Centímetro
COD	1,5 ciclooctadieno
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo Rápido de Átomos (Fast Atomic Bombardment)
H <sub>2</sub> O	Agua
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
m/z	Relación masa/carga
mg	Miligramo
MOFs	Metal Organic Frameworks
OH <sup>-</sup>	Ión hidroxilo
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor
RMN <sup>31</sup> P	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
RX	Rayos-X
SR <sub>F</sub>	Tiolato Fluorado
t. a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
δ	Desplazamiento químico



## 1 Introducción

La capacidad del paladio de ser utilizado como catalizador fue descubierta en la década de los años sesenta. Desde entonces el paladio ha sido uno de los principales metales utilizados en procesos catalíticos como: reacciones de hidrogenación, acoplamiento carbono-carbono, carbonilación, por mencionar algunas.

Los compuestos de coordinación entre metales e iminofosfinas tienen como origen el descubrimiento del ligante 2-difenilfosfina-benzaldehído por Rauchfuss en 1982<sup>1</sup>, siendo este compuesto el principal precursor para la preparación de ligantes iminofosfina, los cuales han generado gran variedad de compuestos de coordinación con diversos metales como son Pd, Pt, Ni, por mencionar algunos. Los compuestos de coordinación con iminofosfinas han generado gran interés desde su aparición a principios de la década de los años noventa, principalmente por su gran actividad catalítica en reacciones de acoplamiento carbono-carbono de tipo Heck y Suzuki. Esta actividad catalítica se debe en gran parte a la hemilabilidad generada por los dos átomos donadores (P, N) del ligante bidentado iminofosfina, que produce una asimetría en los orbitales del metal.

La presencia de ligantes tiolatos fluorados en compuestos de coordinación, han demostrado en la mayoría de los casos aumentar la actividad catalítica en diversos procesos.

En este trabajo se muestra la síntesis, caracterización y estudio en estado sólido de cuatro compuestos de coordinación a partir de dos tipos de iminofosfinas y dos tipos de tiolatos fluorados, utilizando Pd(II) como centro metálico.

## 2 Antecedentes

### 2.1 Iminofosfinas

Los ligantes bidentados del tipo iminofosfinas son compuestos que poseen en su estructura átomos donadores fósforo-nitrógeno. La capacidad de estos compuestos a coordinarse con metales varía dependiendo del estado de oxidación del metal, coordinándose más fuertemente a fósforo que a nitrógeno cuando el metal se encuentra en estado de oxidación 0, sin embargo, cuando el metal se encuentra en estado de oxidación 2+, el metal se encuentra enlazado más fuertemente a nitrógeno comparado a fósforo. Estos compuestos, formados principalmente con platino y paladio muestran geometrías cuadrado planas parcialmente distorsionadas, ya que el paladio y platino poseen números de coordinación 4, por lo tanto para lograr estas geometrías el paladio y platino deben estar coordinados a la imina, a la fosfina y a otros 2 ligantes más. Cabe mencionar que por la naturaleza de los ligantes iminofosfinas, el efecto *trans* toma un papel importante en cuanto a la estructura y funcionamiento a nivel catalítico de estas estructuras.

Los ligantes iminofosfinas son utilizados en catálisis homogénea enantioselectiva en procesos como: hidrogenación, hidroaminación, sulfonación alílica e hidrovilación<sup>2</sup>. Algunos derivados de Pt(II) y Pd(II) con iminofosfinas han mostrado buenos resultados empleados como antitumorales, por ejemplo, el compuesto mostrado en la Figura 1 sintetizado por Novenka Malašević y cia. Ha mostrado ser eficiente al ser utilizado en líneas celulares de cáncer cérvico-uterino<sup>3</sup>.

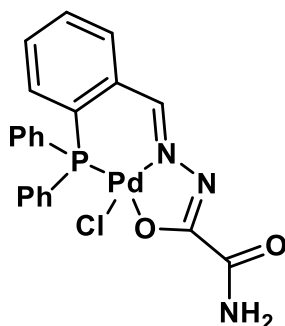
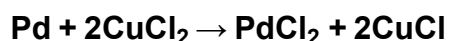
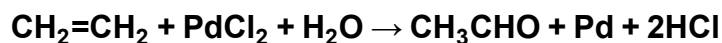


Figura 1. Compuesto antitumoral paladio(II)<sup>16</sup>.

## 2.2 Paladio

Es un metal de transición perteneciente al grupo 10 del bloque d en la tabla periódica, posee una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^{10}$  en su estado basal. El paladio(II) es un ion  $d^8$  que adopta una geometría cuadrado plana generalmente<sup>4</sup>. Se considera un metal noble por su poca susceptibilidad a corroerse y oxidarse.

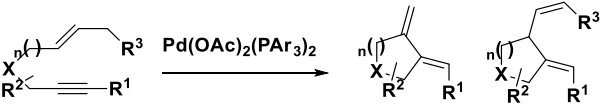
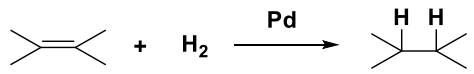
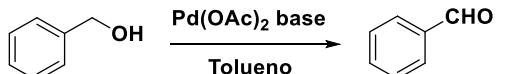
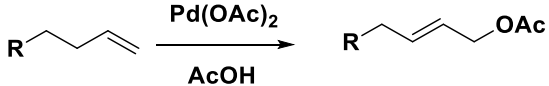
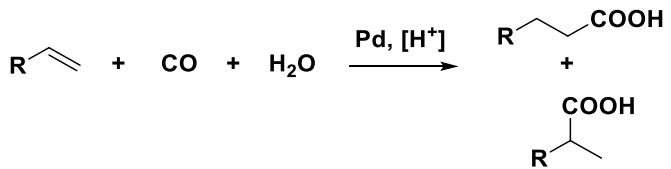
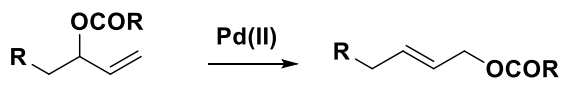
En la década de los setentas se empieza a conocer la aplicación de paladio como catalizador, por lo cual, con el fin de reducir las emisiones contaminantes en el medio ambiente, se empieza a implementar el uso de este metal en procesos catalíticos<sup>5</sup>, como lo es el proceso Wacker (Figura 2): en el cual se utiliza  $\text{PdCl}_2$  formado a partir de  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Pd}(0)$ , para obtener acetaldehído a partir de etileno<sup>6</sup>.



*Figura 2. Proceso Wacker.*

Actualmente el paladio y sus derivados son utilizados como catalizadores en diferentes procesos químicos, como son las reacciones de acoplamiento carbono-carbono de tipo Suzuki-Miyaura, Heck y Stille las cuales son reacciones de acoplamiento cruzado en las que se obtiene la formación de un enlace C-C principalmente.

El paladio principalmente muestra estados de oxidación de 0, 2+ y 4+, aunque en métodos de síntesis que involucran paladio éste generalmente se encuentra con estado de oxidación 0 o 2+<sup>7</sup>. Dependiendo del estado de oxidación, actúa en procesos diferentes (Tabla 1).

Pd(0)	Pd(II)
<p style="text-align: center;">Acoplamiento Cruzado<sup>8</sup></p> $R-X + M-R' \xrightarrow{Pd} R-R'$	<p style="text-align: center;">Proceso Wacker Mostrado en la Figura 2</p>
<p style="text-align: center;">Alquilación Alílica<sup>9</sup></p> $\text{Allyl-X} + \text{Nu-H} \xrightarrow[-HX]{Pd} \text{Allyl-Nu}$	<p style="text-align: center;">Cicloisomerización<sup>13</sup></p> 
<p style="text-align: center;">Hidrogenación<sup>10</sup></p> 	<p style="text-align: center;">Oxidación de Alcoholes<sup>14</sup></p> 
<p style="text-align: center;">Hidrogenólisis<sup>11</sup></p> $R-X + H_2 \xrightarrow{Pd} RH + HX$	<p style="text-align: center;">Oxidación Alílica<sup>15</sup></p> 
<p style="text-align: center;">Carbonilación<sup>12</sup></p> 	<p style="text-align: center;">Rearreglos Alílicos<sup>16</sup></p> 

*Tabla 1. Procesos en los que participa el paladio de acuerdo a su estado de oxidación.*

### 2.3 Compuestos con flúor

El flúor es un elemento ubicado en el grupo 17 de la tabla periódica, con una configuración electrónica  $[\text{He}]2s^22p^5$ . Es el elemento más electronegativo asignándole un valor de 4.0 por Pauling en su escala de electronegatividad. Fue aislado por primera vez en 1886 por el químico francés Henri Moissan, lo que le valió el premio nobel en 1906<sup>17</sup>.

A temperatura ambiente el flúor se encuentra como un gas formado por moléculas diatómicas ( $\text{F}_2$ ). En la tabla 2 se muestran algunos datos generales de esta molécula.

	<b>Punto de ebullición (°C)</b>	<b>Punto de Fusión (°C)</b>	<b>Número de electrones</b>
$\text{F}_2$	-188	-219	18

*Tabla 2. Datos generales sobre la molécula de flúor.*

Los compuestos derivados de la combinación de flúor con otros elementos han despertado un gran interés en las últimas décadas, ya que se han descubierto importantes propiedades y en consecuencia aplicaciones que se les pueden dar a éstos, como lo son por ejemplo: la capacidad de prevenir las caries, esto descubierto por el dentista Frederik Mckay, el cual descubrió que las concentraciones superiores de ion fluoruro del agua potable provocaba la conversión de hidroxiapatita de los dientes en  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , el cual es un material más resistente<sup>17</sup>. En cuanto a la industria farmacéutica los compuestos de flúor son muy importantes, ya que sustituidos en lugar de hidrógeno en lugares específicos, proporcionan a una molécula resistencia a altas temperaturas o degradación metabólica<sup>18</sup>. Esto se debe a que los compuestos fluorados tienden a tener una actividad biológica similar a sus análogos con hidrógenos, pero son más resistentes a la degradación metabólica. Por ejemplo el Indinavir, el cual es un inhibidor enzimático de la proteasa, ha demostrado mayor resistencia y actividad inhibidora (Figura 3). También se pueden

mencionar compuestos como Prozac (antidepresivo), faslodex (anticáncer), fluoritromicina (antibacterial) y efavirenz (antiviral)<sup>18</sup> (Figura 4).

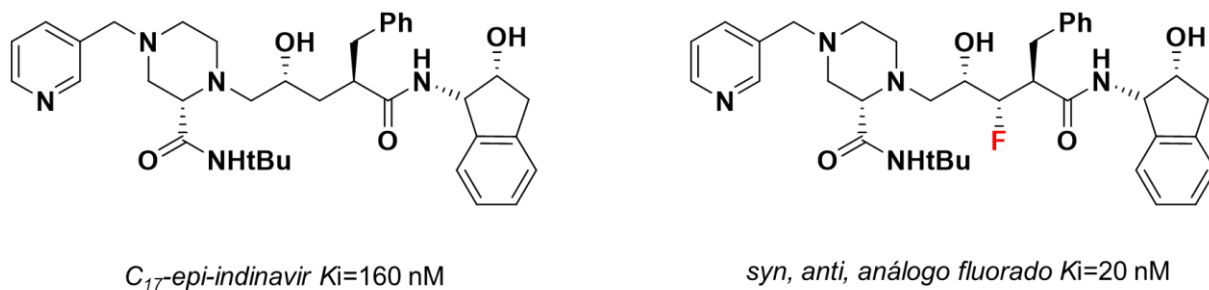
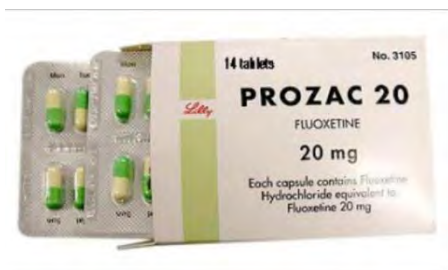
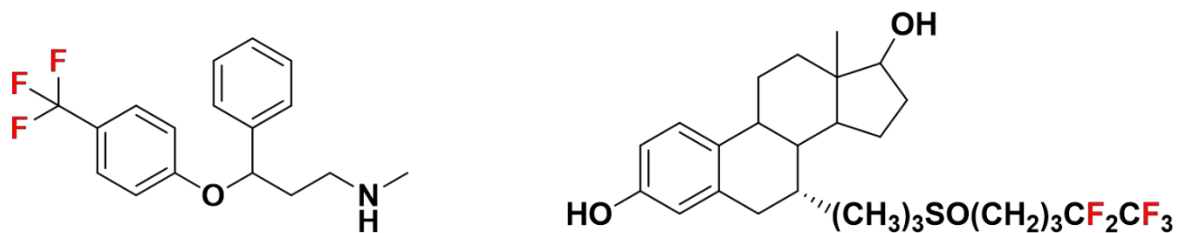


Figura 3. Inhibidor enzimático Indinavir y su análogo fluorado.



a)

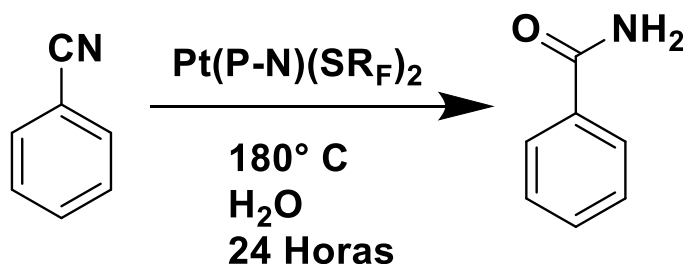


b)

Figura 4. Fármacos que contienen átomos de flúor en su estructura: a) fluoxetina (prozac), b) faslodex.

## 2.4 Tiolatos fluorados

Los compuestos tiolatos fluorados en química de coordinación son principalmente asociados con procesos de catálisis, como lo son acoplamientos C-C tipo Heck, y Suzuki-Miyaura, y procesos de desulfuración e hidroformilación<sup>19</sup>, entre otras aplicaciones. Esto principalmente se debe a la alta polaridad de los enlaces C-F de estos tiolatos, que modifican la densidad electrónica del centro metálico al cual se encuentran unidos, afectando la reactividad del centro metálico y favoreciendo mayores porcentajes de conversión. Por esta razón el número de átomos de flúor enlazados al anillo aromático afecta de una manera considerable la reactividad catalítica del centro metálico<sup>20</sup> obteniéndose una mejor actividad catalítica para compuestos casi o totalmente fluorados ( $^{-}\text{SR}_{\text{F}4}$  y  $^{-}\text{SR}_{\text{F}5}$ ). La tabla 3 apoyada con las figuras 5 y 6, muestra como la cantidad de átomos de fluor en el tiolato fluorado afecta de una manera importante la catálisis de la reacción de hidratación de benzonitrilo<sup>21</sup>.



*Figura 5. Reacción general de hidratación de benzonitrilo catalizada por platino.*

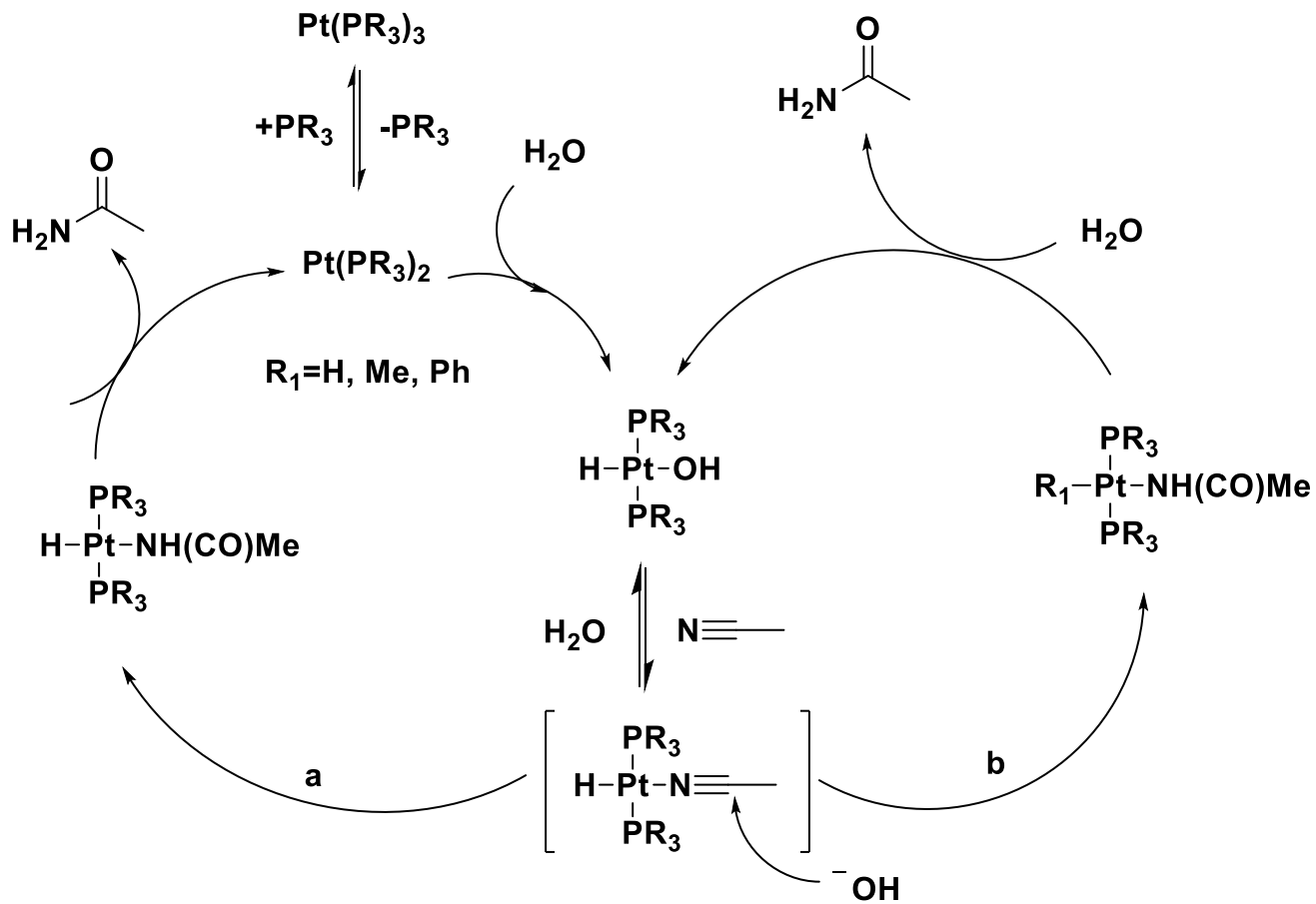


Figura 6. Mecanismo propuesto para la hidratación de nitrilos catalizada por platino.



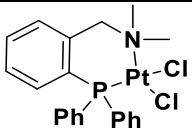
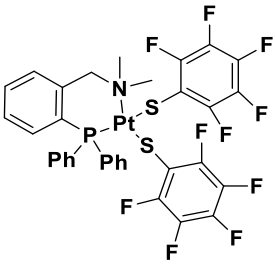
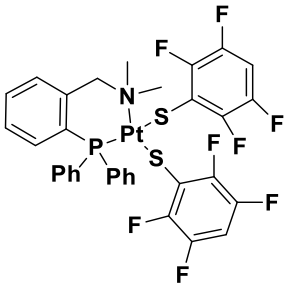
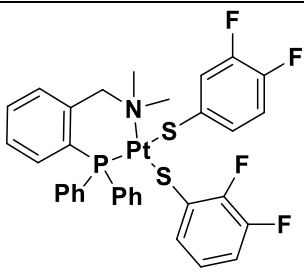
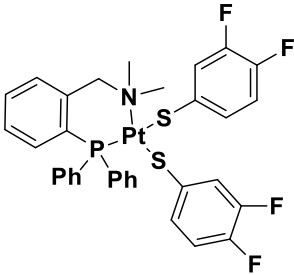
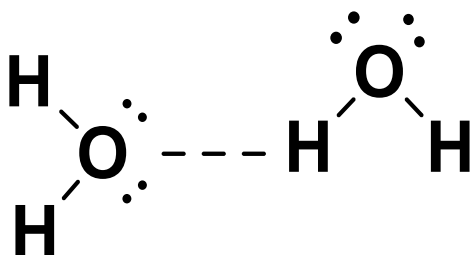
Compuesto	Porcentaje de catalizador	
	0.1 %	1%
	Rendimientos	
	6.04 %	9.26 %
	18.39 %	41.82 %
	8.76 %	30.68 %
	2.65 %	6.52 %
	1.90 %	22.78 %

Tabla 3. Porcentaje de conversión en la hidratación de benzonitrilo<sup>21</sup>.

## 2.5 Interacciones no covalentes

### 2.5.1 Puente de hidrógeno

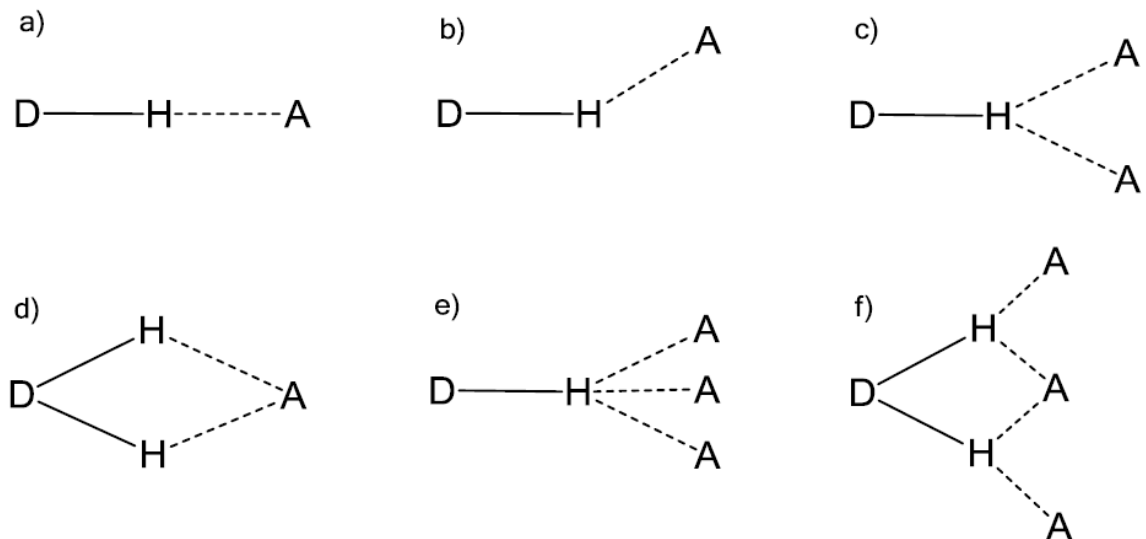
Es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo la cual es considerada más que un enlace intermolecular, un enlace covalente débil. Esta interacción se produce entre un átomo de hidrógeno de un enlace covalente polar (N-H, O-H, F-H) y un átomo con una electronegatividad considerable (O, N, F)<sup>10</sup> (Figura 7). La distancia entre dos moléculas que comparten un puente de hidrógeno es significativamente menor que la suma de los radios de Van der Waals. De forma macroscópica las interacciones se pueden notar por los grandes valores en puntos de ebullición y fusión que presentan estos compuestos como lo son NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF entre otros.



*Figura 7. Interacción por puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua.*

La fuerza de una interacción por puente de hidrógeno disminuye en general en el orden F-H > O-H > N-H, paralelamente a la disminución de la electronegatividad<sup>17</sup>, con intervalos de energía de enlace de 4 a 30 kJ/mol. Cabe mencionar que este tipo de enlaces son muy importantes en sistemas biológicos, en la estructura de doble hélice del ADN así como en la estructura secundaria de las proteínas<sup>22</sup>.

Las interacciones por puente de hidrógeno son capaces de mostrar diferentes geometrías, dividiéndose en 2 tipos; Interacciones primarias (Figura 8), en las cuales la interacción entre el grupo donador (D) y el aceptor (A) es directa e interacciones secundarias en las que las interacciones se presentan entre los grupos vecinos<sup>23</sup>.



*Figura 8. Tipos de geometrías de tipo primario que adopta la interacción por puente de hidrógeno: a) lineal, b) doblado, c) donante bifurcada, d) aceptor bifurcada, e) trifurcada, f) bifurcada tres centros.*

### 2.5.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$

Se describen como las interacciones que se dan entre anillos aromáticos a través de las nubes  $\pi$ , las cuales son regiones ricas en densidad electrónica alternando con regiones deficientes de esta (Figura 9). Esta interacción se divide principalmente en 3 tipos; interacción cara-cara (sándwich), Interacción cara-cara en desfase paralelo e interacciones borde-cara (forma T) (Figura 10). La energía promedio en una interacción  $\pi$ - $\pi$  es de 2 kJ/mol con distancias que generalmente varían entre 3.4 y 3.6 Å para las interacciones más fuertes.

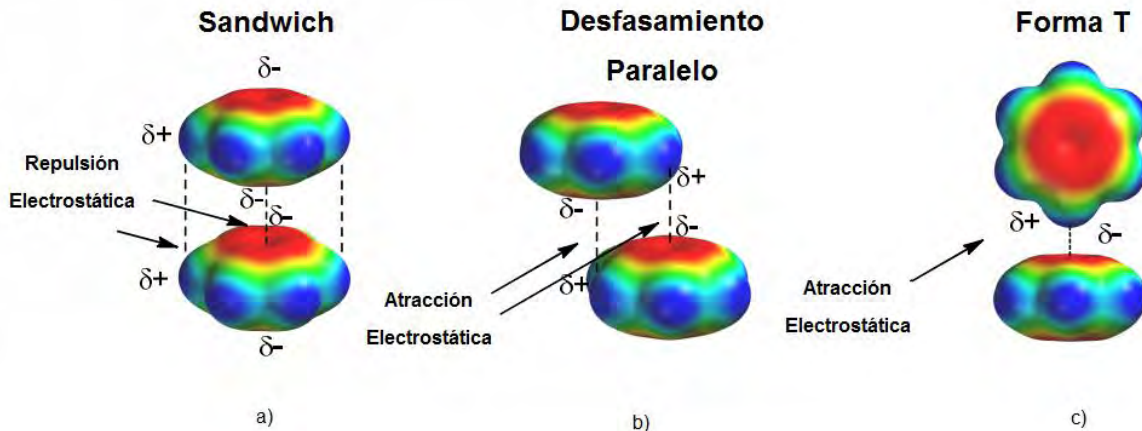


Figura 9. Interacciones más comunes  $\pi$ - $\pi$ : a) cara-cara (sándwich) b) cara-cara en desfase paralelo b) borde-cara (forma T)<sup>24</sup>.

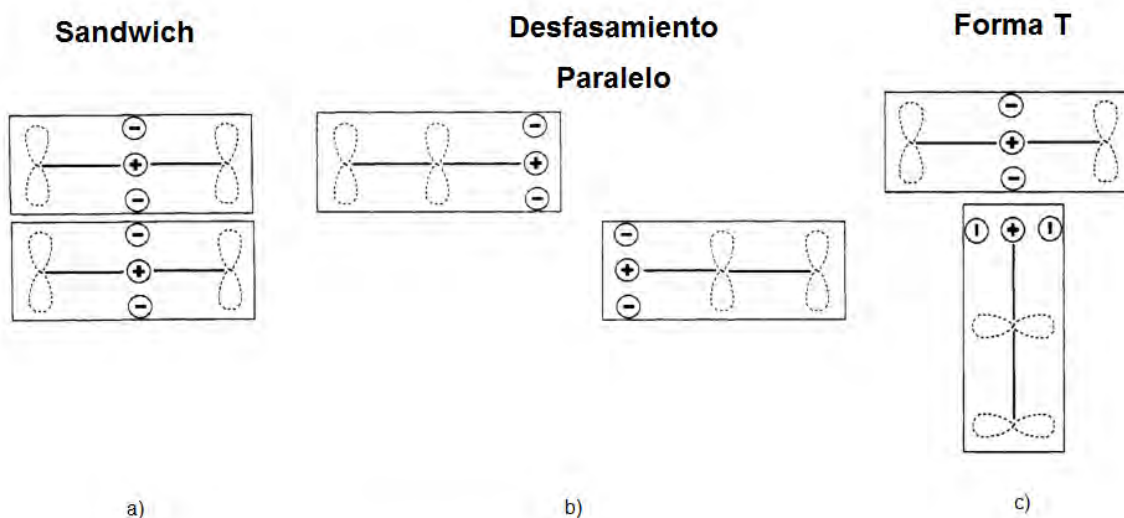


Figura 10. Interacciones más comunes  $\pi$ - $\pi$ <sup>24</sup>.

Las interacciones cara-cara (sándwich) son muy poco comunes; se sabe que generalmente exhiben cierto desfase con ángulos entre los centroides entre los 20° y con distancias de aproximadamente 3.8 Å. Se favorecen en los anillos aromáticos que están deficientes en densidad electrónica, esto es posible si los sustituyentes del anillo son grupos electroattractores o heteroátomos que al retirar densidad electrónica, disminuyen las repulsiones entre las nubes  $\pi$ . Por lo que la

tendencia de estabilidad en interacciones cara-cara son: deficiente-deficiente > rico-deficiente > rico-rico<sup>25</sup>.

### 2.5.3 Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de Van de Waals son fuerzas intermoleculares que nos permiten explicar algunas propiedades de la materia condensada. Estas interacciones surgen por las fluctuaciones de las nubes electrónicas inducidas por un campo magnético externo, el cual puede provenir de un dipolo o un dipolo instantáneo. Las fuerzas de Van der Waals contemplan las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión de London<sup>10</sup>.

#### 2.5.3.1 Fuerzas dipolo-dipolo

Son fuerzas de atracción entre moléculas polares, es decir, entre moléculas que poseen momentos dipolares (Figura 11). Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor será la fuerza. Un ejemplo de estas fuerzas es la interacción entre dos moléculas de HCl (Figura 12).

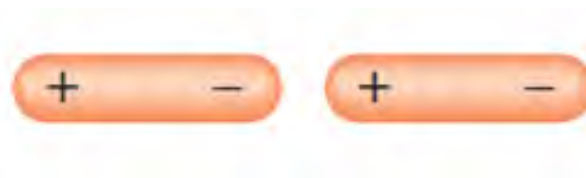


Figura 11. Fuerzas dipolo-dipolo<sup>10</sup>.

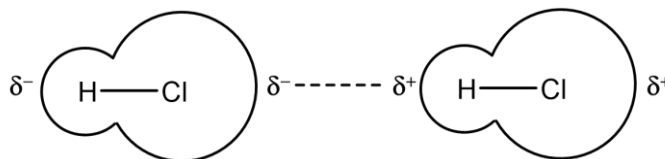


Figura 12. Interacción dipolo-dipolo entre dos moléculas de HCl.

### 2.5.3.2 Fuerzas dipolo-dipolo inducido

Estas fuerzas suceden por el acercamiento de una molécula polar a una no polar distorsionando su nube electrónica (Figura 13). Estas interacciones están en función de la fuerza del dipolo y la capacidad de polarizarse (polarizabilidad) de otra molécula o átomo. Un ejemplo de estas fuerzas es la interacción entre la molécula de HCl y un átomo de Ar (Figura 14).

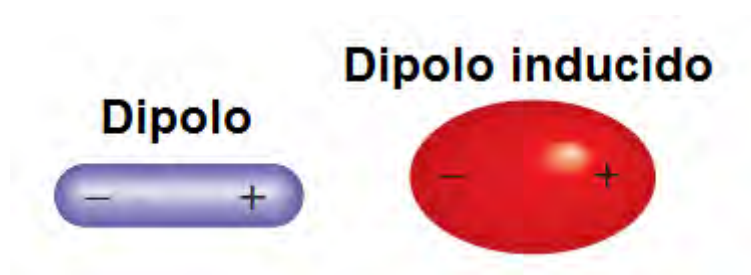


Figura 13. Fuerzas dipolo-dipolo inducido<sup>10</sup>.

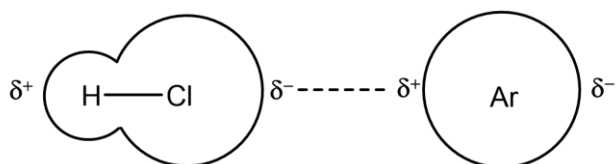


Figura 14. Interacción dipolo-dipolo inducido entre una molécula de HCl y un átomo de Ar.

### 2.5.3.3 Fuerzas de dispersión de London

Estas fuerzas suceden en sustancias que contienen átomos o moléculas no polares. Un dipolo instantáneo, el cual es producto del movimiento natural de los electrones alrededor del núcleo, induce la polarización de otra molécula vecina produciendo una atracción entre ellas (Figura 15). La interacción entre dos átomos de He es un ejemplo de este tipo de fuerzas (Figura 16).

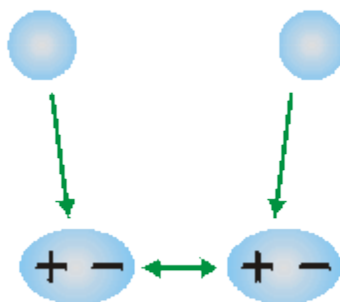


Figura 15. Fuerzas de dispersión

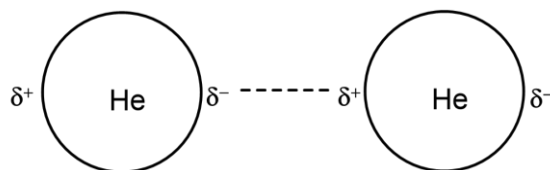


Figura 16. Interacción por fuerzas de dispersión de London entre dos átomos de helio.

## 2.6 Quelatos

Se definen como los compuestos de coordinación que están formados por un centro metálico y un ligante que se coordina a este a través de dos o más átomos, formando un anillo, a este ligante se le conoce como agente quelante<sup>10</sup>. Se sabe que los agentes quelantes, también llamados ligantes polidentados (se coordinan a través de dos o más átomos donadores), proporcionan una mayor estabilidad que los monodentados (se coordinan a través de un átomo donador). Como un ejemplo podemos mencionar a la etilendiamina coordinada a níquel, formando anillos de 5 miembros con 3 ligantes, formando  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2$  (Figura 17), que presenta una mayor estabilidad, en comparación de níquel coordinado a 6 moléculas de amoniaco,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (Figura 17).

La estabilidad de los quelatos se ve afectada directamente por el número de miembros que tiene el anillo, siendo los anillos de 5 y 6 miembros los más estables (Figura 18), y de estos dos, los complejos que forman quelatos de 5 miembros, son aún más estables.

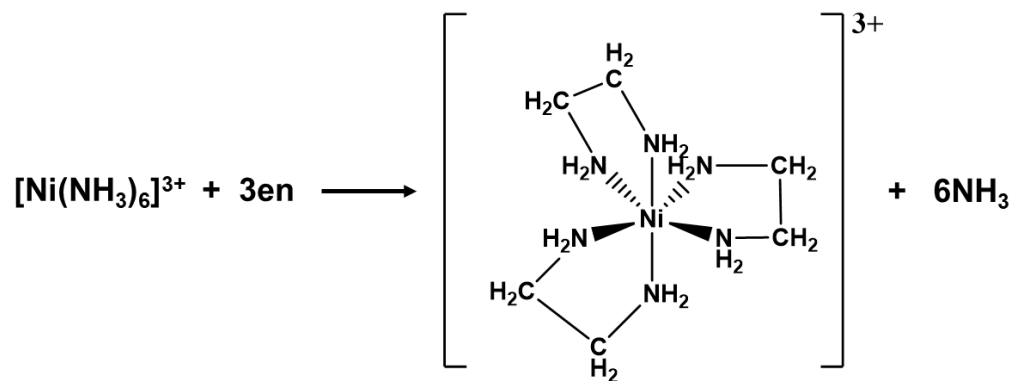


Figura 17. Reacción de formación de tris(etilendiamino)níquel(III).

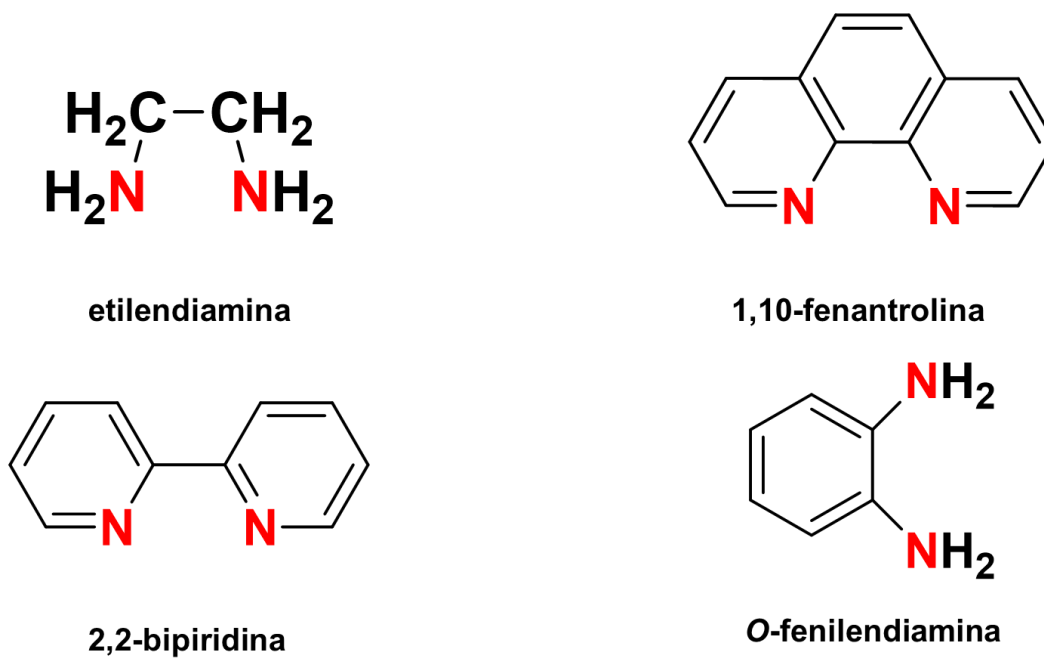


Figura 18. Ligantes que forman quelatos de 5 miembros.



## 2.7 Química supramolecular

Esta rama de la química está basada en procesos de ensamblaje molecular por medio de enlaces intermoleculares. El concepto fue introducido en 1978 por el premio Nobel Jean-Marie Lehn, y lo define como “la química de los enlaces intermoleculares”<sup>26</sup>.

El proceso de ensamblaje se da a través de un reconocimiento molecular, el cual puede definirse como la unión específica de una molécula dada (molécula huésped) a un receptor molecular (molécula anfitrión). Las moléculas que pueden reconocer a otras formas eficientes y selectivas se les denominan moléculas anfitrión, y aquellas moléculas que son reconocidas se les denominan moléculas huésped<sup>27</sup>.

Este proceso de ensamblaje es responsable de estructuras como la doble hélice de ADN, que se da por el reconocimiento de unidades púricas y pirimidínicas resultando una interacción por puente de hidrógeno<sup>28</sup> (Figura 19).

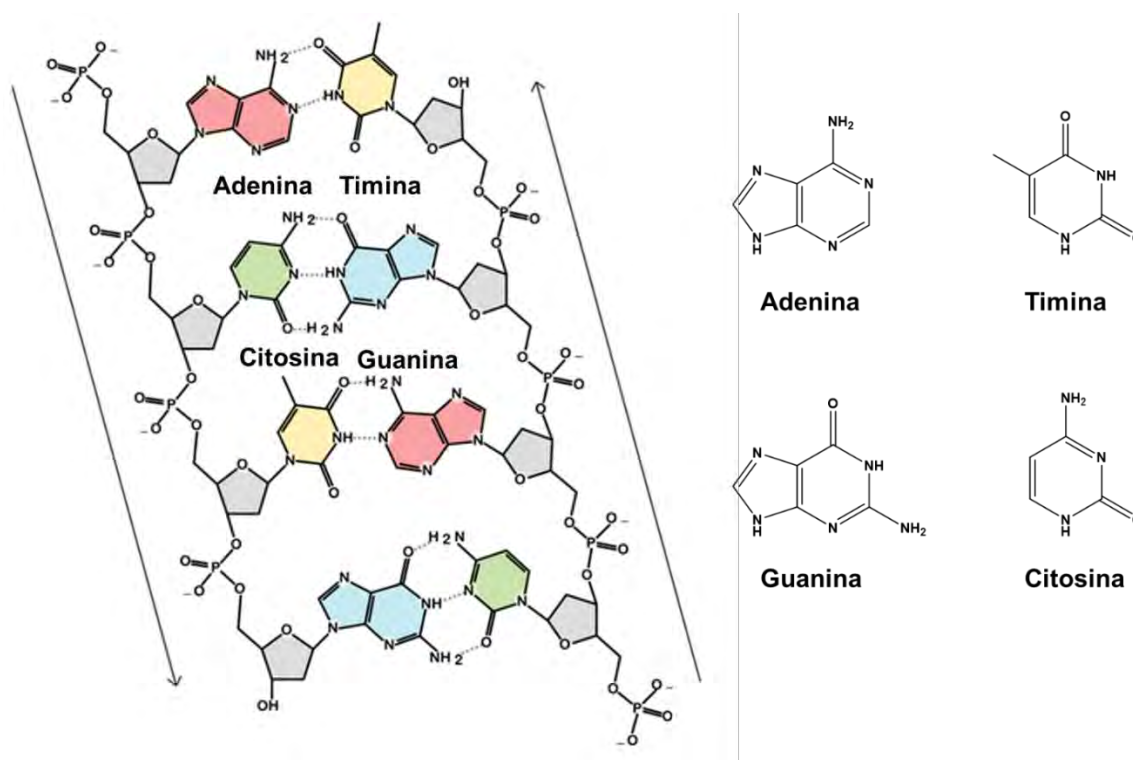
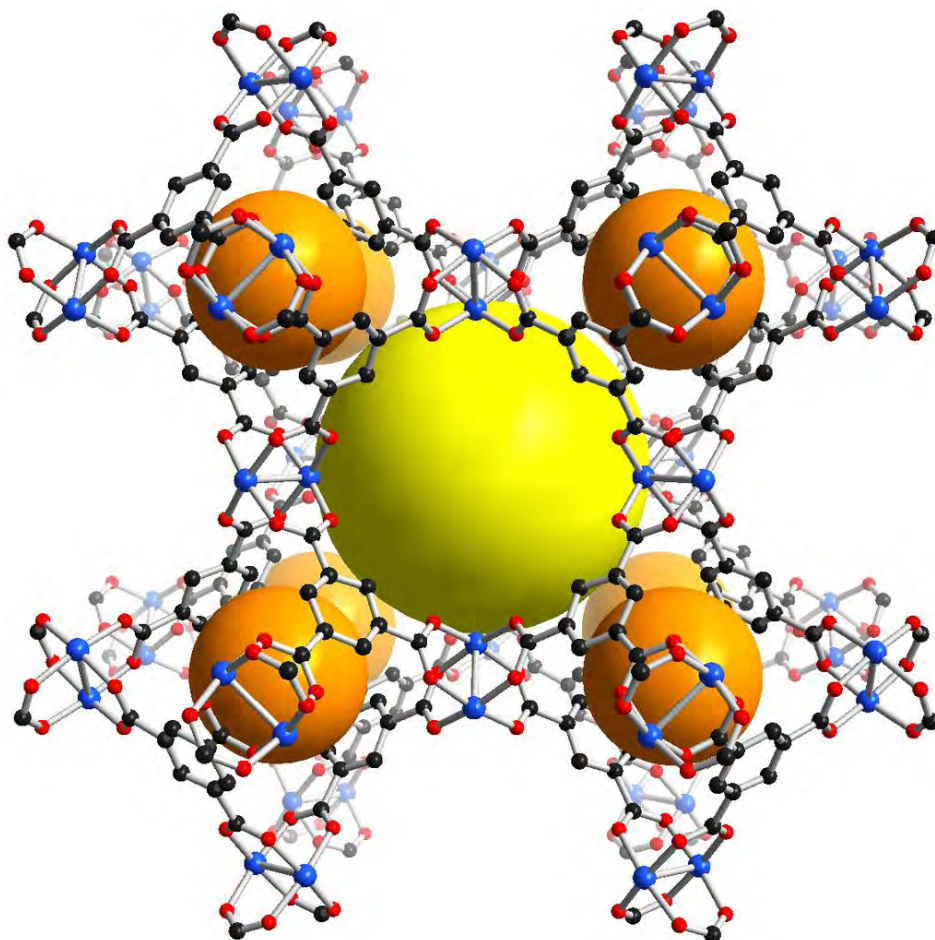


Figura 19. Estructura de ADN, donde se muestran las interacciones por puente de hidrógeno entre unidades púricas y pirimidínicas

Otros ejemplos serían las interacciones entre macrociclos tales como los éteres corona, ciclodextrinas entre otras, con especies más pequeñas como lo son los cationes sodio, potasio, litio y aminas protonadas.

La formación de MOFs (metal-organic frameworks), o bien redes metalo-orgánicas es otro ejemplo de lo que permite la química supramolecular, en estos compuestos un ligante actúa como un puente entre centros metálicos que se enlazan a más de un ligante (Figura 20). Estos compuestos tienen aplicaciones importantes en la fabricación de materiales con propiedades semiconductoras, luminiscentes y catalíticas<sup>29</sup>.



*Figura 20. MOF HKUST-1 con fórmula  $Cu_3(btc)_2 \cdot 3H_2O$  se ha utilizado como catalizador en procesos como la isomerización de  $\alpha$ -pineno y la ciclación de citronelal<sup>30</sup>.*

## 2.8 Efecto *trans* e influencia *trans*

El *efecto trans* se define como la capacidad que provoca un ligante a otro en posición *trans* para dejar la esfera de coordinación del metal (Figura 23). Los ligantes que tienen un fuerte efecto *trans* son aquellos que tienen un enlace  $\sigma$  fuerte con el metal como lo son:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{PR}_3$  entre otros (Figura 21). Como consecuencia de este fuerte enlace  $\sigma$  el enlace en posición *trans* se debilita. Este fenómeno de debilitamiento se le denomina *influencia trans*<sup>31</sup> (Figura 22).



Figura 21. Tendencia de aumento en el efecto *trans*<sup>32</sup>.

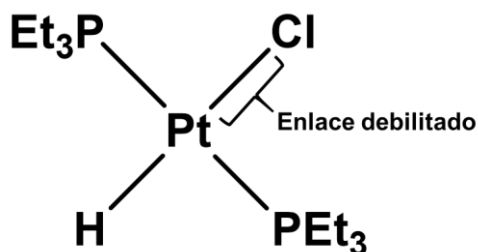


Figura 22. Influencia *trans* en compuesto de coordinación de platino.

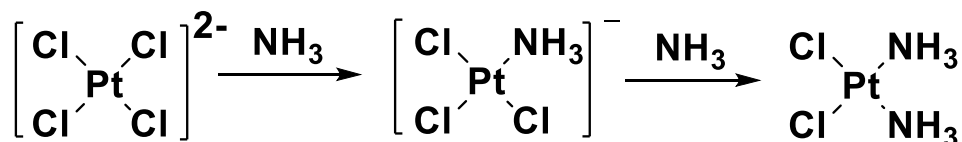


Figura 23. Efecto *trans* en reacciones sucesivas para la síntesis de *cis* platino.

### 3 Objetivos:

En este proyecto se plantea la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Pd(II) con ligantes donadores tipo P-N (iminofosfinas) y tiolatos fluorados, así como analizar las consecuencias de la geometría adoptada por el centro metálico en los arreglos supramoleculares en estado sólido.

#### 3.1 Objetivos particulares

Para lograr este objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar ligantes bidentados imino fosfina derivados de los aminoalcoholes 1-amino-2-propanol y 2-amino-1-etanol.
- Obtener los correspondientes compuestos de coordinación de paladio con los ligantes sintetizados.
- Caracterizar estos compuestos por las técnicas de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ), análisis elemental, espectrometría de masas y espectroscopia IR.
- Una vez obtenidos y caracterizados los compuestos de paladio, evaluar su reactividad frente a tiolatos fluorados a través de reacciones de metátesis con sales de plomo del tiolato correspondiente.
- Caracterizar los compuestos de paladio por las técnicas RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ), espectrometría de masas, espectroscopia IR, análisis elemental y difracción de rayos-X de monocristal.

## 4 Hipótesis

- Se formaran los compuestos de coordinación de Pd(II) con iminofosfinas y tiolatos fluorados.
- Los compuestos sintetizados estabilizaran su estructura cristalina a través de puentes de hidrógeno.
- Los compuestos sintetizados en estado sólido adoptaran geometrías cuadrado planas a causa del centro metálico Pd(II).

## 5 Descripción de las síntesis

### 5.1 Síntesis de iminofosfinas

Se disuelve el aminoalcohol correspondiente en metanol, posteriormente se agrega el 2-(difenilfosfino)benzaldehído en relación molar 1:1. Esta reacción se deja a reflujo durante 2 horas (Figura 24).

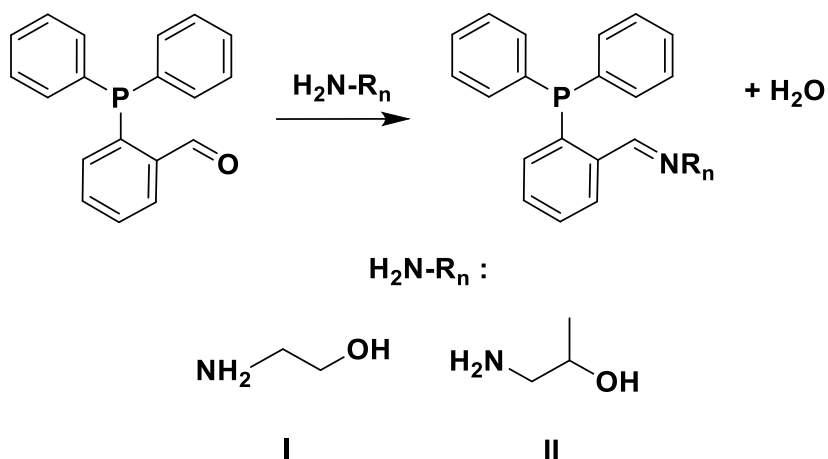


Figura 24. Reacción de formación de iminofosfinas.

## 5.2 Síntesis de compuestos de coordinación de Pd(II)

Al producto se le evapora el disolvente, obteniéndose un aceite el cual se redissuelve en THF; a esta disolución se le agrega directamente  $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  en relación molar 1:1. La reacción se deja a reflujo durante 24 horas (Figura 25).

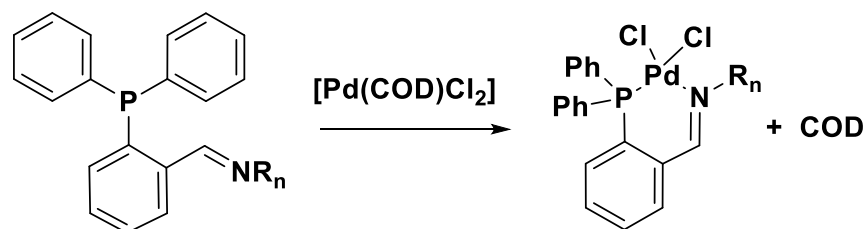


Figura 25. Reacción de formación de compuestos de coordinación de Pd(II).

## 5.3 Síntesis de compuestos de coordinación Pd(II) con tiolatos fluorados

### Síntesis de IF4:

El compuesto de coordinación de paladio correspondiente se pone en acetona, formándose una suspensión, mientras que por separado se disuelve el  $[\text{Pb}(\text{SR}_{\text{F}_4})_2]$  en acetona en un vial. Esta disolución se agrega en una relación molar 1:1 gota a gota a la suspensión que contiene el compuesto de coordinación. Esta reacción se deja durante 48 horas.

La serie de compuestos **IF4**, **IF5**, **IIF4**, **IIF5** se obtuvieron bajo la misma metodología (Figura 26).

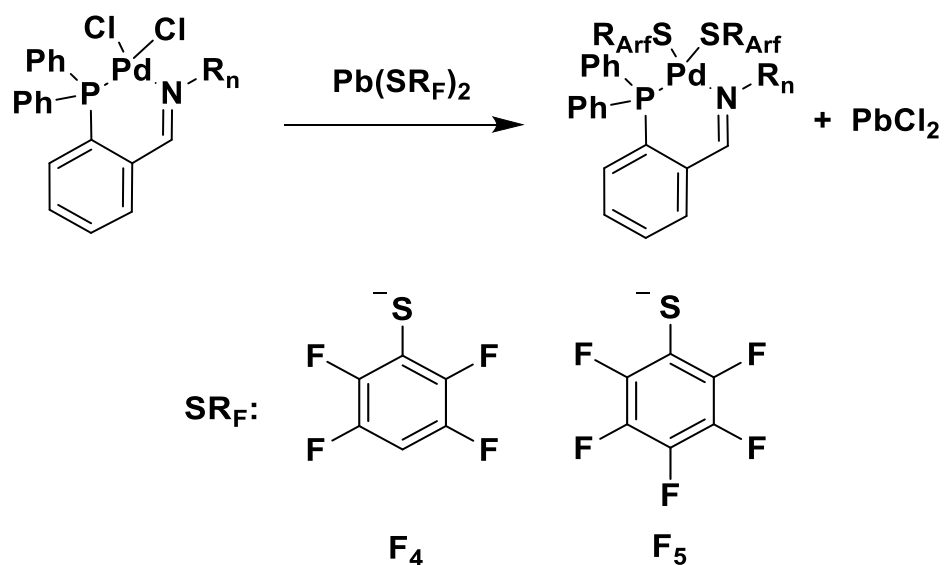


Figura 26. Reacción de formación de compuestos de coordinación de Pd(II) con iminofosfinas.

## 6 Sección experimental

### 6.1 Reactivos

**2-(difenilfosfino)benzaldehído 97 %:** adquirido de Aldrich Chem Co.

**1-amino-2-propanol 93%:** adquirido de Aldrich Chem Co.

**2-amino-1-etanol 99%:** adquirido de Aldrich Chem Co.

**[Pd(COD)Cl<sub>2</sub>]** : Sintetizado previamente en el laboratorio.

**[Pb(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>]** : Sintetizados previamente en el laboratorio.

### 6.2 Disolventes

**THF:** adquirido de Aldrich Chem Co.

**Acetona:** adquirido de Aldrich Chem Co.

**Metanol:** adquirido de Aldrich Chem Co.

**DMSO-d<sub>6</sub>:** adquirido de Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

**CDCl<sub>3</sub>:** adquirido de Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

### 6.3 Instrumentación

**Resonancia magnética nuclear 300 MHz:** Bruker Advance a 300 MHz

**Resonancia magnética nuclear 500 MHz:** Bruker Advance III HD 500 MHz

**Espectrometría de Masas:** Espectrómetro de masas Bruker DALTONICS Esquire 6000.

**Difracción de Rayos-X:** Difractómetro de rayos-X Bruker SMART APEX; equipado con un detector bidimensional CCD y un dispositivo a baja temperatura.

**Punto de Fusión:** Medidor digital de punto de fusión, Electrothermal 9000.

**Análisis elemental:** Analizador elemental Thermo Scientific Flash 2000.

## 7 Análisis de resultados y discusión

En el siguiente capítulo se muestran los resultados, así como su correspondiente discusión, obtenidos por las técnicas de caracterización: espectrometría de masas, espectroscopia IR, análisis elemental y difracción de rayos-X de monocristal.

El orden en el cual se mostrarán los resultados y las discusiones es el siguiente:

- Ligantes
- Compuestos de coordinación de Pd(II)
- Compuestos de coordinación de Pd(II) con tiolatos fluorados.



# Ligantes

## 7.1.1 Resonancia Magnética Nuclear

### RMN $^1\text{H}$ IL

Al observar este espectro (Figura 27) se pueden localizar las siguientes señales: Imina  $\text{H}_1$  en 8.81 ppm, las señales de los protones de la zona alifática ( $-\text{CH}_2-$ ) del compuesto en 4.48 ppm para  $\text{H}_2$  y 3.46 ppm para  $\text{H}_3$ ; para los grupos aromáticos se puede observar sus señales entre 8.00 ppm y 6.8 ppm, observándose un mayor desplazamiento de  $\text{H}_a$  hacia campo bajo con respecto a los demás protones y principalmente a  $\text{H}_d$ ; esto en gran medida es debido a los efectos de resonancia que sufren estos protones a causa del fósforo y la imina, dejando a  $\text{H}_a$  con menor densidad electrónica y a su vez a  $\text{H}_b$  con mayor densidad electrónica con respecto a los demás protones.

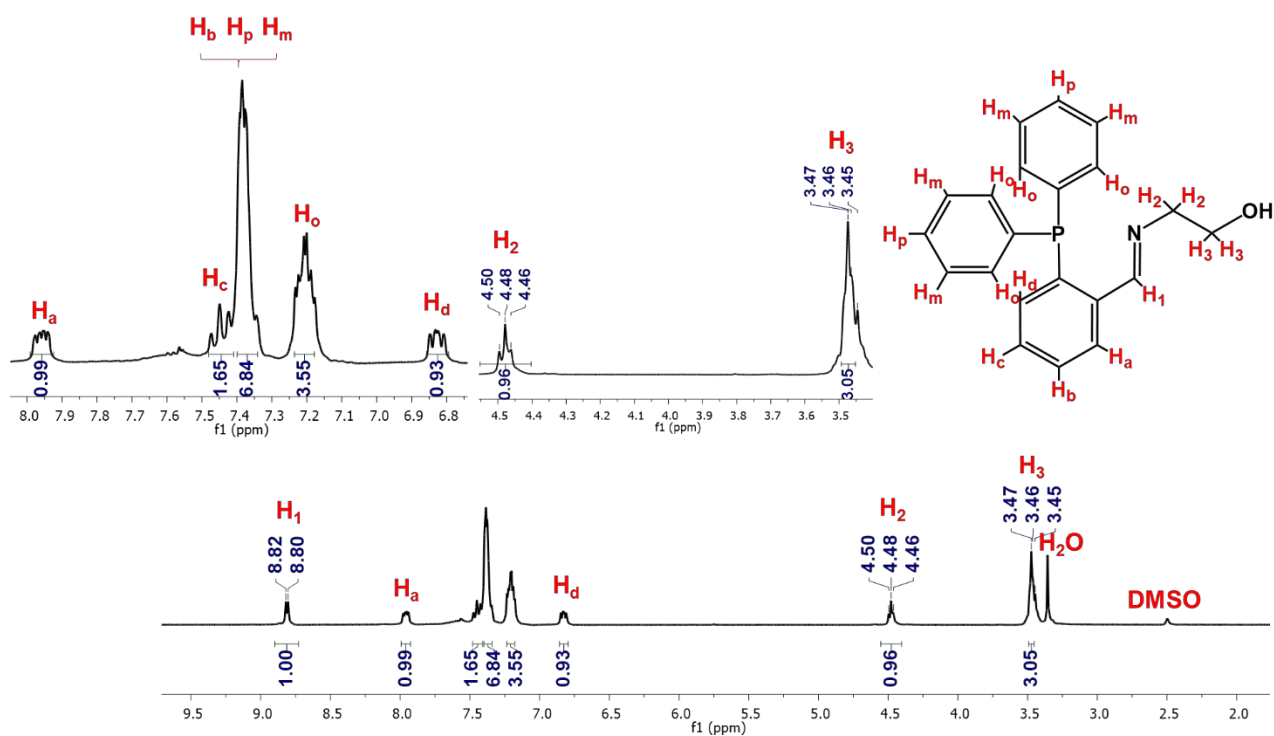


Figura 27. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **IL** en  $\text{DMSO-d}_6$  a 300 MHz y t.a.

## RMN <sup>31</sup>P IL

En este espectro (Figura 28) se puede observar el singulete en -14.18 ppm correspondiente al fósforo de la iminofosfina. La señal observada en -13.59 ppm corresponde al precursor 2-(difenilfosfino)benzaldehído mientras que la señal en -54.13 ppm corresponde a una impureza de la materia prima posiblemente la fosfina secundaria 2-(fenilfosfino)benzaldehído.

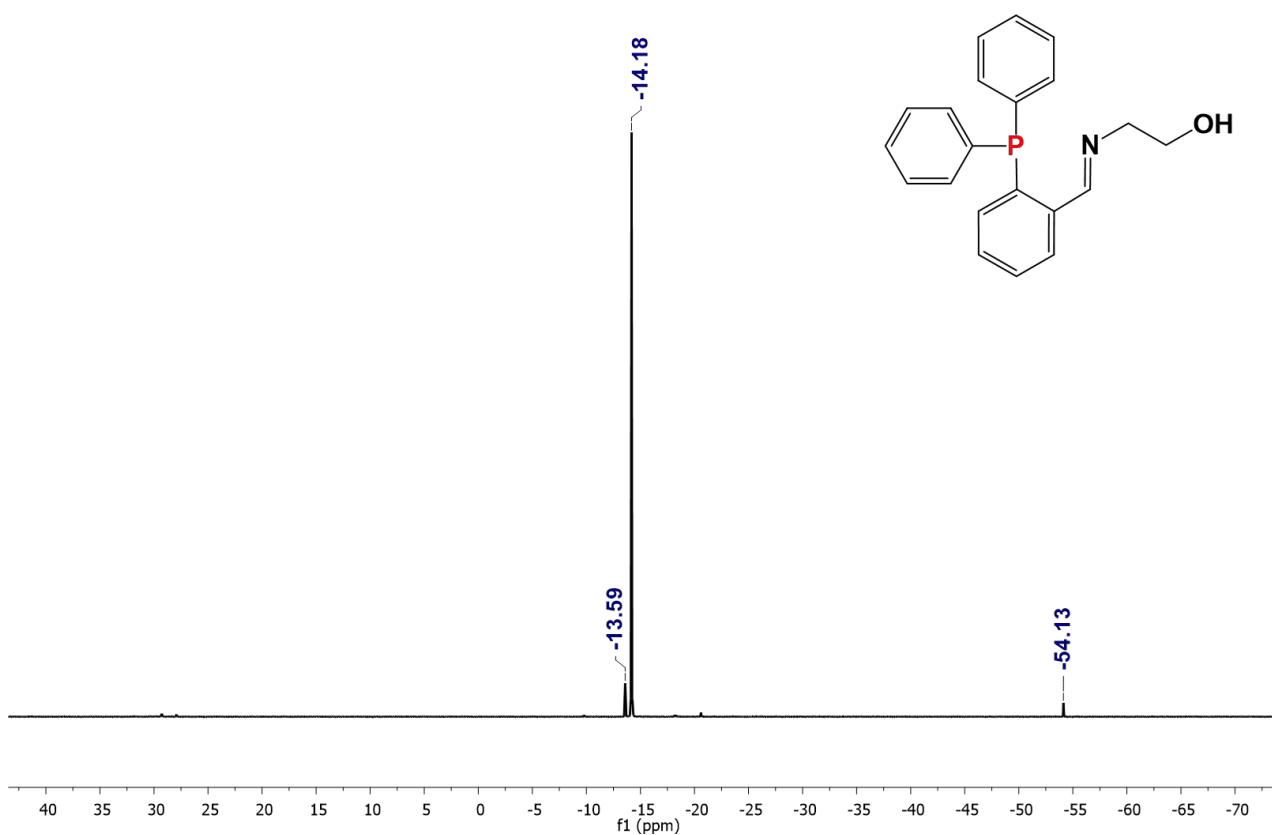


Figura 28. Espectro RMN <sup>31</sup>P del compuesto **IL** en DMSO-d<sub>6</sub> a 121 MHz y t.a.

## RMN <sup>1</sup>H III

En este espectro (Figura 29) se pueden observar las señales correspondientes a los protones: imina en 8.76 ppm, a H<sub>3</sub> en 3.68 ppm y a los protones del metilo de la parte alifática del compuesto en 0.89 ppm. Los dos protones H<sub>2</sub> son diastereotópicos, lo cual significa que no son equivalentes entre sí, por ello se observan dos señales diferentes para protones en el mismo carbono en 3.42 ppm y 3.29 ppm. Con respecto a los grupos aromáticos se observan un mayor desplazamiento químico hacia campo bajo de H<sub>a</sub>, esto es a causa de los efectos inductivos, ya que el fósforo de la fosfina actúa como un grupo electrodonador, a su vez la imina es un grupo electroattractor. Esto explica el desplazamiento hacia campo bajo de H<sub>a</sub>, ya que por lo antes mencionado recibe menor densidad electrónica, también explica el hecho de que H<sub>d</sub> tenga un desplazamiento mayor hacia campo alto, ya que se ve favorecido con una mayor densidad electrónica por estos efectos. Las señales de los dos anillos aromáticos restantes en la fosfina son equivalentes y de desplazamientos muy similares con los protones H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, por ello las señales H<sub>b</sub>, H<sub>p</sub>, H<sub>m</sub>. se traslapan y las señales H<sub>c</sub> y H<sub>d</sub> están muy cercanas a éstas.

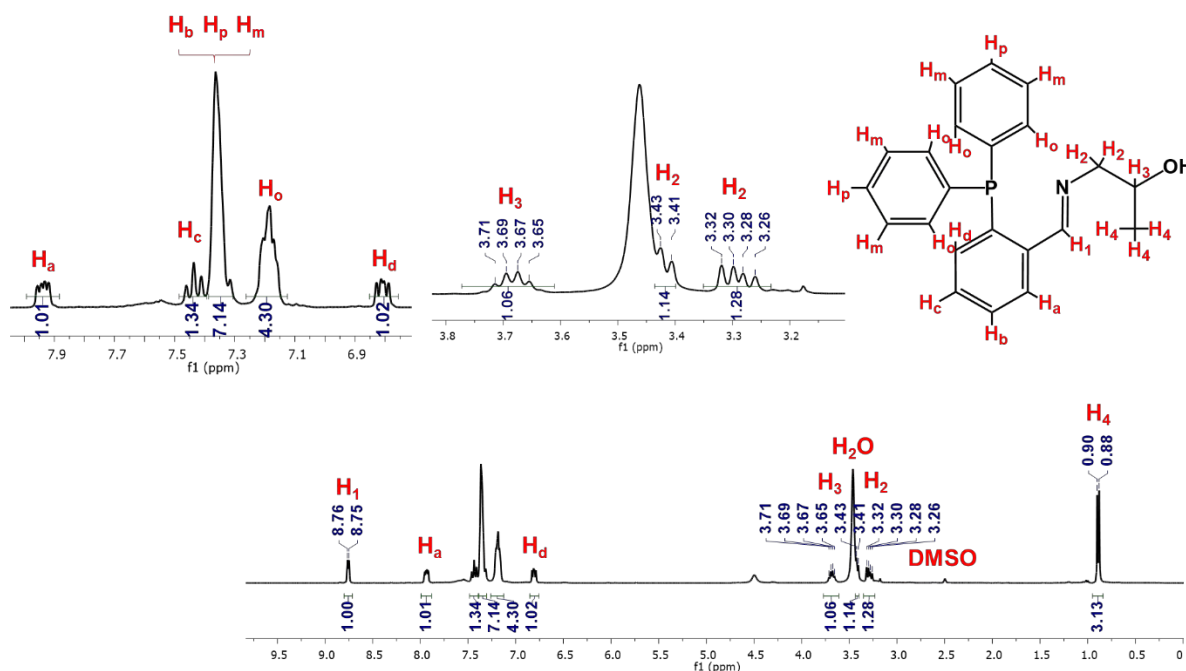


Figura 29. Espectro RMN <sup>1</sup>H del compuesto III en DMSO-d<sub>6</sub> a 300 MHz y t.a.

## RMN <sup>31</sup>P IIL

En este espectro (Figura 30) se puede observar la señal de singulete con mayor abundancia (-14.74 ppm), la cual corresponde al fósforo de la iminofosfina. La señal observada en -9.78 corresponde al oxido de 2-(dinefilfosfino)benzaldehído .

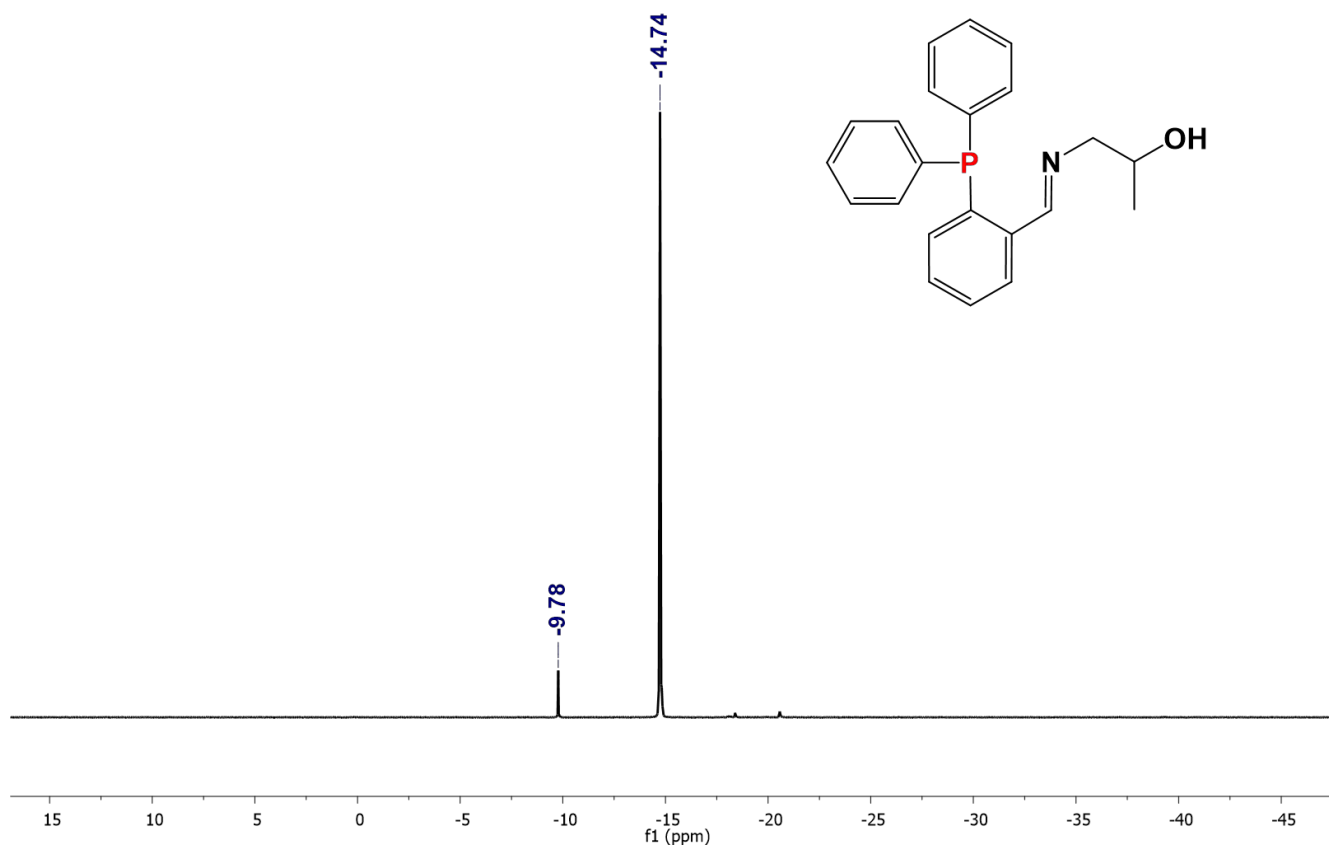


Figura 30. Espectro RMN <sup>31</sup>P del compuesto **IIL** en DMSO-d<sub>6</sub> a 121 MHz y t.a.

# **Compuestos de coordinación de Pd(II)**

## 7.2.1 Compuesto IC

### 7.2.1.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup> IC

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup> (Figura 31) se puede observar el pico en  $m/z = 476$  con una abundancia de 45% correspondiente al fragmento del compuesto IC, debido a la pérdida de un átomo de cloro.

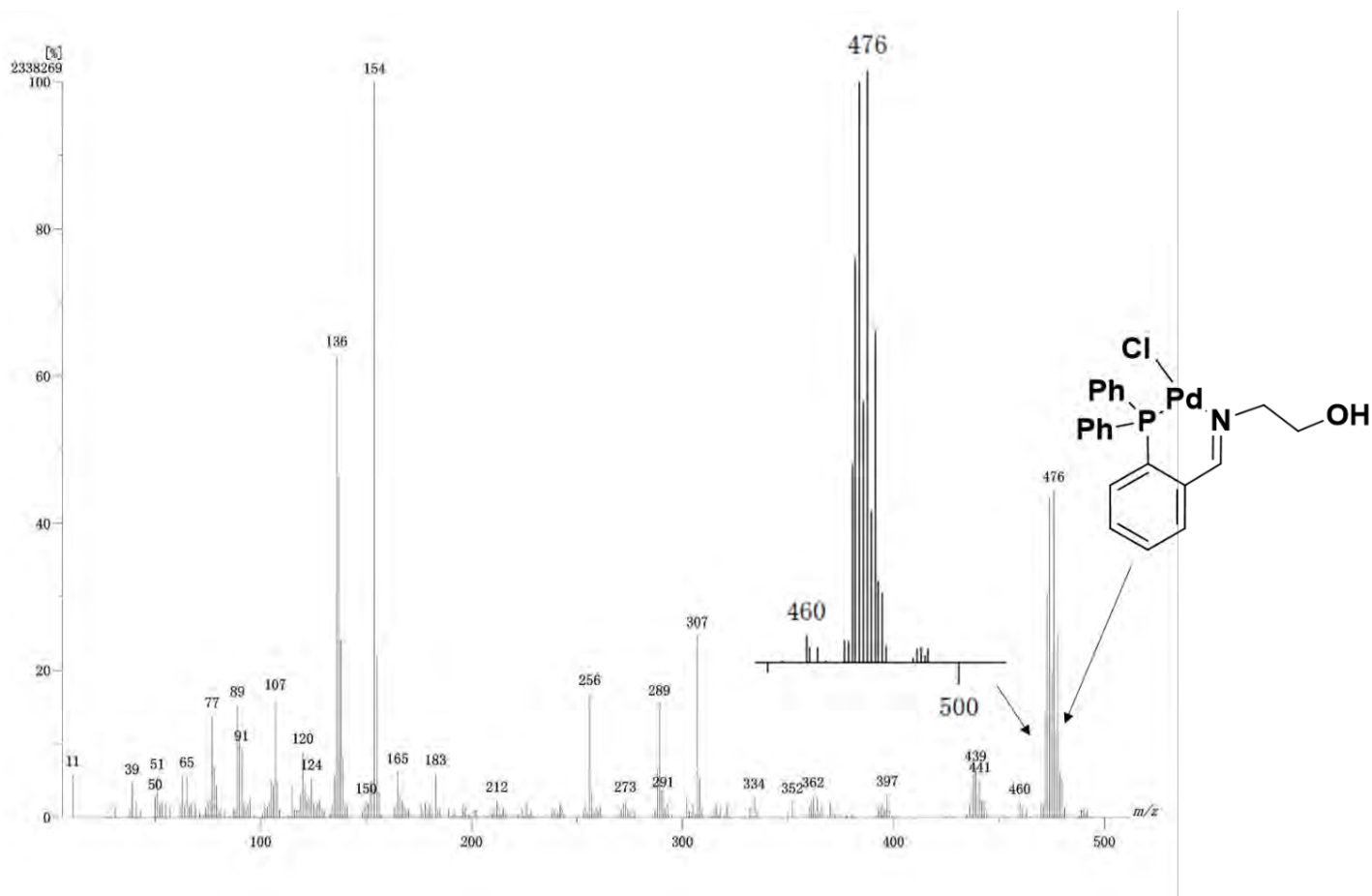


Figura 31. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de IC.

### 7.2.1.3 Espectroscopia infrarroja IC

En el espectro de infrarrojo (Figura 32) se observan señales correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales (Tabla 4) presentes en el compuesto para los enlaces C-C, C=C, C-N, C-OH las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	3300-3500 (Estiramiento)
C-H aromático	2900-3100 (Estiramiento)
C-C	1580-1650 (Torsión)
C-N	1435 (Estiramiento)

Tabla 4. Bandas de infrarrojo características para IC.

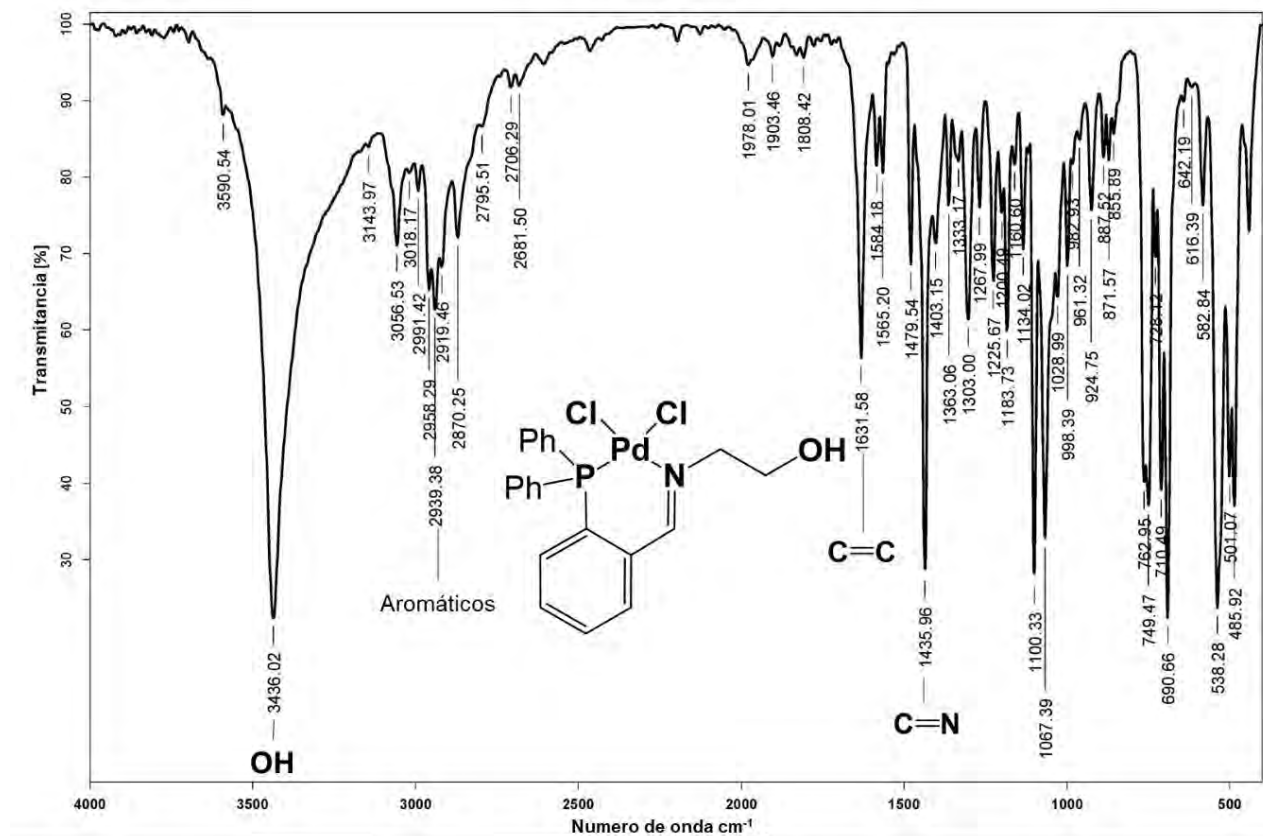


Figura 32. Espectro IR de IC.



### 7.2.1.2 Análisis elemental IC

Se puede observar que los resultados experimentales de análisis elemental (Tabla 5) son muy similares a los teóricos.

<b>IC</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Teórico</b>	49.39%	4.35%	2.74%
<b>Experimental</b>	49.23%	4.39%	2.70%

*Tabla 5. Análisis elemental teórico y experimental de IC.*

## 7.2.1.4 Resonancia Magnética Nuclear

### RMN $^1\text{H}$ IC

En este espectro (Figura 33) podemos observar la señal correspondiente para el protón de la imina  $\text{H}_1$  en 8.59 ppm, los dos protones de la zona alifática del compuesto,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_3$ , en 4.33 ppm y 3.55 ppm respectivamente. En cuanto a los grupos aromáticos podemos observar las señal del protón  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$  con un mayor desplazamiento hacia campo bajo a comparación de  $\text{H}_d$ . Los protones de los otros dos grupos fenilo son equivalentes entre sí, los cuales se pueden identificar entre 7.7 ppm y 7.4 ppm.

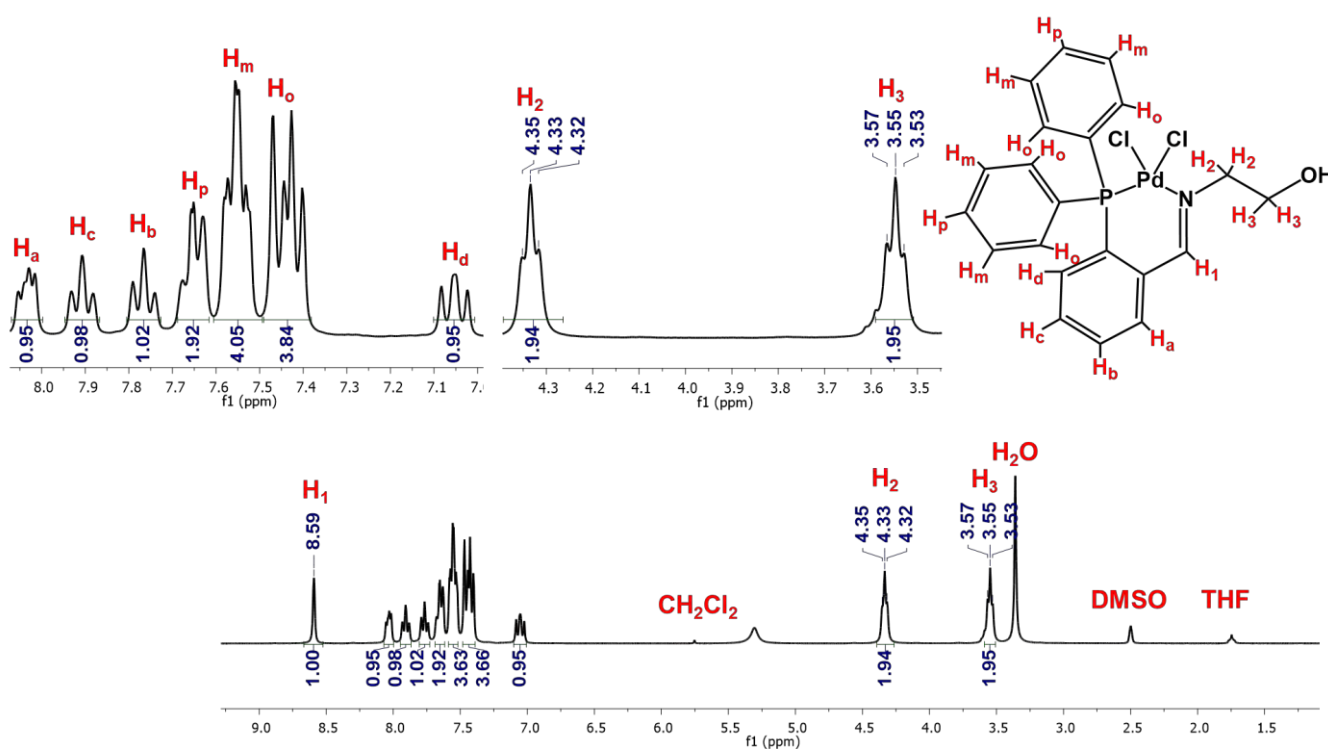


Figura 33. Espectro  $^1\text{H}$  del compuesto IC en  $\text{DMSO-d}_6$  a 300 MHz y t.a.

## RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ IC

En el siguiente espectro (Figura 34) se puede observar el singulete con un desplazamiento de 32.06 ppm, esto se debe a que el núcleo de fósforo al coordinarse con Pd(II) cede densidad electrónica provocando que esté más desprotegido y sea más susceptible al campo magnético inducido.

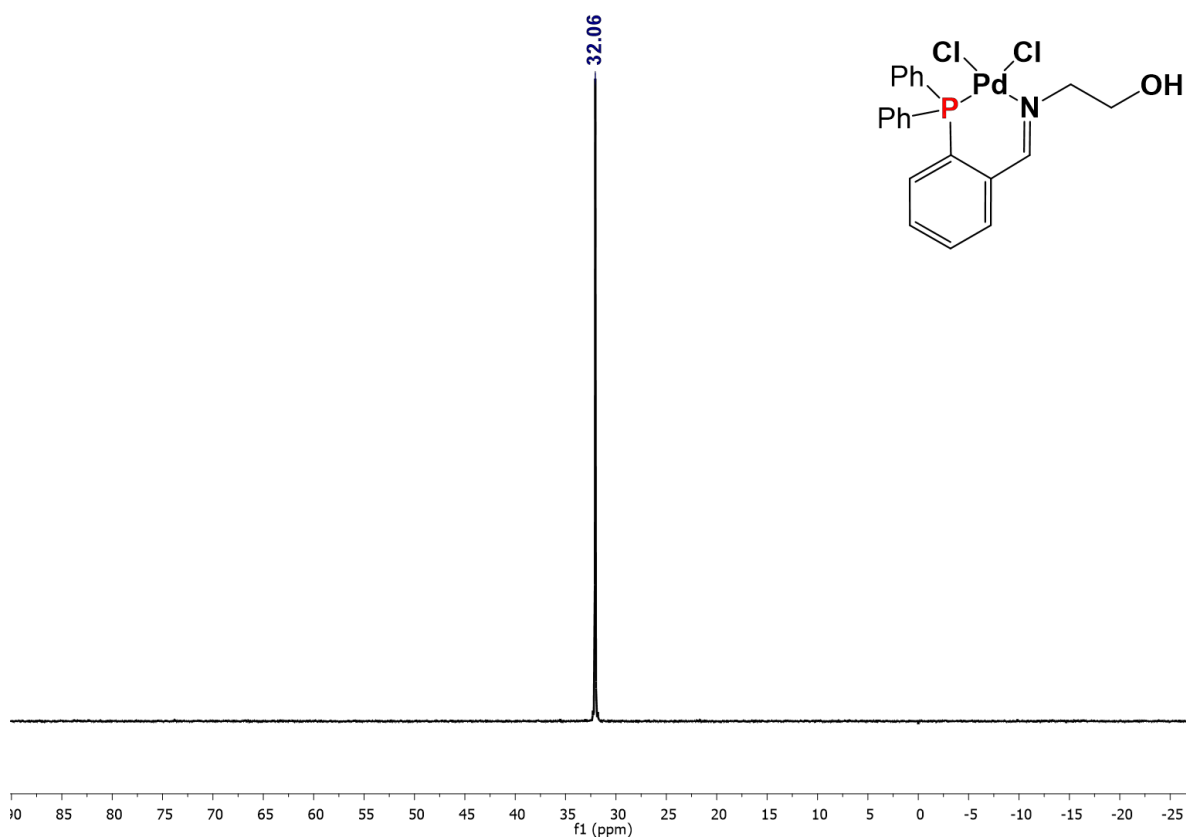


Figura 34. Espectro  $^{31}\text{P}$  del compuesto IC en DMSO- $d_6$  a 121 MHz y t.a.

## 7.2.2 Compuesto IIC

### 7.2.2.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup> IIC

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup>, (Figura 35) se puede observar el pico en  $m/z = 490$  con una abundancia de 10% correspondiente al fragmento de **IIC** sin un átomo de cloro.

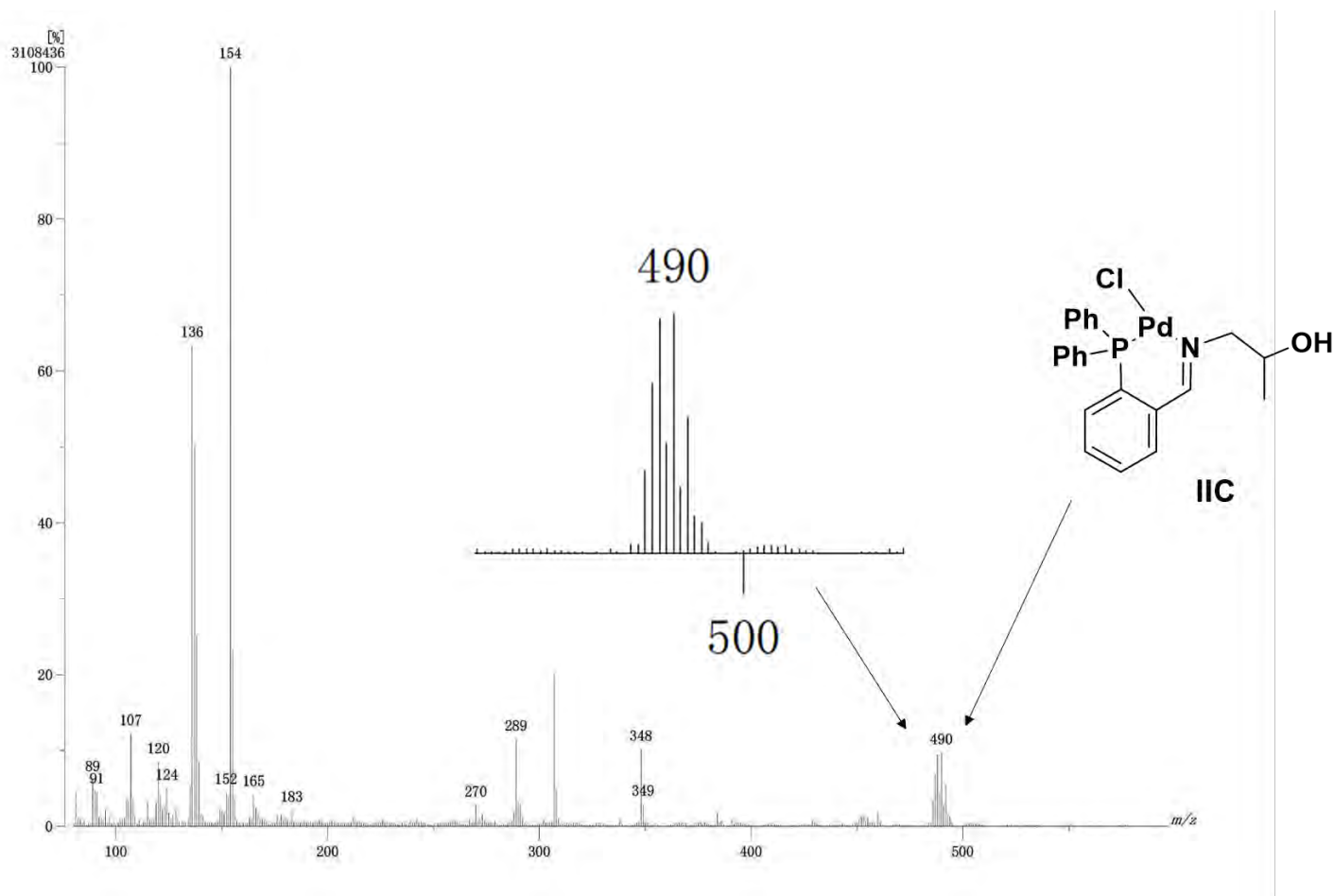


Figura 35. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **IIC**.

### 7.2.2.3 Espectroscopia infrarroja IIC

En el espectro de infrarrojo (Figura 36) se observan las señales correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales (Tabla 6) presentes en el compuesto para los enlaces C-C, C=C, C-N, C-OH, las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	3408.16 (Estiramiento)
C-H aromático	2863.49-3053.16 (Estiramiento)
C-C	1630.14 (Torsión)
C-N	1434.31 (Estiramiento)

Tabla 6. Bandas de infrarrojo características para IIC.

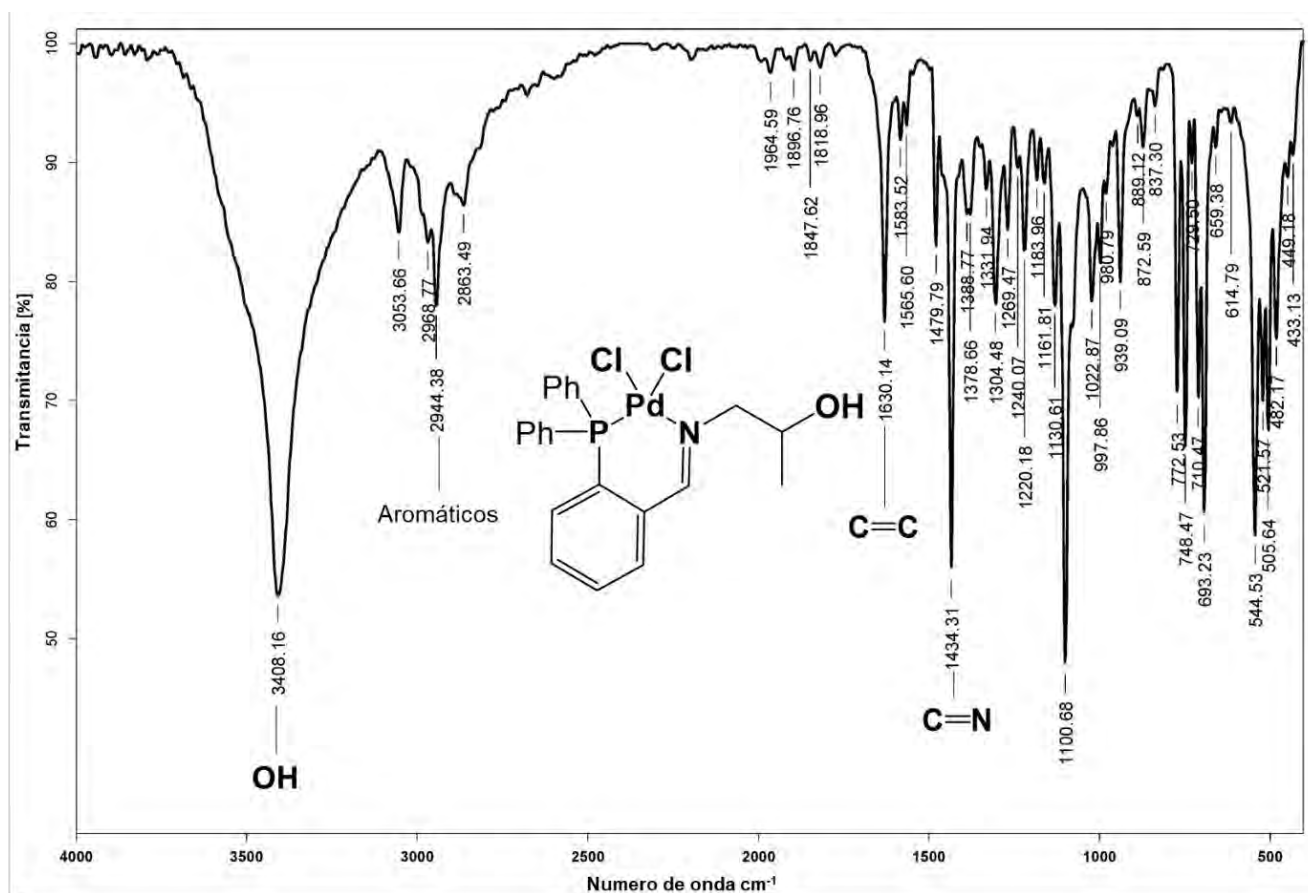


Figura 36. Espectro IR de IIC.

### 7.2.2.2 Análisis elemental IIC

Se puede observar que los resultados del análisis elemental (Tabla 7) son congruentes con los datos obtenidos teóricamente.

<b>IIC</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Teórico</b>	50.36%	4.32%	2.67%
<b>Experimental</b>	50.15%	4.31%	2.74%

*Tabla 7. Análisis elemental teórico y experimental de IIC.*

## 7.2.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

### RMN $^1\text{H}$ IIC

En este espectro (Figura 37) podemos observar la señal correspondiente al protón de la imina  $\text{H}_1$  en 8.68 ppm, para los protones del metilo en la zona alifática  $\text{H}_4$  en 0.91 ppm. Los dos protones de la zona alifática del compuesto  $\text{H}_2$  son diastereotópicos lo cual significa que no son equivalentes entre sí, esa es la razón por la cual encontramos dos señales doblete: una en 4.35 ppm y otra traslapada con  $\text{H}_3$  en 4.09 ppm. Para  $\text{H}_3$  se puede observar el multiplete traslapado con un protón diastereotópico  $\text{H}_2$  en 4.15 ppm. En cuanto a los grupos aromáticos podemos observar las señales de los protones  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$  con un mayor desplazamiento hacia campo bajo, ya que estos núcleos se encuentran menos protegidos. Mientras que la señal correspondiente a  $\text{H}_d$  se puede observar a mayor desplazamiento hacia campo alto comparado con los demás protones de los grupos fenilo, los cuales son equivalentes entre sí, estos se pueden identificar entre 7.7 ppm y 7.4 ppm.

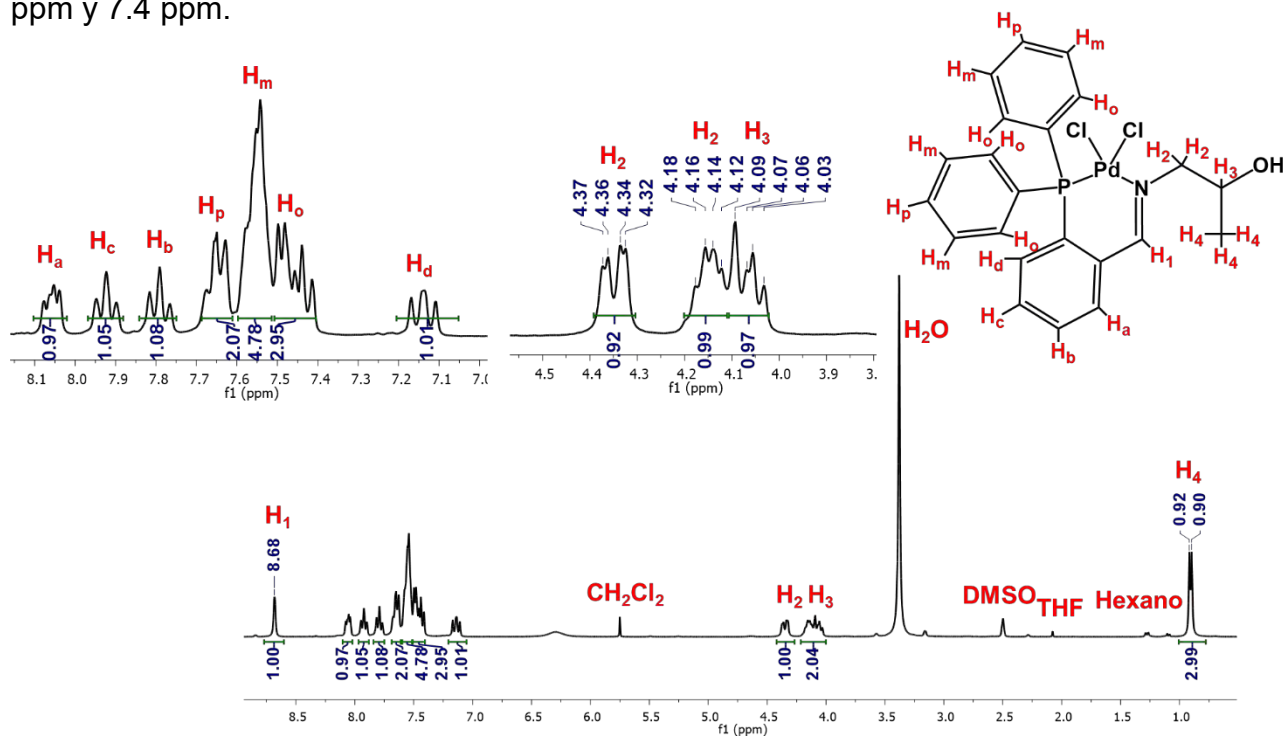


Figura 37. Espectro  $^1\text{H}$  del compuesto IIC en  $\text{DMSO-d}_6$  a 300 MHz y t.a.

## RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ IIC

En este espectro (Figura 38) se observa el singulete desplazado a campo bajo en 32.58 ppm correspondiente al fósforo de la iminofosfina coordinada a Pd(II). También se puede observar una impureza en 36.68 ppm la cual corresponde al oxido de 2-(difenilfosfino)benzaldehído coordinado a Pd(II).

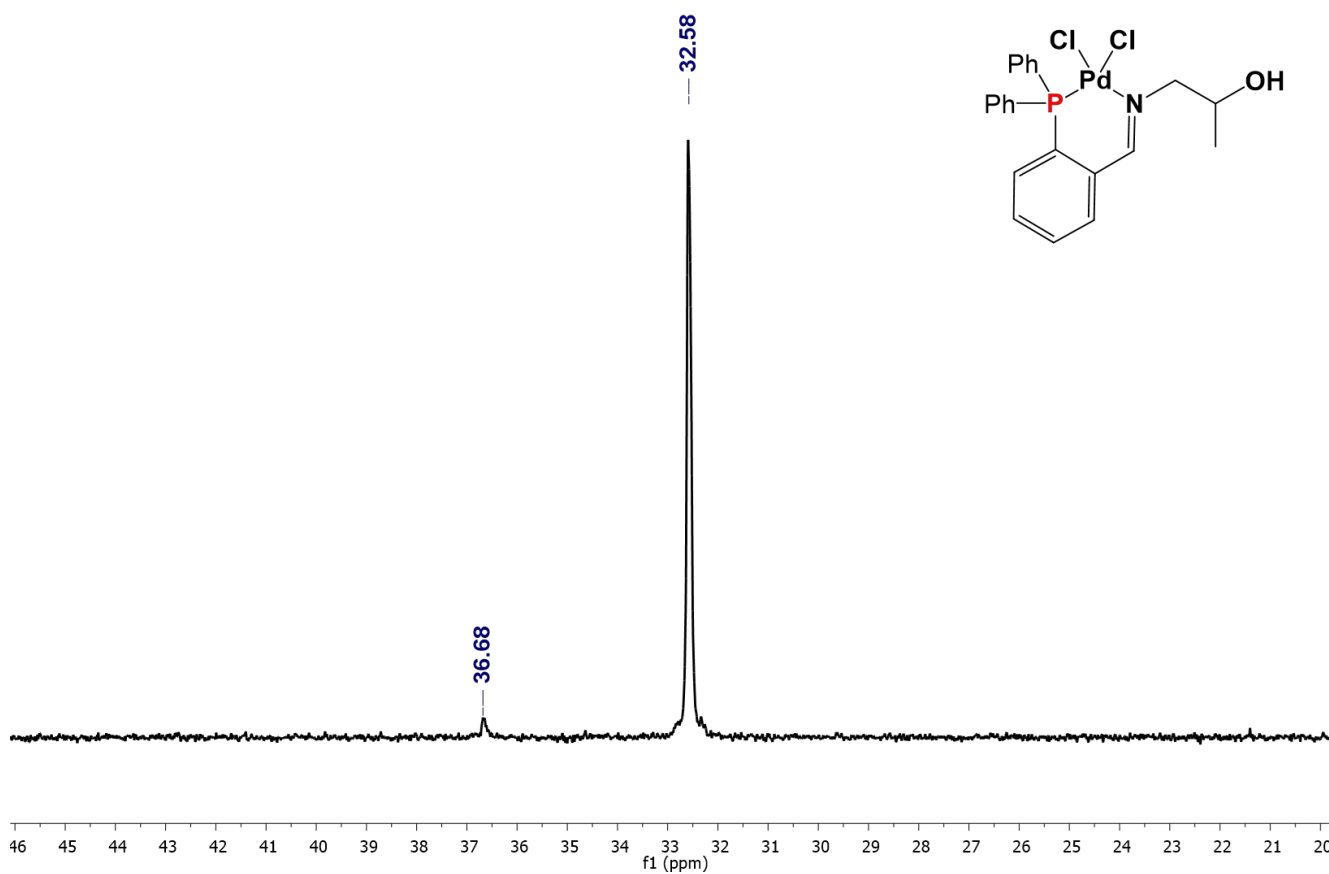


Figura 38. Espectro  $^{31}\text{P}$  del compuesto IIC en DMSO- $d_6$  a 121 MHz y t.a.



# **Compuestos de coordinación Pd(II) con tiolatos fluorados**

### 7.3.1 Compuesto IF4

#### 7.3.1.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup>

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup>, (Figura 39) se puede observar el pico en  $m/z = 620$  con una abundancia del 20%, correspondiente al fragmento IF4 sin un tiolato fluorado.

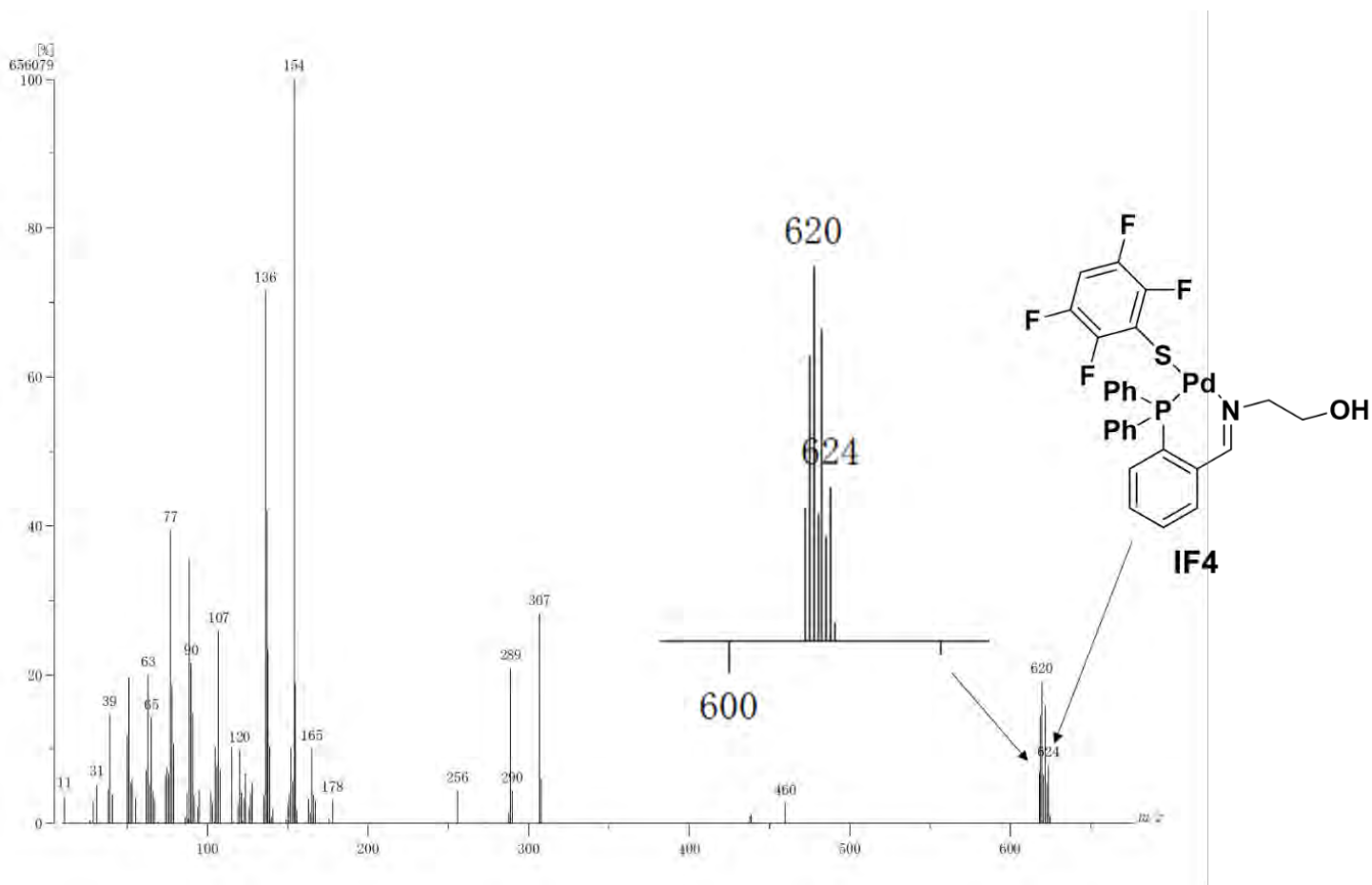


Figura 39. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de IF4.

### 7.3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

#### RMN $^1\text{H}$ IF4

En este espectro (Figura 40) se puede observar el singulete característico correspondiente al protón de la imina  $\text{H}_1$  en 8.55 ppm. Las señales localizadas en 4.04 ppm y 3.57 ppm respectivamente corresponden, a los protones alifáticos enlazados directamente al nitrógeno de la imina. Con respecto a los protones de los grupos aromáticos, sus señales se encuentran ubicadas entre 8.00 ppm y 7.00 ppm, podemos observar un mayor desplazamiento hacia campo bajo de las señales de los protones  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$  con respecto a  $\text{H}_d$ . Los protones de los otros dos grupos fenilo son equivalentes entre si y se encuentra entre 7.7 ppm y 7.4 ppm. Mientras que las señales en 7.28 ppm y 7.05 ppm corresponden a los protones del tiolato fluorado.

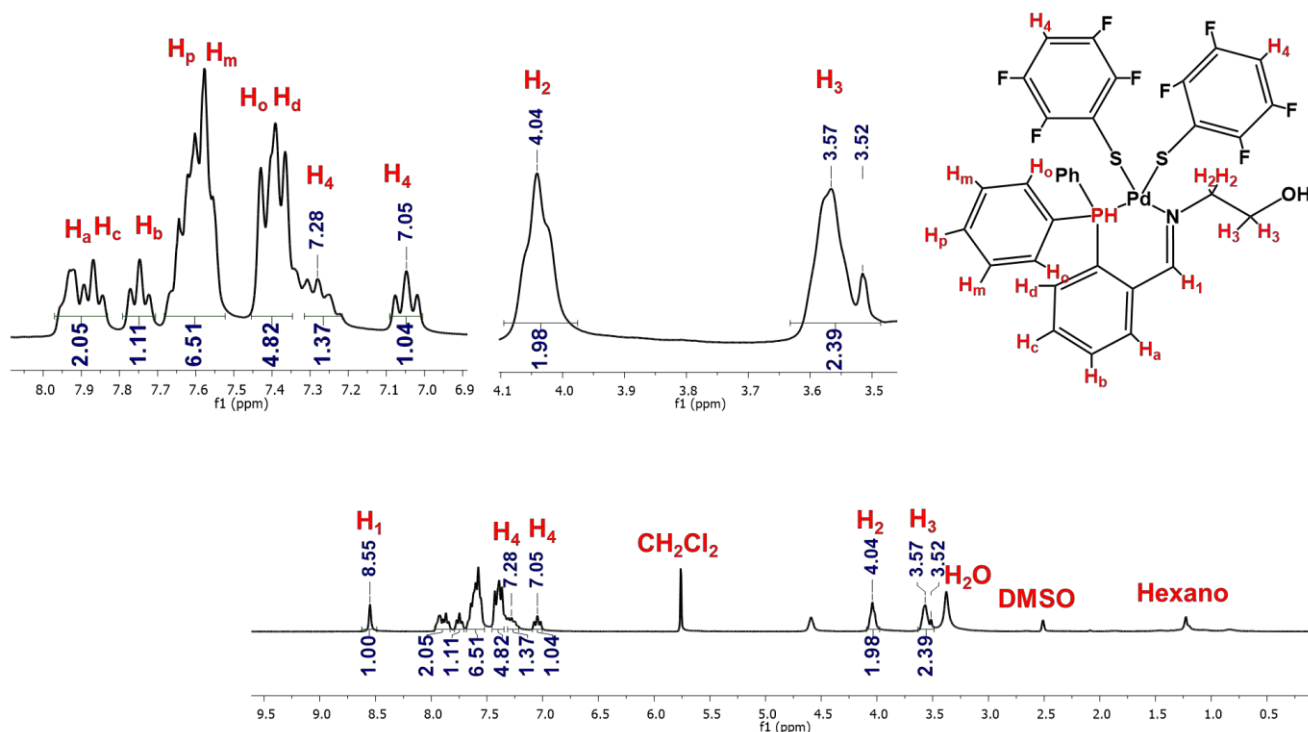


Figura 40. Espectro  $^1\text{H}$  del compuesto IF4 en  $\text{DMSO-d}_6$  a 300 MHz y t.a.

## RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ IF4

En el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (Figura 41) se pueden observar dos grupos de señales independientes correspondiente a los núcleos  $\text{F}_1$  y  $\text{F}_2$ , debido a que estos tiolatos fluorados no son equivalentes entre sí. Las señales para los núcleos  $\text{F}_1^*$  ubicadas en 132.62 ppm ( $^5J_{\text{F-F}}=11.2$  Hz,  $^5J_{\text{F-F}}=11.2$  Hz) y  $\text{F}_1$  133.57 ppm ( $^5J_{\text{F-F}}=11.2$  Hz,  $^5J_{\text{F-F}}=8.4$  Hz) muestran una multiplicidad doblete dobleteado, debido a que estos núcleos experimentan un primer acoplamiento con el núcleo  $\text{F}_2$  a tres enlaces de distancia y un segundo acoplamiento con el otro núcleo  $\text{F}_2$  a cinco enlaces de distancia. El mismo fenómeno se repite con el núcleo  $\text{F}_2$  ( $^4J_{\text{F-F}}=8.4$  Hz,  $^5J_{\text{F-F}}=11.2$  Hz) y  $\text{F}_2^*$  ( $^5J_{\text{F-F}}=14.1$  Hz,  $^5J_{\text{F-F}}=8.4$  Hz) teniendo un primer acoplamiento con el núcleo  $\text{F}_1$  a tres enlaces de distancia y un segundo acoplamiento con el núcleo  $\text{F}_2$  a cuatro enlaces de distancia en sus respectivos anillos tiolatos fluorados. Las señales correspondientes a los núcleos  $\text{F}_2$  y  $\text{F}_2^*$  de los dos tiolatos fluorados se muestran traslapadas entre 141.85 ppm y 142.12 ppm.

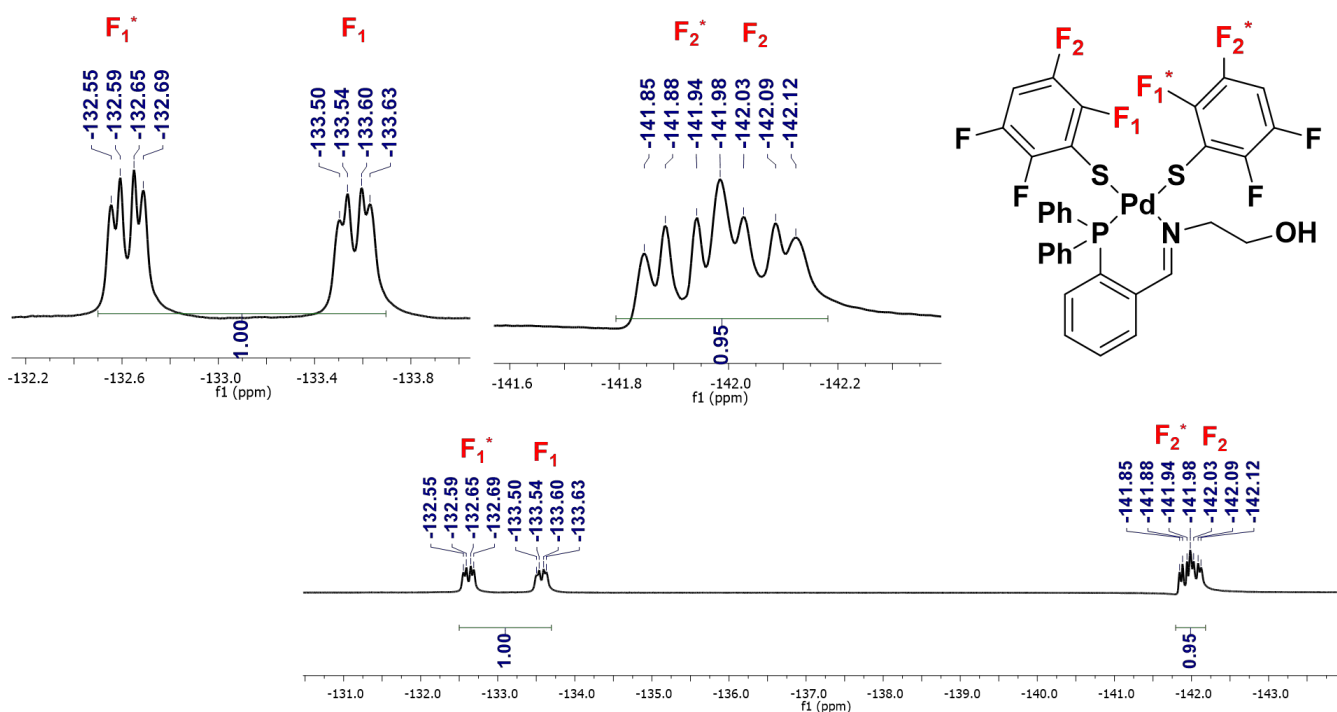


Figura 41. Espectro  $^{19}\text{F}$  del compuesto IF4 en  $\text{DMSO-d}_6$  a 282 MHz y t.a.

## RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ IF4

Se puede observar un singulete en 29.63 en este espectro (Figura 42) correspondiente al átomo de fósforo del complejo. Se puede notar que el desplazamiento es muy similar al complejo antes de la reacción de metátesis con  $\text{Pb}(\text{SR}_{\text{F}_4})_2$ , lo cual nos indica que la coordinación de los tiolatos fluorados al centro metálico no afecta de una manera considerable el ambiente químico de este nucleó.

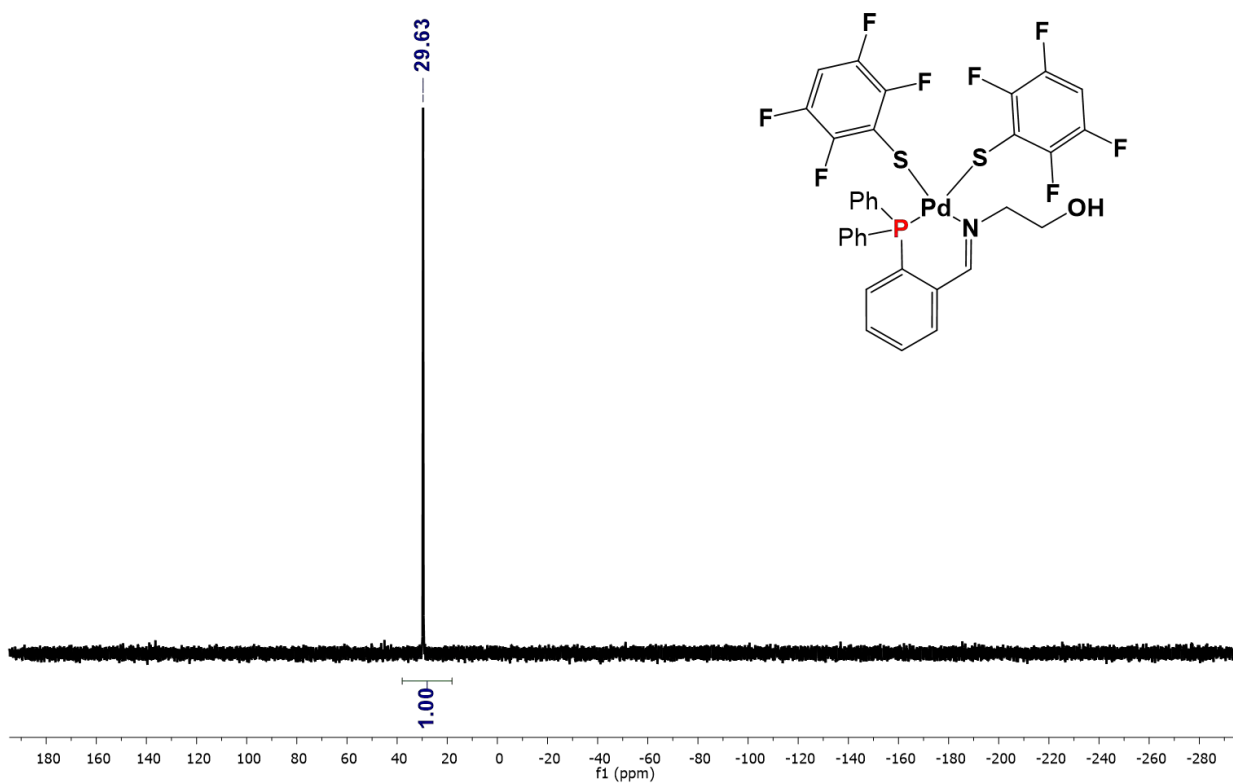


Figura 42. Espectro  $^{31}\text{P}$  del compuesto IF4 en DMSO-d a 121 MHz y t.a.

### 7.3.1.3 Espectroscopia infrarroja

En el espectro de infrarrojo (Figura 43) se observan las señales correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el compuesto (Tabla 8) para los enlaces C-C, C=C, C-N, C-S, C-OH y C-F, las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	3300-3500 (Estiramiento)
C-H aromático	2900-3100 (Estiramiento)
C-C	1580-1650 (Torsión)
C-F	1080 (Estiramiento)
C-N	1477 (Estiramiento)
C-S	887 (Estiramiento)

Tabla 8. Bandas de infrarrojo características para IF4.

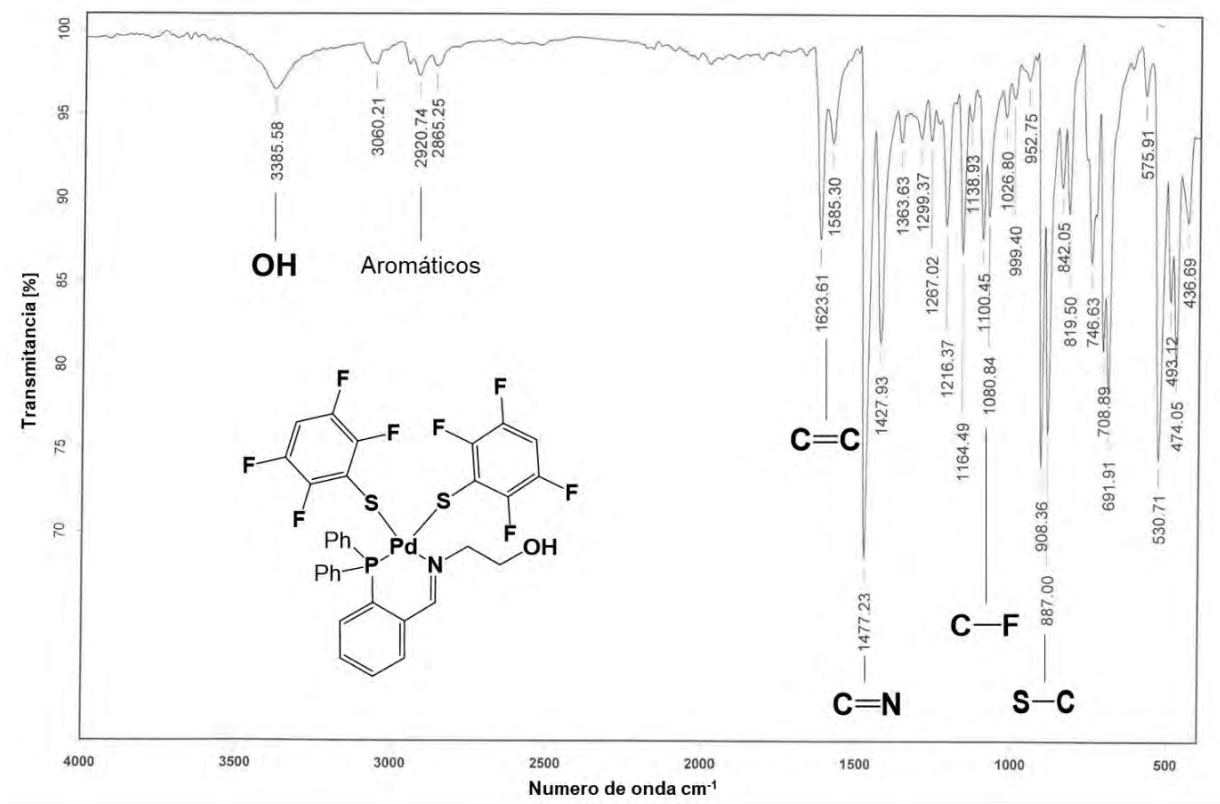


Figura 43. Espectro IR de IF4.

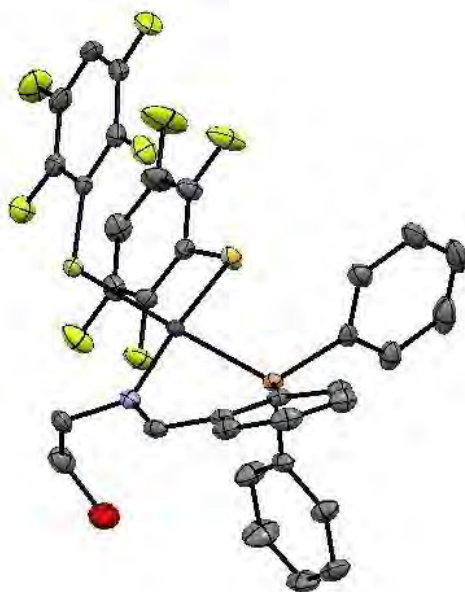
### 7.3.1.4 Análisis elemental

Se puede observar que los resultados del análisis elemental (Tabla 9) son congruentes con los datos obtenidos teóricamente.

IF4	C	H	N	S
<b>Teórico</b>	49.42%	2.76%	1.75%	8.00%
<b>Experimental</b>	49.47%	2.74%	1.70%	8.01%

Tabla 9. Análisis elemental teórico y experimental de **IF4**.

### 7.3.1.5 Difracción de rayos-X de monocristal



Distancias de enlace	
Pd-N (Å)	2.100
Pd-P (Å)	2.254
Pd-S (Å)	2.299
<i>Trans a N</i>	
Pd-S (Å)	2.384
<i>Trans a P</i>	
Ángulos de enlace	
P-Pd-S (°)	87.83
N-Pd-S (°)	89.20
P-Pd-N (°)	87.85
S-Pd-S (°)	95.45

Figura 44. Estructura molecular de **IF4**.

<b>IF4</b>	
<b>Fórmula</b>	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> F <sub>8</sub> NOPPdS <sub>2</sub>
<b>Peso Molecular</b>	802.05
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P 21/n
<b>Datos de celda</b>	
<b>a (Å)</b>	14.2073
<b>b (Å)</b>	10.8638
<b>c (Å)</b>	22.7560
<b>α (°)</b>	90
<b>β (°)</b>	103.475
<b>γ (°)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3415.59
<b>Z</b>	4
<b>d calc (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.725
<b>Temperatura (K)</b>	150
<b>R(%)</b>	2.24

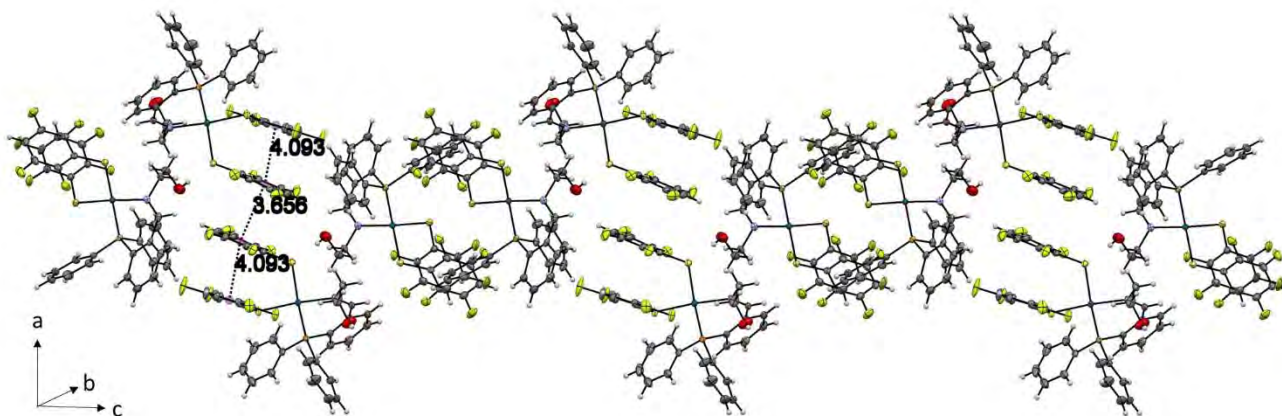
*Tabla 9. Información cristalográfica general del compuesto IF4.*

Los ángulos cercanos a 90° de enlace con respecto al átomo de paladio sugieren una geometría cuadrado-plana ligeramente distorsionada. En las distancias de enlace entre paladio-azufre del *trans* a fósforo (2.384 Å) y paladio-azufre *trans* a nitrógeno (2.299 Å) se puede observar la influencia *trans* que sufre el benzotiolato fluorado por parte del fósforo de la iminofosfina el cual debilita el enlace Pd-S. Con respecto a la distancia de los enlaces Pd-N y Pd-P, muestra una menor distancia en el Pd-N lo cual sugiere un enlace más fuerte.

El arreglo laminar muestra una interacción π-π intermolecular con una distancia de 3.656 Å entre los centroides de los anillos fluorados, mientras que los anillos

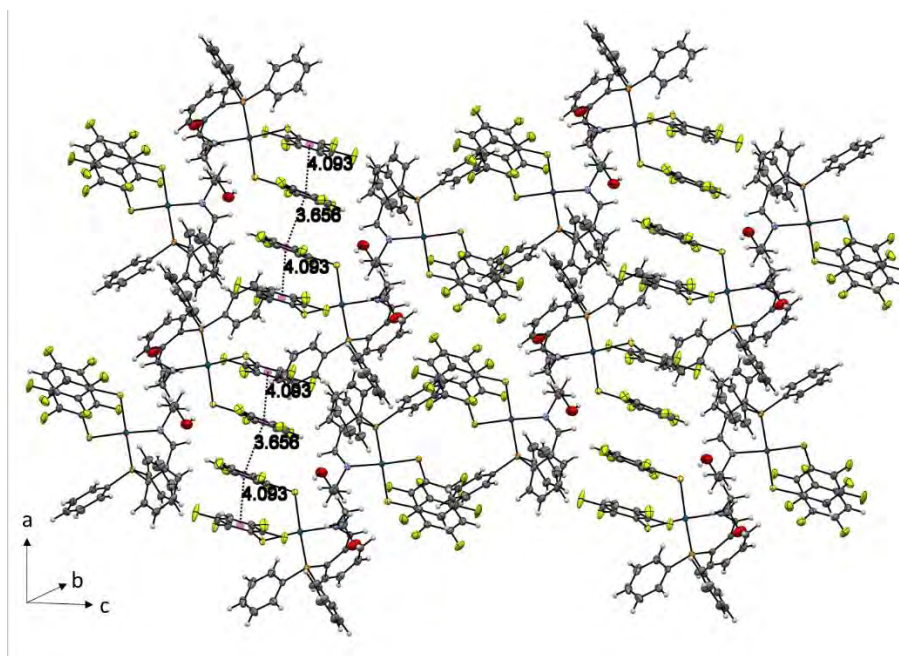


aromáticos fluorados de la misma molécula se observan con una distancia de 4.093 Å, la cual es una interacción de menor energía que la intermolecular.



*Figura 45. Arreglo lineal de IF4*

El arreglo laminar está regido por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares, se puede observar que el patrón del arreglo laminar se repite. Este red cristalina no muestra puentes de hidrógeno.



*Figura 46. Arreglo laminar de IF4*

## 7.3.2 Compuesto IF5

### 7.3.2.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup>

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup> (Figura 44) se logra observar una señal en  $m/z = 638$  con una abundancia del 35%, la cual corresponde al fragmento **IF5** sin un átomo de Flúor.

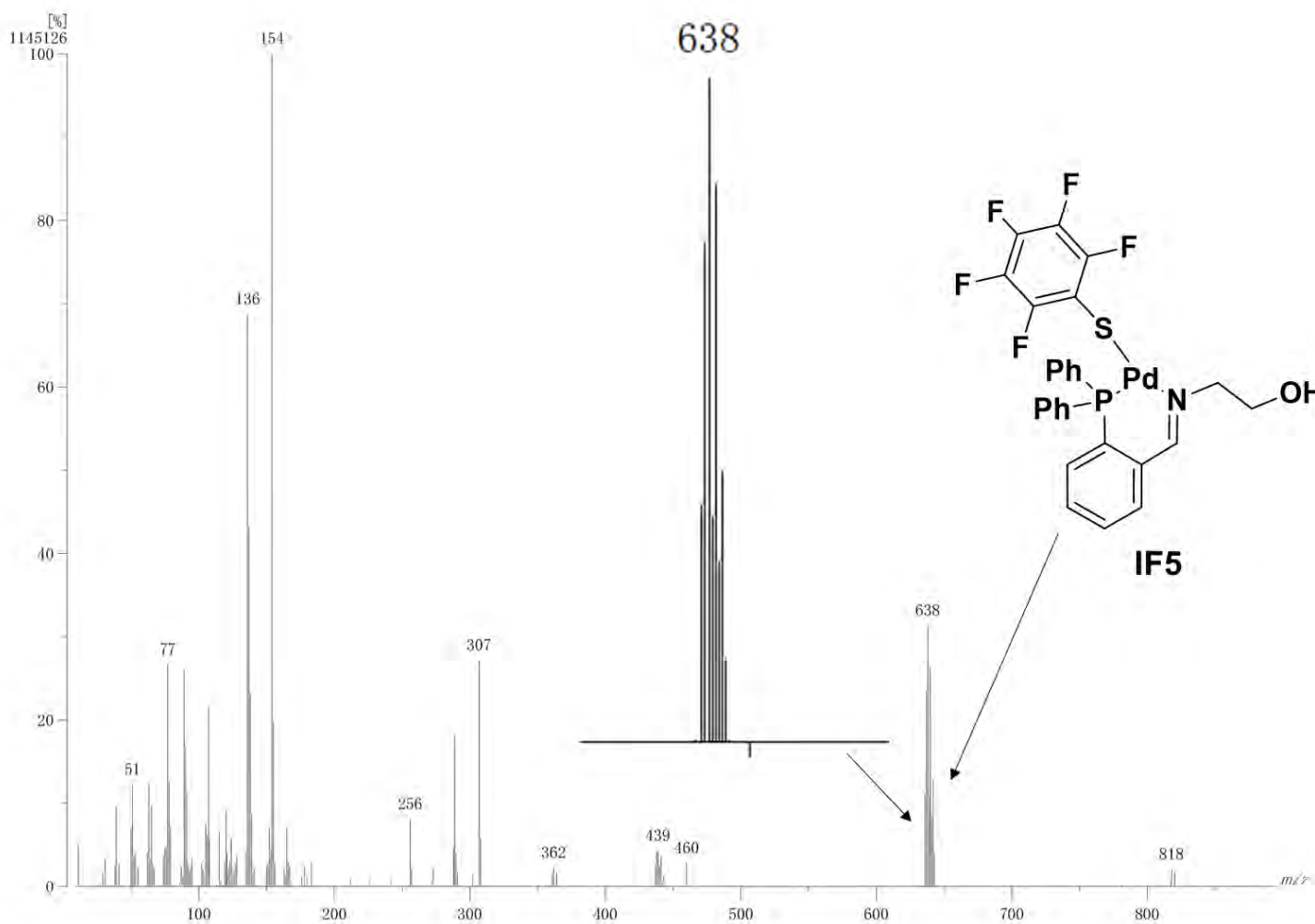


Figura 47. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **IF5**.

### 7.3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

#### RMN $^1\text{H}$ IF5

En este espectro (Figura 45) se puede observar el singulete característico correspondiente al protón de la imina  $\text{H}_1$  en 8.53 ppm. Las señales localizadas en 4.01 ppm y 3.52 ppm respectivamente, corresponden a los protones alifáticos de la cadena enlazada directamente al nitrógeno de la imina. Con respecto a los grupos aromáticos, con las señales ubicadas entre 8.00 ppm y 7.30 ppm, podemos observar un mayor desplazamiento hacia campo bajo de las señales de los protones  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$  con respecto a  $\text{H}_d$ . Los protones de los otros dos grupos fenilo son equivalentes entre sí, los cuales se pueden identificar entre 7.9 ppm y 7.05 ppm.

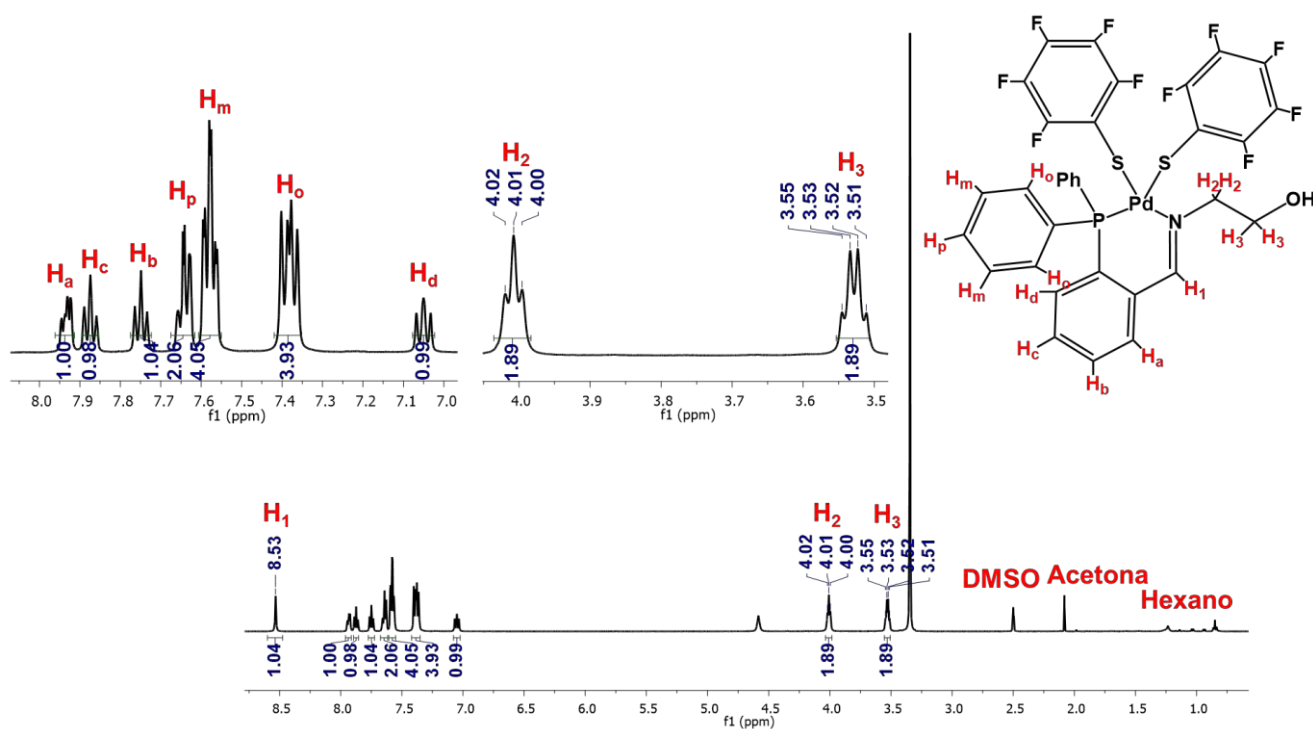


Figura 48. Espectro  $^1\text{H}$  del compuesto IF5 en  $\text{DMSO-d}_6$  a 500 MHz y t.a.

## RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ IF5

En este espectro (Figura 46) se observan dos grupos de señales debido a que los dos tiolatos fluorados no son equivalentes entre sí a causa de los diferentes ambientes químicos en los que se encuentran, por ello se observan dos señales independientes para cada átomo de flúor en el anillo aromático, así para  $F_1$  en  $-133.23$  ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=23.5$  Hz),  $F_1^*$  en  $-132.06$  ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=28.2$  Hz), para  $F_2$  en  $-165.47$  ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=23.5$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=18.8$  Hz),  $F_2^*$  en  $-165.32$  ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=23.5$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=18.8$  Hz) y para  $F_3$  en  $-163.86$  ppm,  $F_3^*$   $-162.32$  ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=23.5$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=18.8$  Hz) respectivamente.

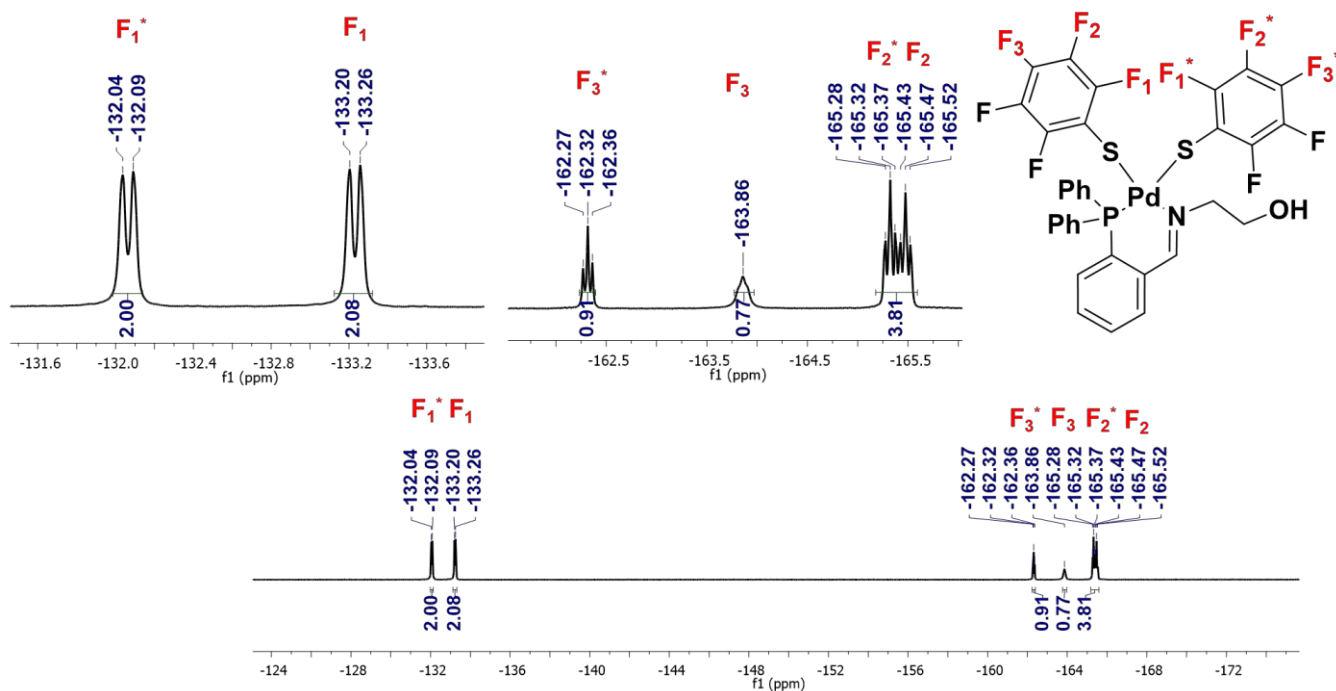


Figura 47. Espectro  $^{19}\text{F}$  del compuesto IF5 en  $\text{DMSO-}d_6$  a 470 MHz y t.a.

## RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ IF5

En este espectro (Figura 47) se observa un sigulete con un desplazamiento de 30.08 ppm. Este desplazamiento es muy similar al del precursor **IC** (Figura 34).

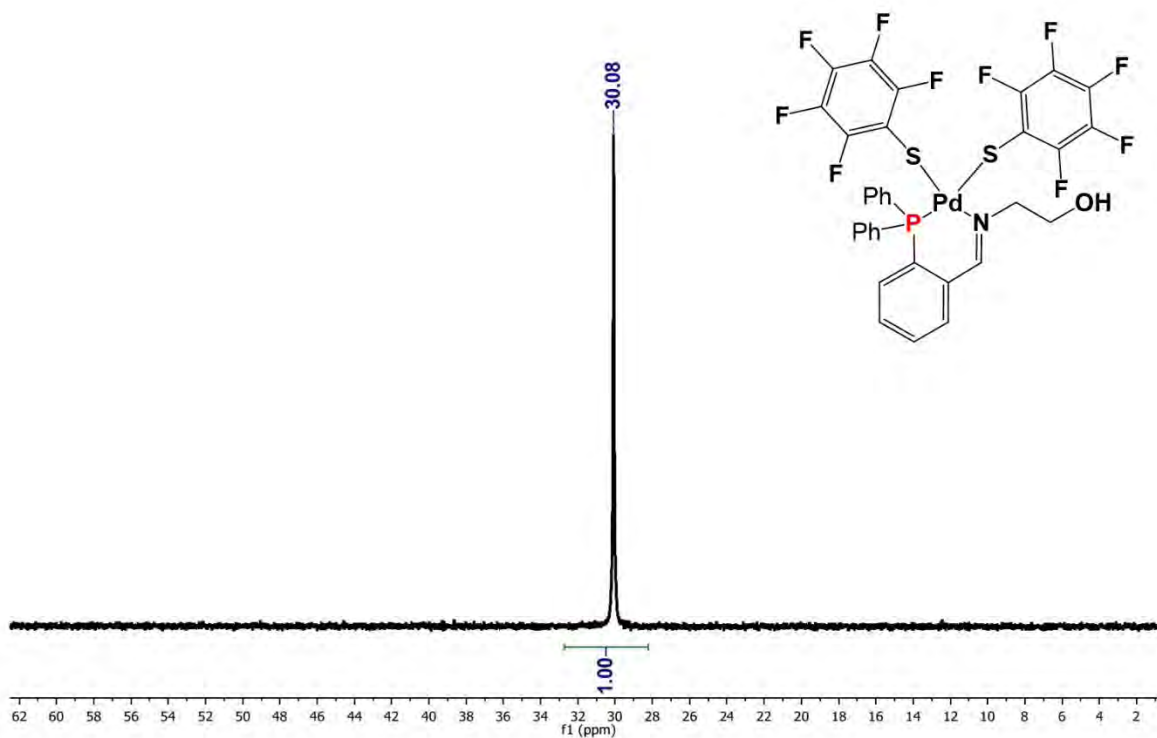


Figura 48. Espectro  $^{31}\text{P}$  del compuesto **IF5** en  $\text{DMSO-d}_6$  a 202 MHz y t.a.

### 7.3.2.3 Espectroscopia infrarroja

En el espectro de infrarrojo (Figura 48) se observan señales correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el compuesto (Tabla 10) para los enlaces C-C, C=C, C-N, C-S, C-OH y C-F, las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	3300-3500 (Estiramiento)
C-H aromático	2900-3100 (Estiramiento)
C-C	1580-1650 (Torsión)
C-F	1076 (Estiramiento)
C-N	1475 (Estiramiento)
C-S	855 (Estiramiento)

Tabla 10. Bandas de infrarrojo características para **IF5**

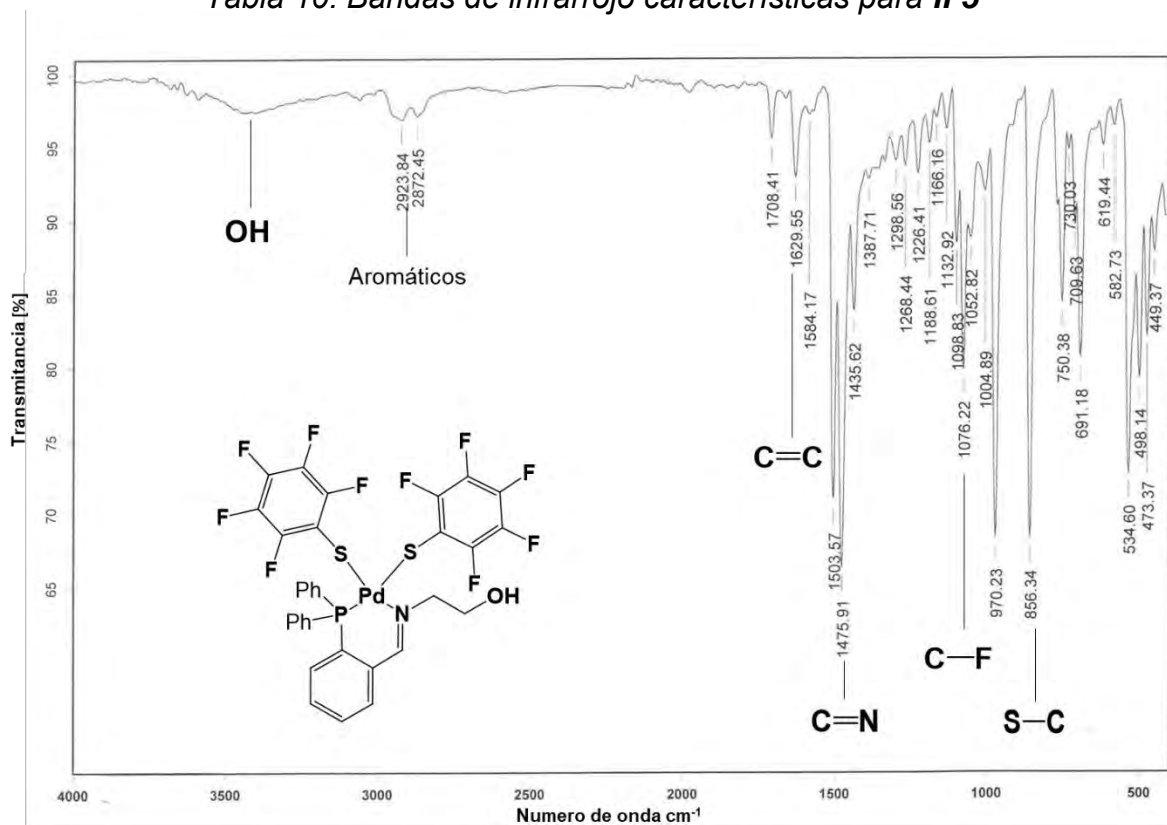


Figura 49. Espectro IR de **IF5**.

### 7.3.2.4 Análisis elemental

Se puede observar que los resultados del análisis elemental (Tabla 11) son congruentes con los datos obtenidos teóricamente.

<b>IF5</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>Teórico</b>	47.30%	2.41%	1.67%	7.65%
<b>Experimental</b>	47.28%	2.40%	1.69%	7.67%

*Tabla 11. Análisis elemental teórico y experimental de IF5.*

### 7.3.3 Compuesto IIF4

#### 7.3.3.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup>

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup>, (Figura 49) se puede observar el pico en  $m/z = 634$  con una abundancia de 7%, correspondiente al fragmento IIF4 sin un tiolato fluorado.

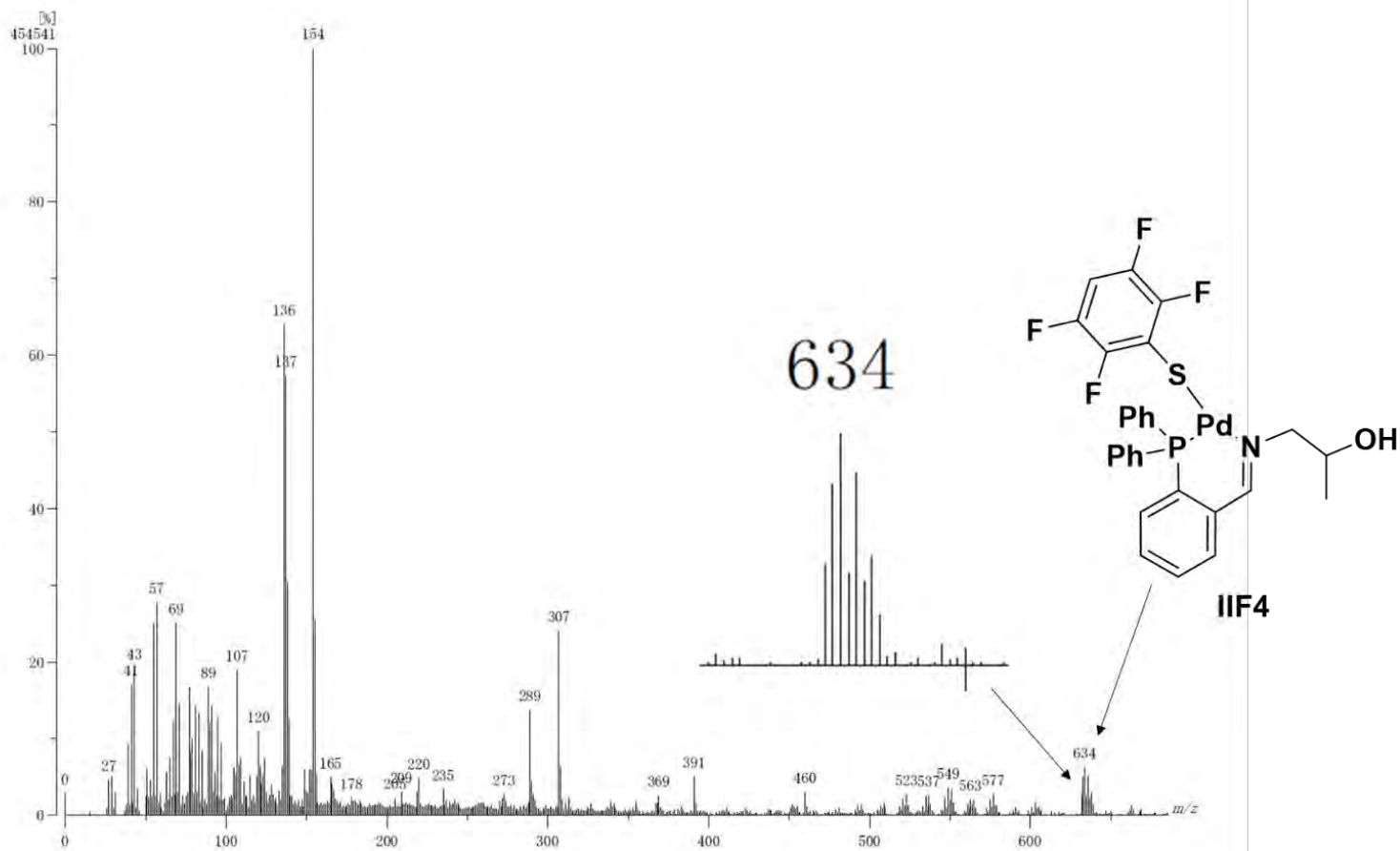


Figura 50. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de IIF4.



### 7.3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear

#### RMN $^1\text{H}$ IIF4

En este espectro (Figura 50) podemos observar las señales correspondientes para los protones de la imina  $\text{H}_1$  en 8.11 ppm, los protones del metilo de la zona alifática  $\text{H}_4$  en 2.89 ppm; los protones de la zona alifática del compuesto,  $\text{H}_2$ , son diastereotópicos lo cual significa que no son equivalentes entre sí, esa es la razón por la cual encontramos dos señales en 4.68 ppm y 4.37 ppm, y para el protón terciario  $\text{H}_3$  se puede observar un triplete en 3.39 ppm. En cuanto a las señales de los grupos aromáticos ubicados entre 7.8 y 6.5 ppm, podemos observar que las señales de los protones  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$  tienen la misma tendencia que los ligantes y los precursores, un mayor desplazamiento hacia campo bajo, de la misma manera para la señal correspondiente a  $\text{H}_d$  se puede observar un mayor desplazamiento hacia campo alto comparado con los demás protones de los grupos aromáticos, excepto la señal  $\text{H}_5$  la cual se encuentra aún más desplazada hacia campo alto.

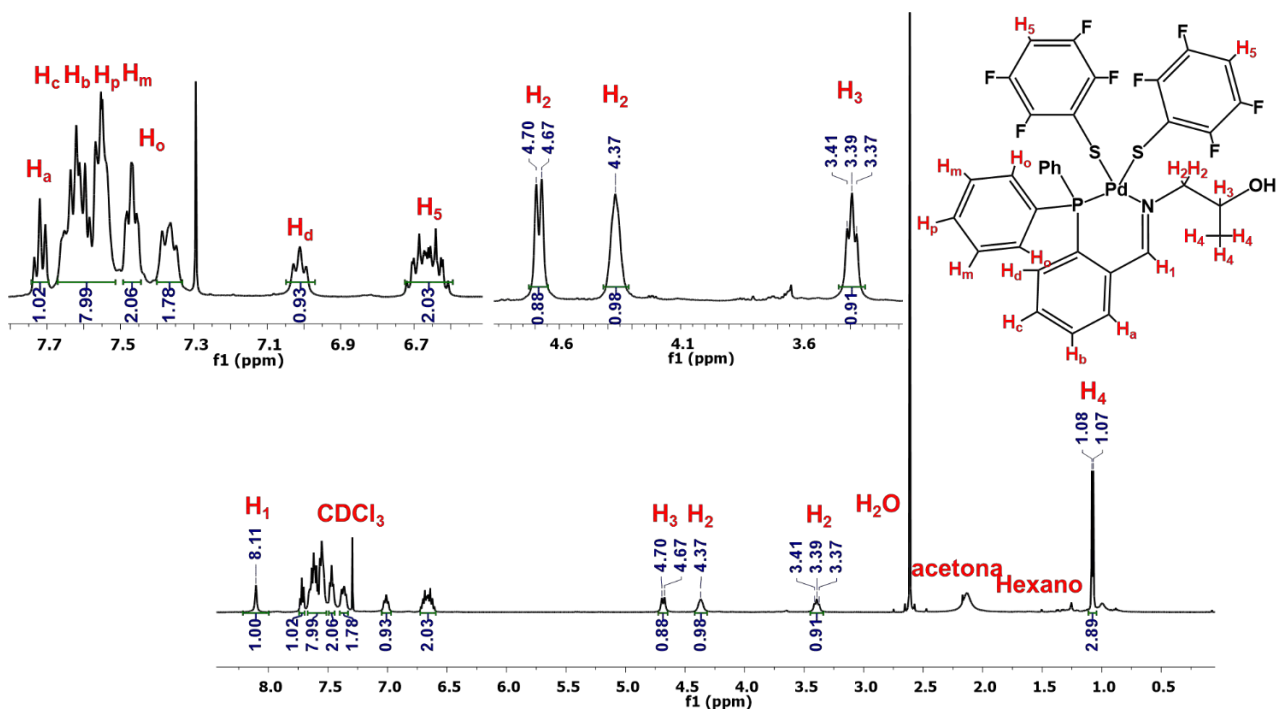


Figura 51. Espectro  $^1\text{H}$  del compuesto IIF4 en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz y t.a.

## RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ IIF4

En el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (Figura 51) se logran observar cuatro grupos de señales lo cual nos indica que estos núcleos en los dos tiolatos fluorados al igual que **IIF4** no son equivalentes, observándose para los núcleos  $\text{F}_1$  un desplazamiento de 133.67 ppm ( $^5\text{J}_{\text{F-F}}=4.7$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz), para  $\text{F}_1^*$  un desplazamiento de -132.70 ppm ( $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz), para  $\text{F}_2$  con un desplazamiento de -142.19 ppm ( $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz) y para los núcleos  $\text{F}_2^*$  un desplazamiento de -142.31 ppm ( $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{F-F}}=9.4$  Hz). Los grupos de señales para los núcleos  $\text{F}_1$  y  $\text{F}_1^*$  se muestran como dos dobles dobletes ligeramente traslapados, lo cual nos indica que los núcleos  $\text{F}_1$ ,  $\text{F}_1$  y  $\text{F}_1^*$ ,  $\text{F}_1^*$  en cada tiolato fluorado tampoco son equivalentes entre sí, ya que cada doblete le correspondería a un núcleo de  $\text{F}_1$  y  $\text{F}_1^*$  de manera independiente en su respectivo tiolato fluorado. Este fenómeno también se puede observar en los núcleos  $\text{F}_2$  y  $\text{F}_2^*$ .

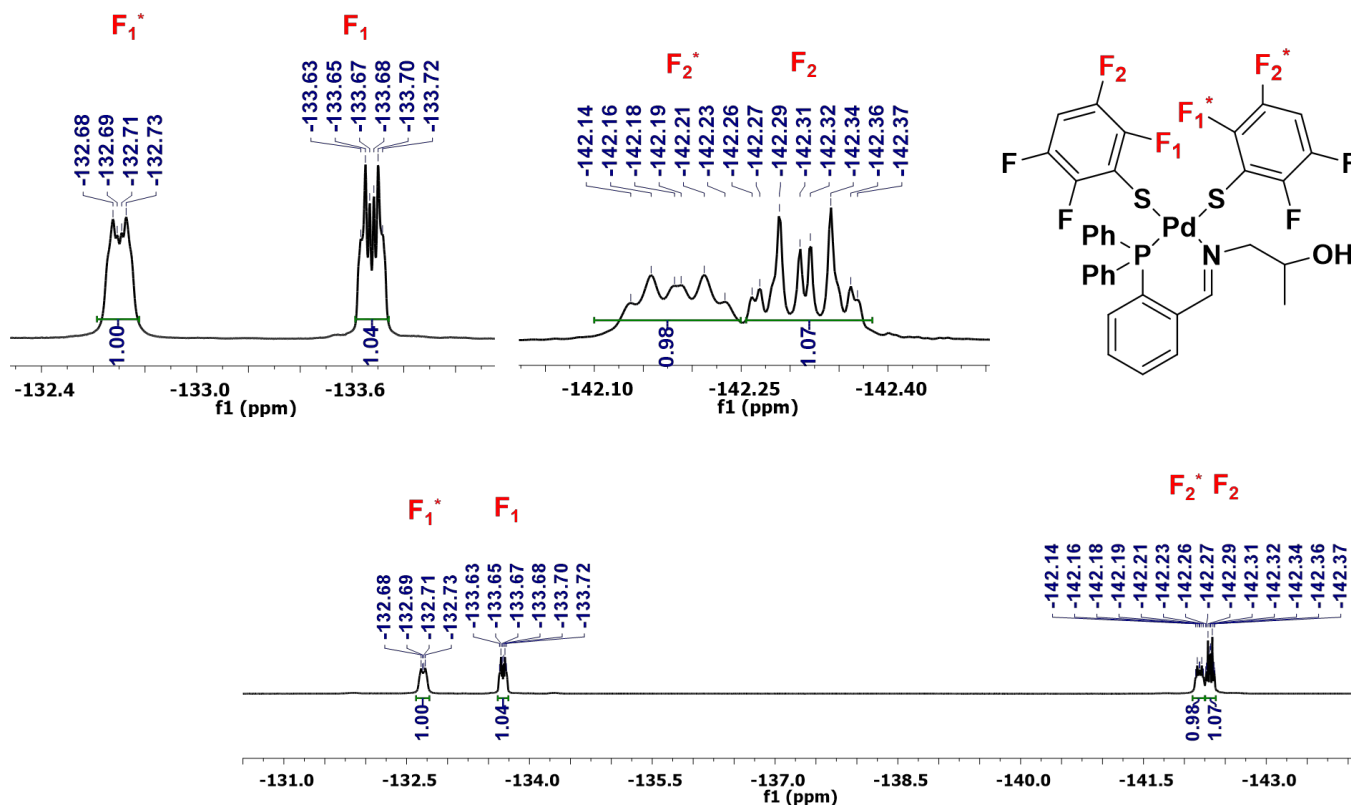


Figura 52. Espectro  $^{19}\text{F}$  del compuesto **IIF4** en  $\text{CDCl}_3$  a 470 MHz y t.a.

## RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ IIF4

En este espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 52) puede observar un singulete en 28.93 correspondiente al fósforo del complejo, y se puede notar que el desplazamiento es muy similar al complejo **IIC** (Figura 38). Las 2 impurezas en 13.54 ppm y 13.27 ppm se deben a óxidos de fosfina.

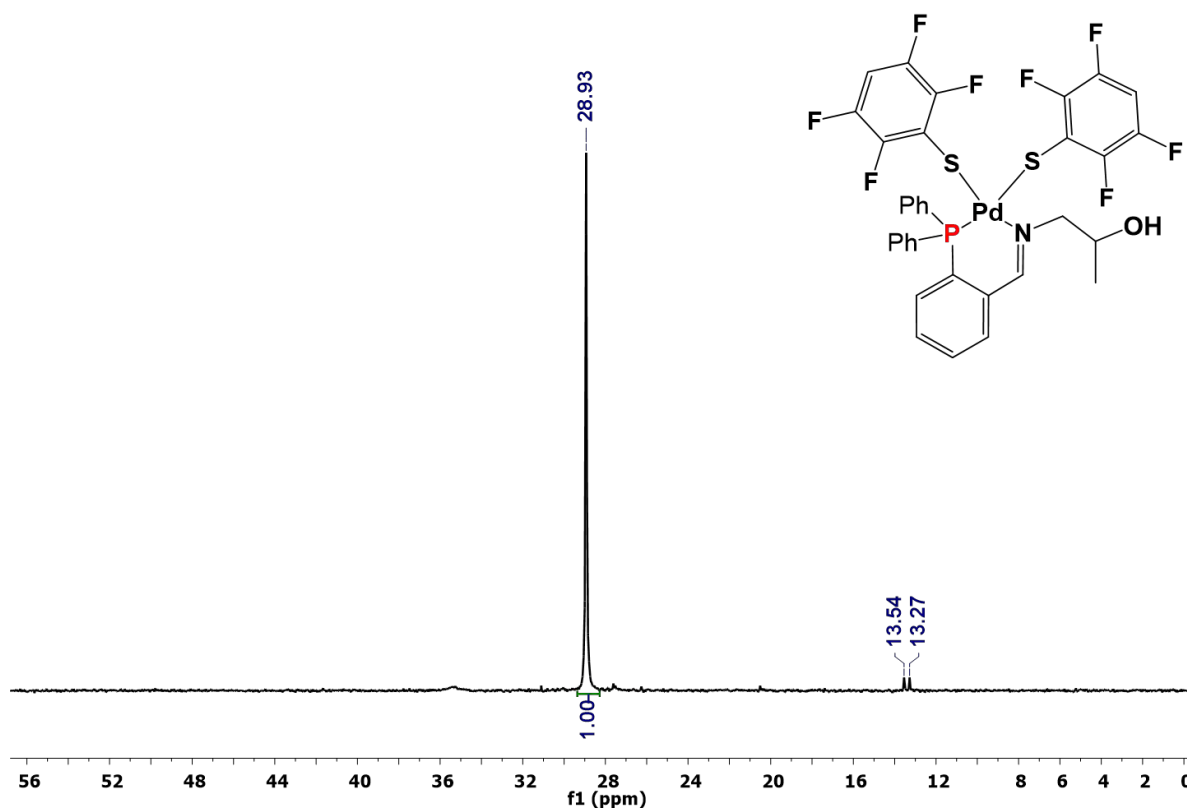


Figura 53. Espectro  $^{31}\text{P}$  del compuesto **IIF4** en  $\text{CDCl}_3$  a 202 MHz y t.a.

### 7.3.3.3 Espectroscopia infrarroja

En el espectro de infrarrojo (Figura 53) se observan las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el compuesto (Tabla 12) para los enlaces C-C, C=C, C-N, C-S, C-OH y C-F, las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	3300-3500 (Estiramiento)
C-H aromático	2900-3100 (Estiramiento)
C-C	1580-1650 (Torsión)
C-F	1078 (Estiramiento)
C-N	1477 (Estiramiento)
C-S	855 (Estiramiento)

Tabla 12. Bandas de infrarrojo características para IIF4.

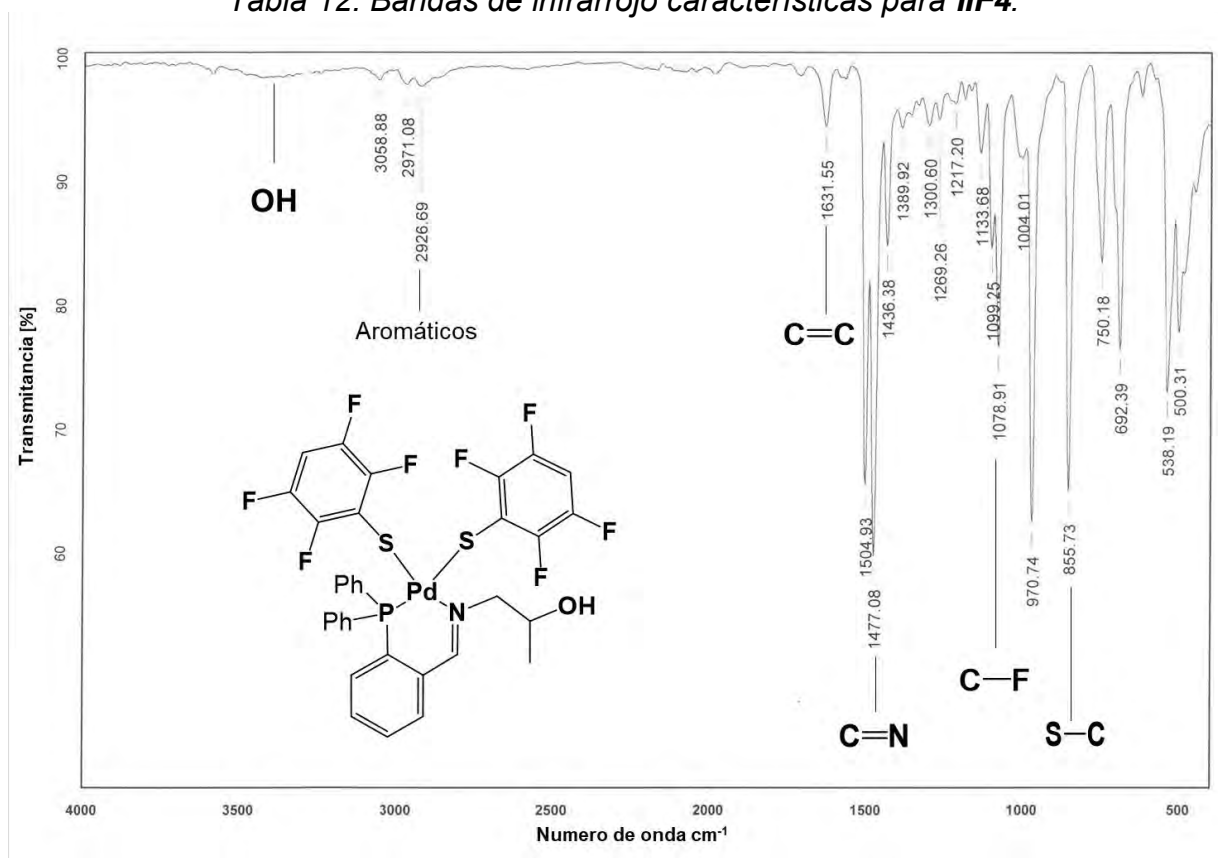


Figura 54. Espectro IR de IIF4.

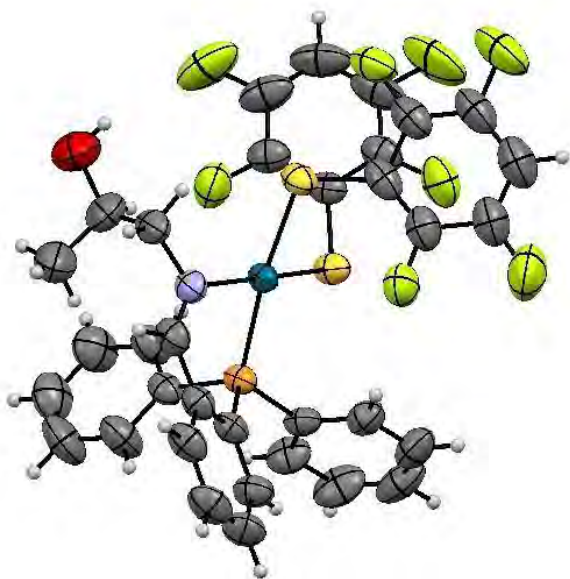
### 7.3.3.4 Análisis elemental

El análisis elemental (Tabla 13) nos permite ver la cercanía de los valores teóricos y experimentales, los cuales nos dan otra prueba que el compuesto se sintetizó con éxito.

<b>IIF4</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>Teórico</b>	50.04%	2.96%	1.72%	7.86%
<b>Experimental</b>	50.99%	2.98%	1.73%	7.84%

Tabla 13. Análisis elemental teórico y experimental de **IIF4**.

### 7.3.3.5 Difracción de rayos-X de monocristal



<b>Distancias de enlace</b>	
<b>Pd-N (Å)</b>	2.094
<b>Pd-P (Å)</b>	2.240
<b>Pd-S (Å)</b>	2.307
<b>Trans a N</b>	
<b>Pd-S (Å)</b>	2.378
<b>Trans a P</b>	
<b>Ángulos de enlace</b>	
<b>P-Pd-S (°)</b>	89.14
<b>N-Pd-S (°)</b>	90.44
<b>P-Pd-N (°)</b>	88.04
<b>S-Pd-S (°)</b>	93.57

Figura 55. Estructura molecular de **IIF4**.

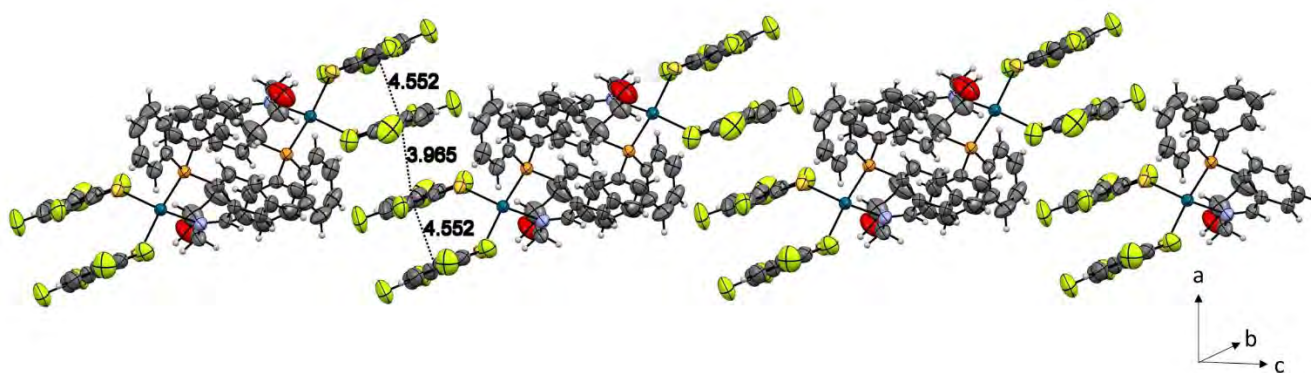
<b>IIF4</b>	
<b>Fórmula</b>	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> F <sub>8</sub> NOPPdS <sub>2</sub>
<b>Peso Molecular</b>	816.07
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1
<b>Datos de celda</b>	
<b>a (Å)</b>	11.4374(2)
<b>b (Å)</b>	12.3913(2)
<b>c (Å)</b>	16.3482(3)
<b>α (°)</b>	85.3780(10)
<b>β (°)</b>	70.0310(10)
<b>γ (°)</b>	76.1250(10)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2114.10
<b>Z</b>	0
<b>Densidad calc (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0
<b>Temperatura (K)</b>	283-303
<b>R(%)</b>	----

Tabla 14. Información cristalográfica general del compuesto **IIF4**.

Los ángulos de enlace con respecto al átomo de paladio sugieren una geometría cuadrado-plana ligeramente distorsionada, ya que este ángulo se encuentra muy cercano a 90°. Las distancias de enlace entre paladio y azufre del benzotiolato fluorado *trans* a fósforo es mayor respecto a la distancia de paladio con respecto a azufre *trans* a nitrógeno, esto se puede explicar por la influencia *trans* que sufre el benzotiolato fluorado por parte del fósforo de la iminofosfina el cual debilita el enlace Pd-S. Con respecto a la distancia de los enlaces Pd-N y Pd-P, muestra una menor distancia en el Pd-N lo cual sugiere un enlace más fuerte.

El arreglo laminar muestra interacciones π-π supramoleculares entre los anillos fluorados las cuales tienen una distancia de 3.965 Å. Las distancias entre los

centroides de los anillos fluorados de la misma molécula no son consideradas interacciones  $\pi$ - $\pi$  ya que exhiben distancias de 4.552 Å.



*Figura 56. Arreglo lineal de IIF4*

El arreglo laminar exhibe la repetición del mismo patrón, lo interesante que se observó es que este compuesto no presenta interacciones por puente de hidrógeno, por lo cual se puede decir que el arreglo supramolecular está regido por interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

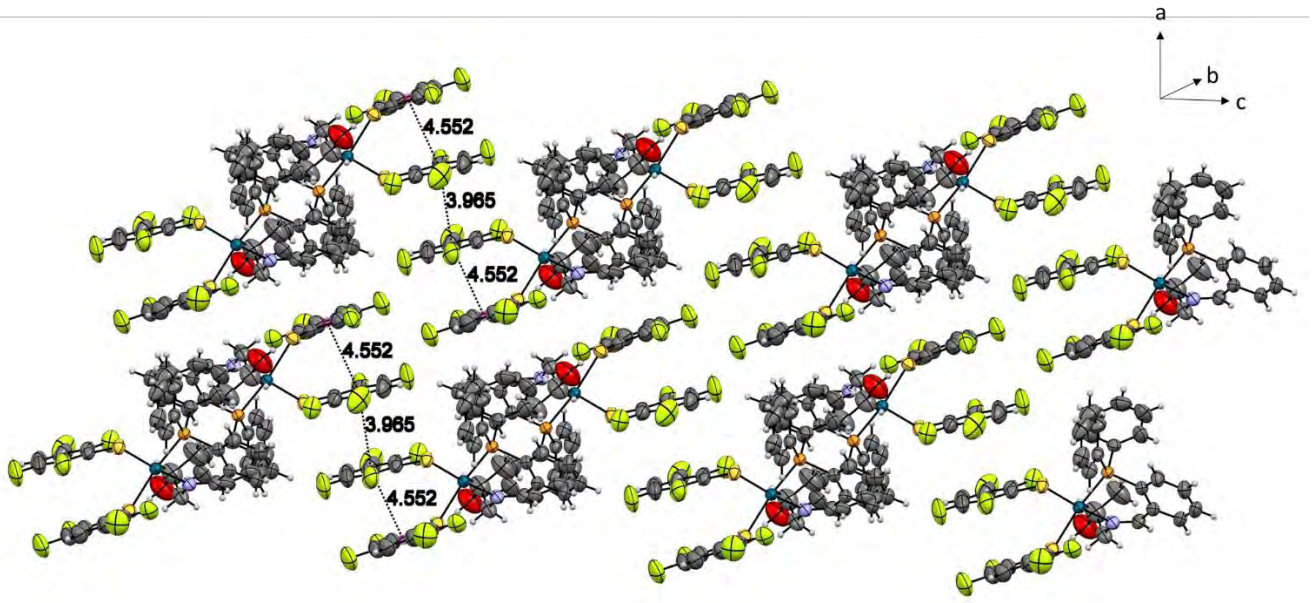


Figura 57. Arreglo laminar de **IIF4**



### 7.3.4 Compuesto IIF5

#### 7.3.4.1 Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup>

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup>, (Figura 54) se puede observar el pico en  $m/z = 658$  con una abundancia de 5%, correspondiente al fragmento **IIF5** sin un tiolato fluorado.

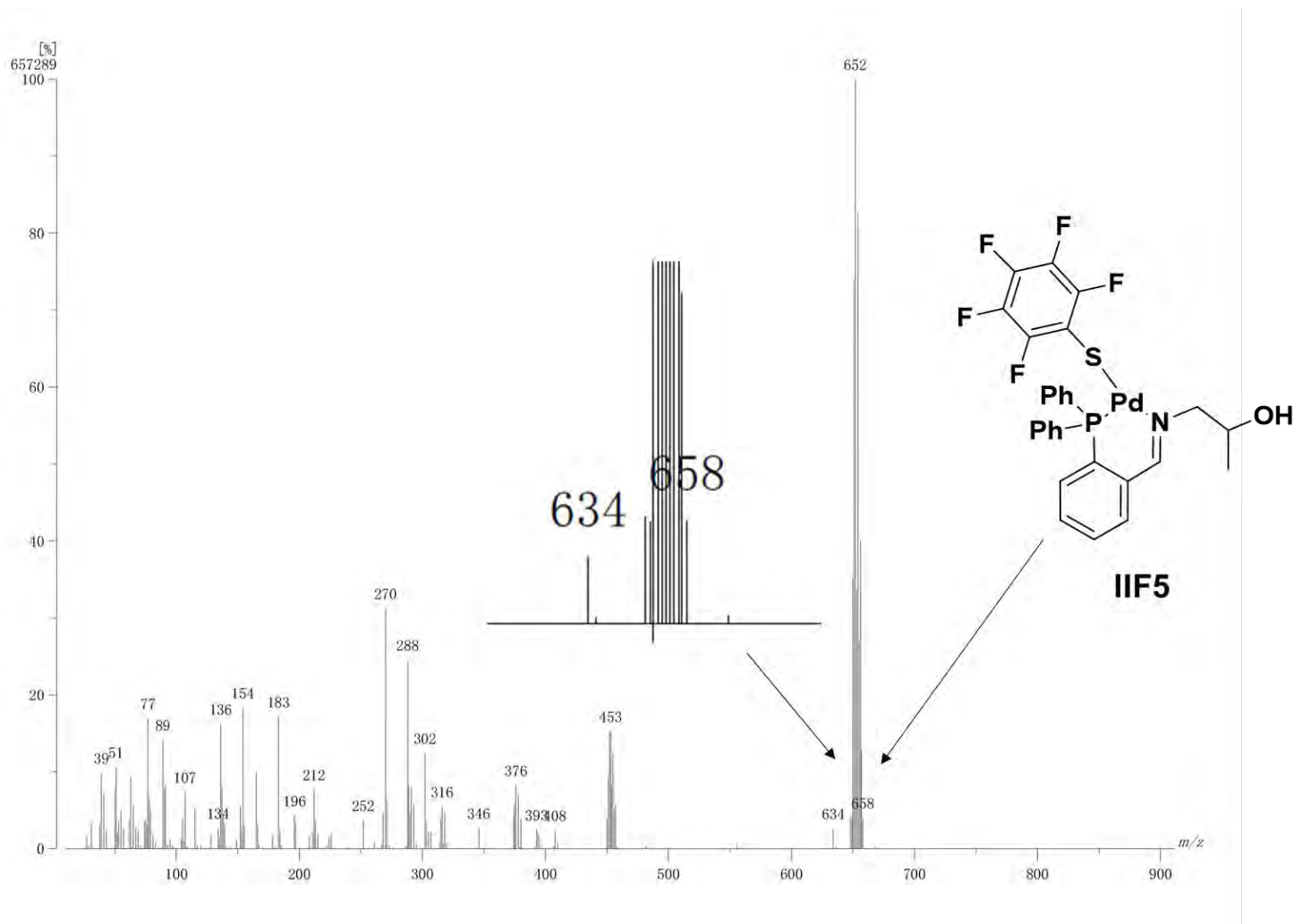


Figura 58. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **IIF5**.

### 7.3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear

#### RMN $^1\text{H}$ IIF5

En este espectro (Figura 55) podemos observar las señales correspondientes para el protón de la imina  $\text{H}_1$  en 8.55 ppm, los protones del metilo de la zona alifática  $\text{H}_4$  en 0.67 ppm, los dos protones de la zona alifática,  $\text{H}_2$ , los cuales son diastereotópicos, por esta razón el espectro muestra dos señales, una ubicada a 4.09 ppm y la otra traslapada con  $\text{H}_3$  a 3.97 ppm. Para  $\text{H}_3$  se puede observar un multiplete traslapado con  $\text{H}_2$  en 3.91 ppm. En cuanto a las señales de los grupos aromáticos ubicados entre 8 ppm y 7 ppm, podemos observar las señales de los protones  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$  con un mayor desplazamiento hacia campo bajo. La señal correspondiente a  $\text{H}_d$  se observa de igual manera que los anteriores, se localiza a un mayor desplazamiento hacia campo alto comparado con los demás protones de los grupos aromáticos. Los protones de los grupos fenilo restantes son equivalentes, mostrando dos multipletes entre 7.7 ppm y 7.3 ppm.

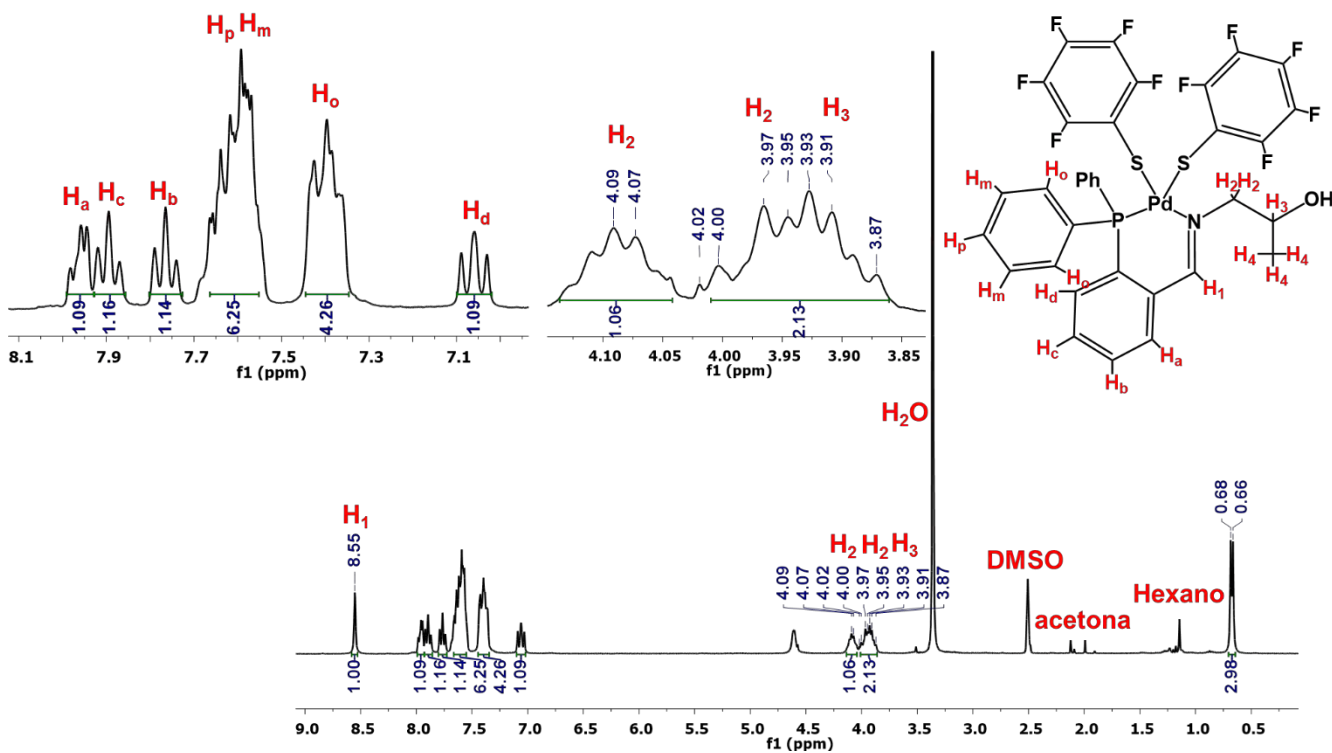


Figura 59. Espectro  $^1\text{H}$  del compuesto IIF5 en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz y t.a.

## RMN $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ IIF5

En este espectro (Figura 56) se observa que las señales en los dos tiolatos fluorados no son equivalentes entre sí, por ello se observan dos grupos de señales independientes como en el caso de **IF5** (Figura 46) para cada anillo aromático. Localizándose  $F_1^*$  en -132.28 ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=47$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=42.3$  Hz),  $F_1$  en -133.42 ( $^3J_{\text{F-F}}=32.9$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=37.6$  Hz) ppm,  $F_2^*$  en 165.38 ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=37.6$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=51.7$  Hz),  $F_2$  165.57 ppm ( $^3J_{\text{F-F}}=37.6$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}}=37.6$  Hz),  $F_3^*$  en -162.32 ppm ( $^5J_{\text{F-F}}=32.9$  Hz,  $^5J_{\text{F-F}}=37.6$  Hz) y  $F_3$  en -163.86 ppm respectivamente.

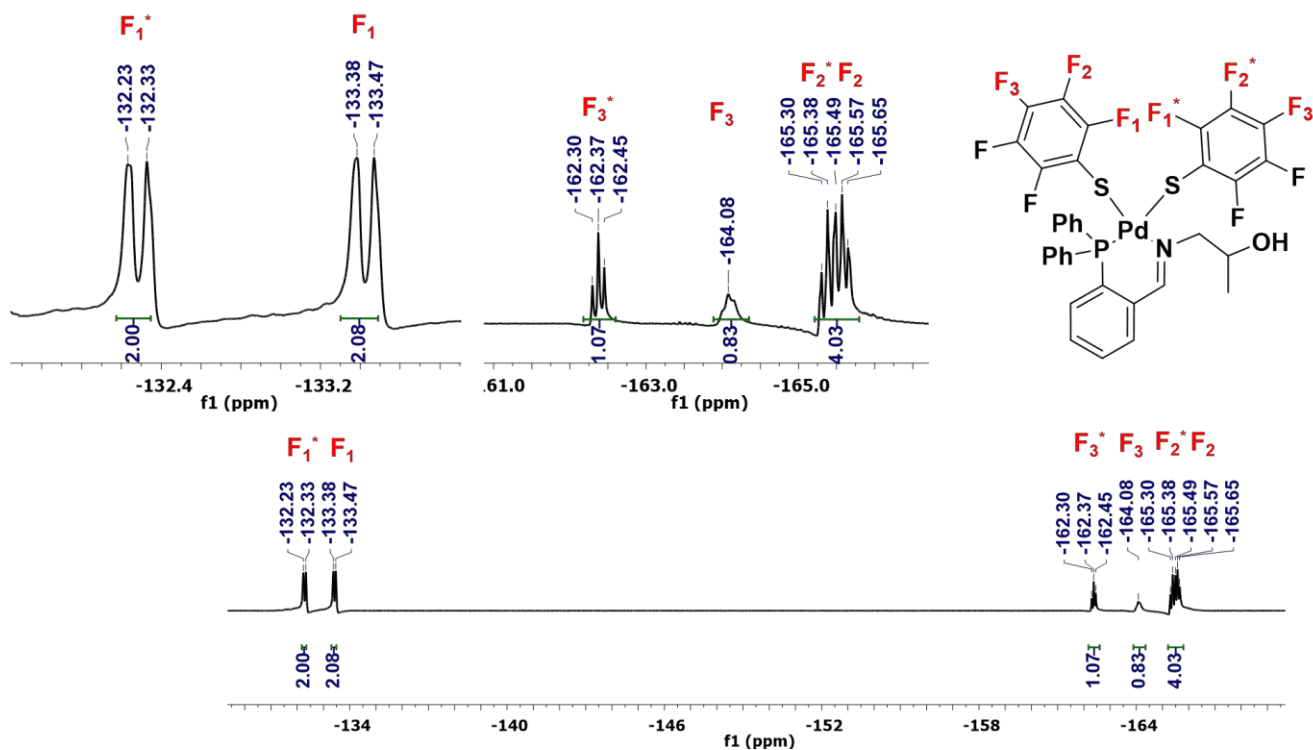


Figura 60. Espectro  $^{19}\text{F}$  del compuesto **IIF5** en  $\text{CDCl}_3$  a 470 MHz y t.a.

## RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ IIF5

En este espectro (Figura 57) se observa un singulete en 29.23 ppm correspondiente al fósforo del complejo. Este desplazamiento concuerda con lo reportado<sup>33</sup>.

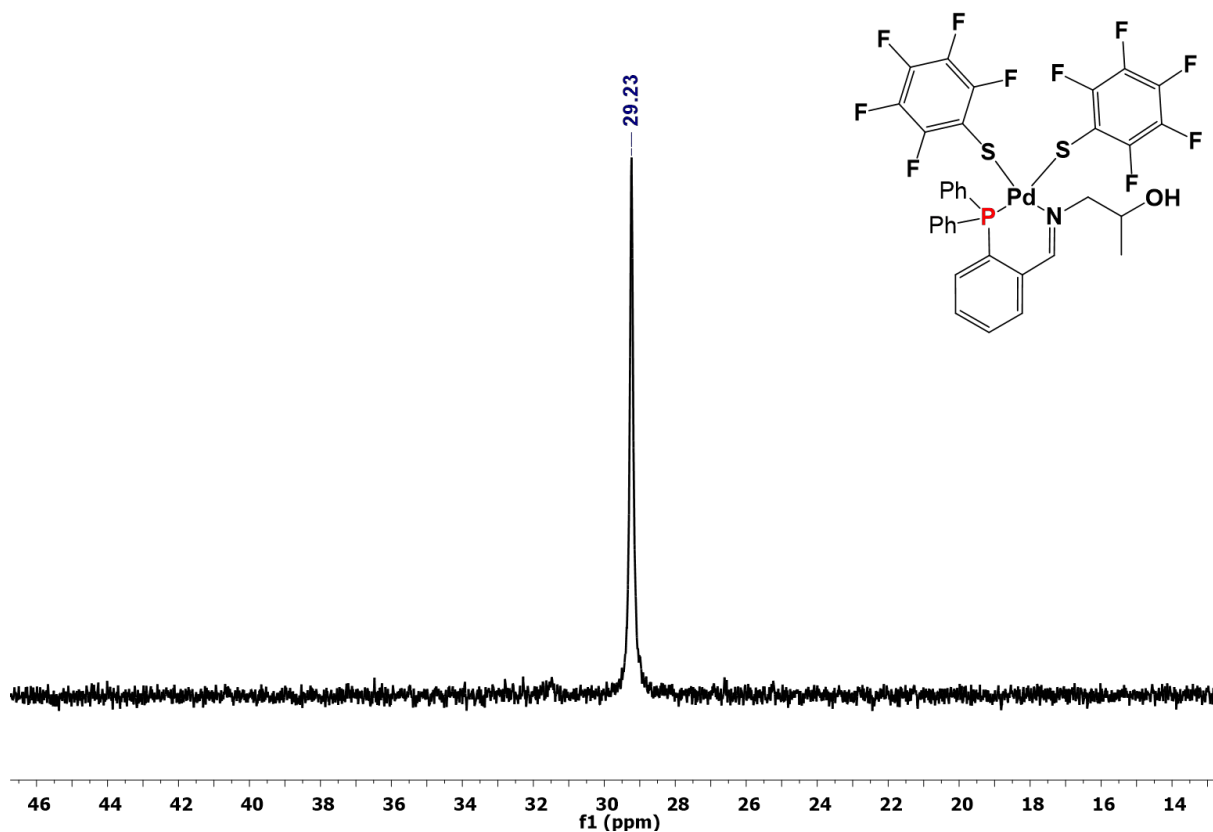


Figura 61. Espectro  $^{19}\text{F}$  del compuesto IIF5 en  $\text{CDCl}_3$  a 202 MHz y t.a.

### 7.3.4.3 Espectroscopia infrarroja

En el espectro de infrarrojo (Figura 58) se observan las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el compuesto (Tabla 14) para los enlaces C-C, C=C, C-N, C-S, C-OH y C-F, las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	3300-3500 (Estiramiento)
C-H aromático	2900-3100 (Estiramiento)
C-C	1580-1650 (Torsión)
C-F	1080 (Estiramiento)
C-N	1477 (Estiramiento)
C-S	887 (Estiramiento)

Tabla 14. Bandas de infrarrojo características para IIF5.

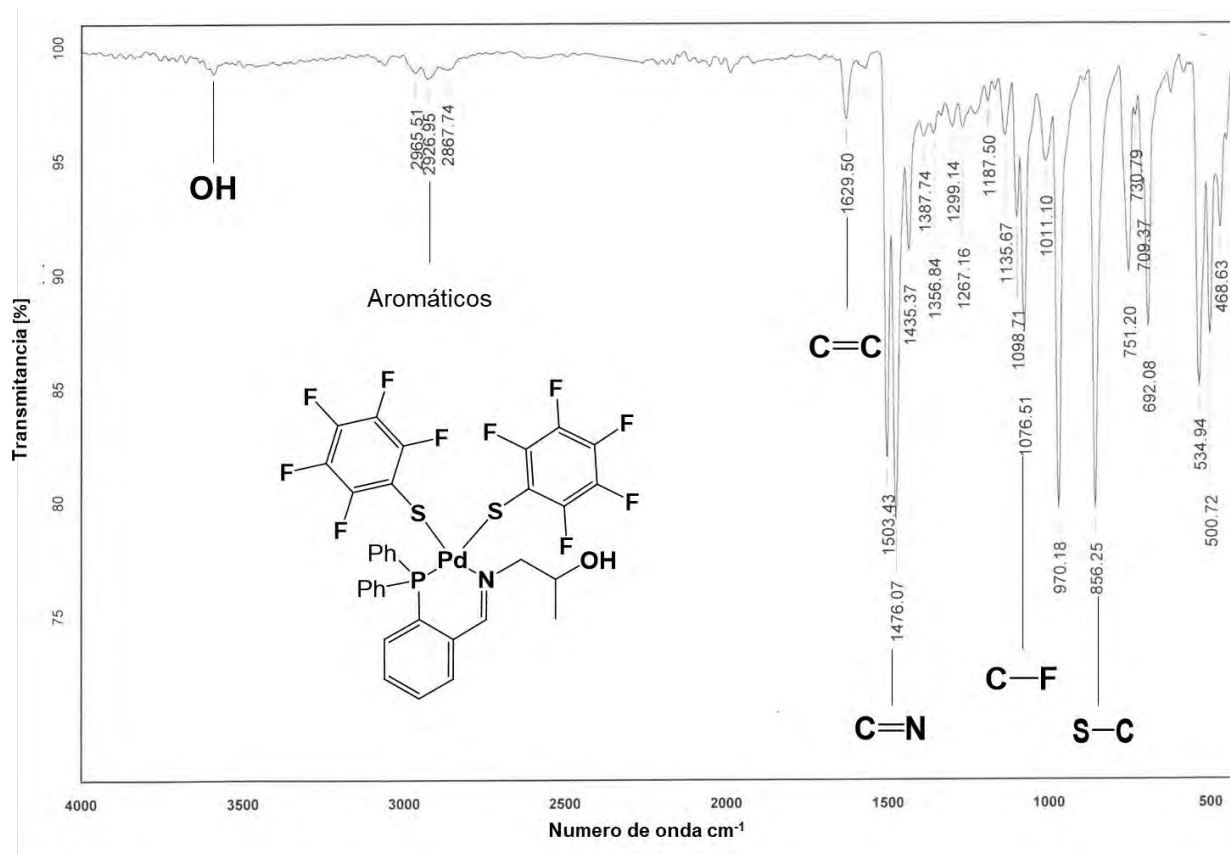


Figura 62. Espectro IR de IIF5.

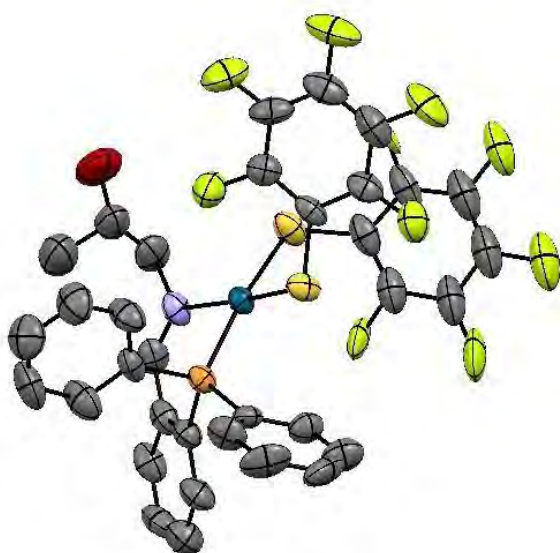
#### 7.3.4.4 Análisis elemental

Se puede observar que los resultados del análisis elemental (Tabla 16) son congruentes con los datos obtenidos teóricamente.

<b>IIF5</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>Teórico</b>	47.93%	2.6%	1.64%	7.52%
<b>Experimental</b>	47.97%	2.71%	1.67%	7.50%

Tabla 15. Análisis elemental teórico y experimental de **IIF5**.

#### 7.3.4.5 Difracción de rayos-X de monocristal



<b>Distancias de enlace</b>	
<b>Pd-N (Å)</b>	2.088
<b>Pd-P (Å)</b>	2.239
<b>Pd-S (Å)</b>	2.302
<b>Trans a N</b>	
<b>Pd-S (Å)</b>	2.375
<b>Trans a P</b>	
<b>Ángulos de enlace</b>	
<b>P-Pd-S (°)</b>	88.91
<b>N-Pd-S (°)</b>	88.95
<b>P-Pd-N (°)</b>	88.68
<b>S-Pd-S (°)</b>	94.51

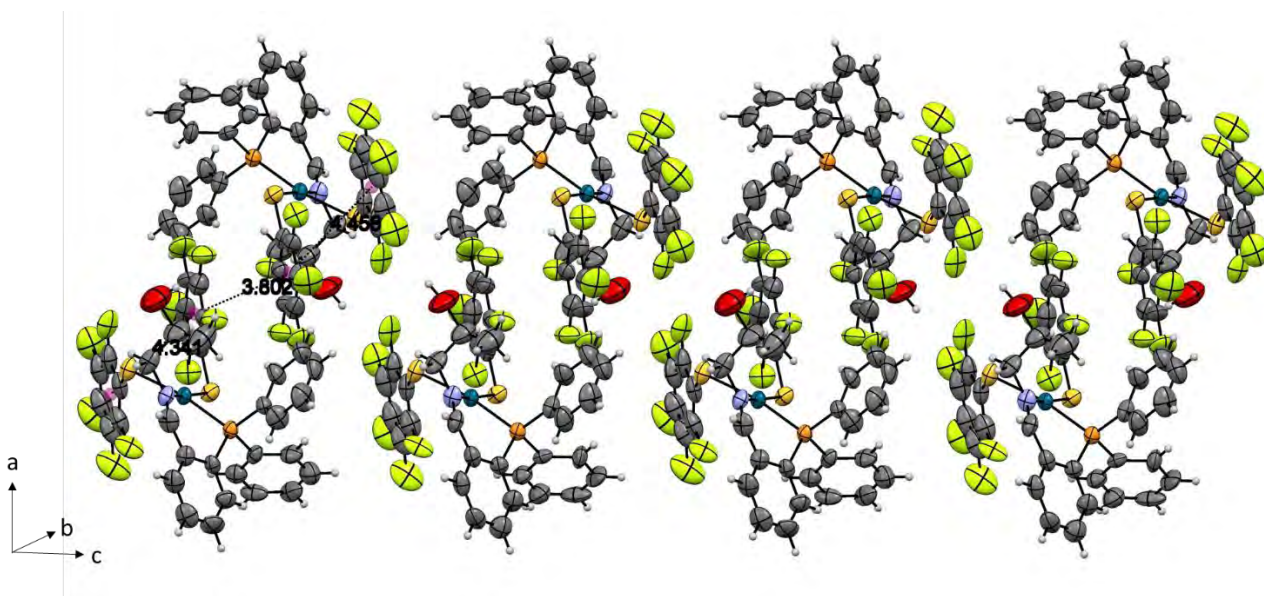
Figura 63. Estructura molecular de **IIF5**.

<b>IIF5</b>	
<b>Fórmula</b>	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> F <sub>10</sub> NOPPdS <sub>2</sub>
<b>Peso Molecular</b>	852.05
<b>Sistema cristalino</b>	Triclinico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1
<b>Datos de celda</b>	
<b>a (Å)</b>	12.360(18)
<b>b (Å)</b>	16.52(2)
<b>c (Å)</b>	22.88(4)
<b>α (°)</b>	69.94(2)
<b>β (°)</b>	76.395(18)
<b>γ (°)</b>	84.64(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4264.83
<b>Z</b>	0
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0
<b>Temperatura (K)</b>	283-303
<b>R(%)</b>	-----

*Tabla 17. Información cristalográfica del compuesto IIF5.*

Los ángulos de enlace con respecto al átomo de paladio sugieren una geometría cuadrado-plana ligeramente distorsionada, ya que este ángulo se encuentra muy cercano a 90°. Esto concuerda con la teoría ya que nos dice que los compuestos de coordinación de paladio generalmente muestran geometrías cuadrado-planas. Las distancias de enlace entre paladio y azufre (2.375 Å) *trans* a fósforo es mayor respecto a la distancia de paladio con respecto a azufre *trans* a nitrógeno (2.302 Å), esto se puede explicar de la misma manera que con el compuesto anterior por la influencia *trans* que sufre el benzotiolato fluorado por parte del fósforo de la iminofosfina el cual debilita el enlace Pd-S. Con respecto a la distancia de los enlaces Pd-N y Pd-P, muestra una menor distancia en el Pd-N lo cual sugiere un enlace más fuerte.

El arreglo lineal muestra la interacción  $\pi$ - $\pi$  de tipo desplazamiento paralelo intermolecular entre dos anillos fluorados con una distancia de 3.802 Å. Se muestran 2 distancias diferentes en los centroides de los anillos fluorados intramoleculares las cuales son de 4.341 Å y 4.456 Å estas distancias no pueden considerarse interacción  $\pi$ - $\pi$ , aunque si se puede considerar una interacción débil ya que estos anillos muestran un desfaseamiento.



*Figura 64. Arreglo lineal IIF5*

El arreglo laminar muestra una repetición del patrón, mostrando un ensamble supramolecular a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , también se puede observar una interacción intermolecular muy débil entre dos anillos aromáticos del ligante iminofosfina los cuales muestra una distancia de 4.372 Å. La suma de estas interacciones estabiliza la red cristalina.



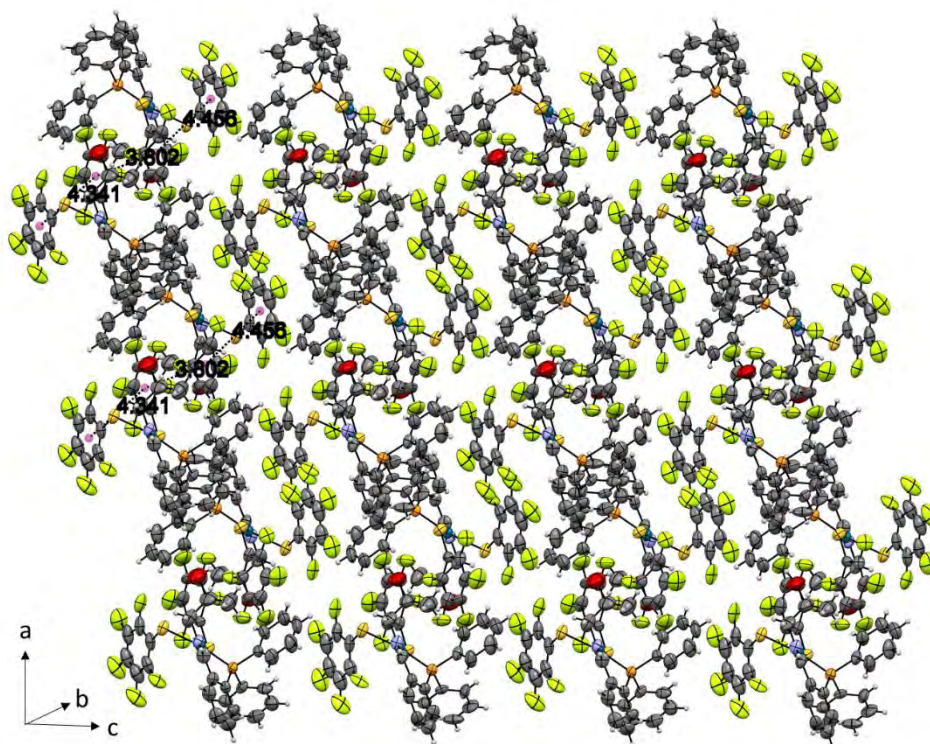


Figura 65. Arreglo laminar de IIF5.

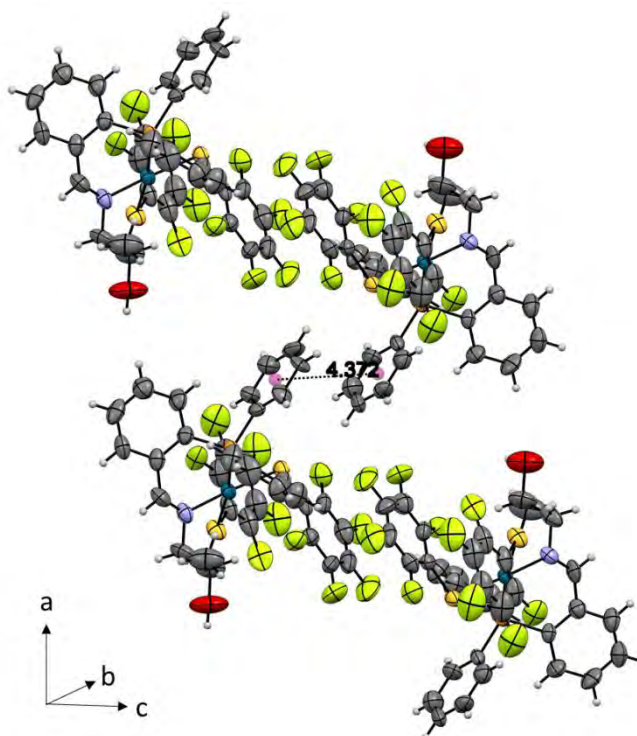


Figura 66. Interacción débil entre dos anillos aromáticos del ligante iminofosfina.

# **Comparación de resultados**

### 8.1 Propiedades físicas generales de los compuestos de coordinación de Pd(II) con tioles fluorados

Los compuestos presentan un aspecto y rendimiento muy parecido. Dos de estos compuestos (**IF4**, **IIF5**) presentan puntos de descomposición, mientras que los dos restantes (**IF5**, **IIF4**) presentan puntos de fusión.

Compuesto	Aspecto	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
<b>IF4</b>	Polvo cristalino color rojo	70	152-153 (fusión)
<b>IF5</b>	Polvo cristalino color rojo	69	151-156 (descomposición)
<b>IIF4</b>	Polvo cristalino color rojo	73	150-154 (descomposición)
<b>IIF5</b>	Polvo cristalino color rojo	73	145-146 (fusión)

*Tabla 18. Algunas propiedades generales y rendimientos de los compuestos **IF4**, **IF5**, **IIF4**, **IIF5***

## 8.2 Comparación de espectros RMN $^1\text{H}$

Se puede observar un ligero desplazamiento hacia campo alto de los compuestos de coordinación (IC, IIC, IF4, IF5, IIF4, IIF5) con relación a los ligantes (IL, IIL). Esto nos indica que el entorno de los núcleos de los protones ha cambiado por la coordinación de los ligantes al centro metálico de paladio.

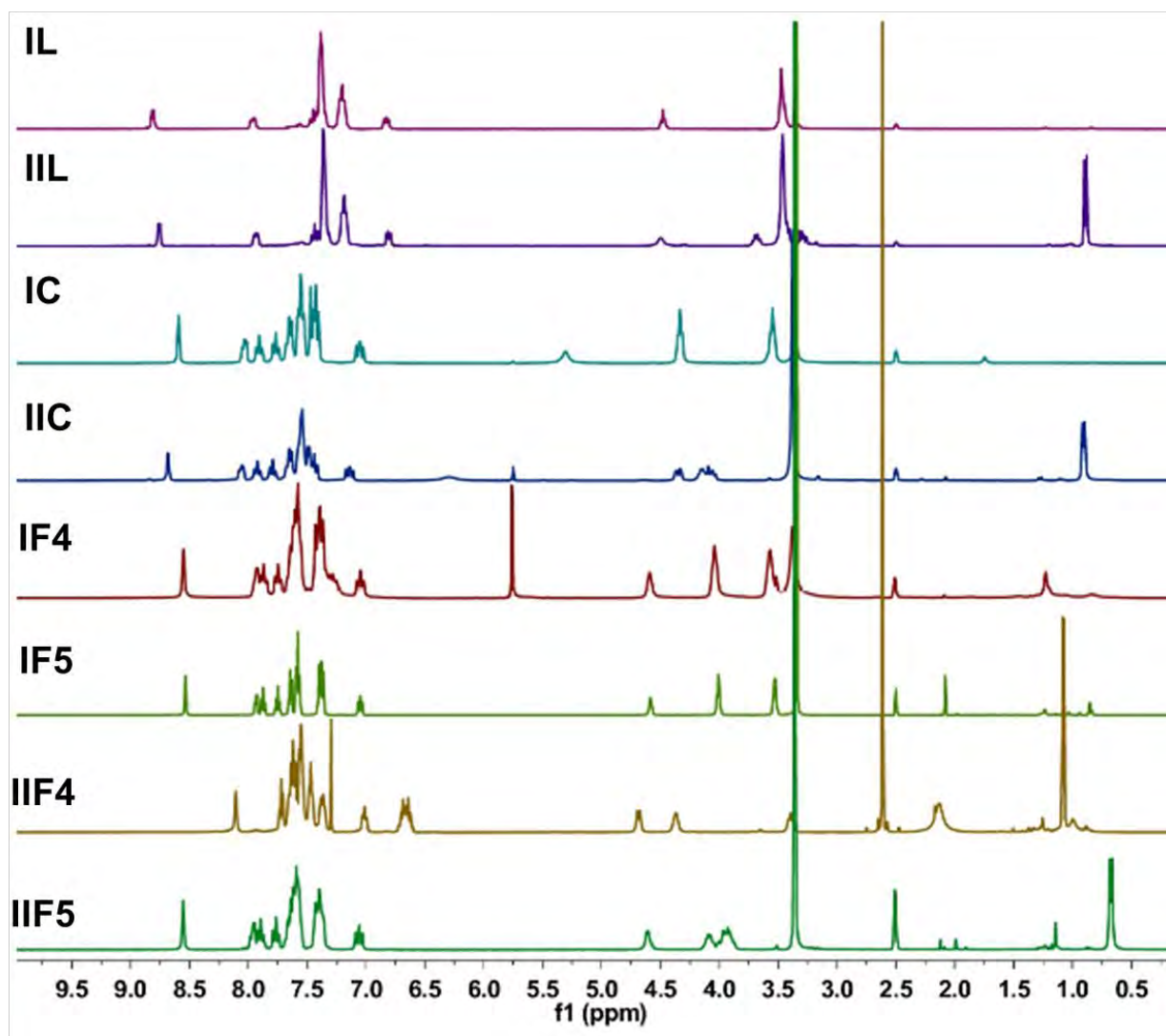


Figura 67. Espectros RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos sintetizados.

### 8.3 Comparación de espectros RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Al comparar estos espectros de RMN se puede observar claramente el cambio de desplazamiento entre los ligantes (entre -10 ppm y -15 ppm) y los compuestos de coordinación (entre 35 ppm y 25 ppm). De la misma manera también se puede observar un ligero cambio entre los compuestos de coordinación de Pd(II) (**IC**, **IIC**) y los compuestos de coordinación de Pd(II) con tiolatos fluorados (**IF4**, **IF5**, **IIF4**, **IIF5**), teniendo estos últimos un mayor desplazamiento hacia campo alto.

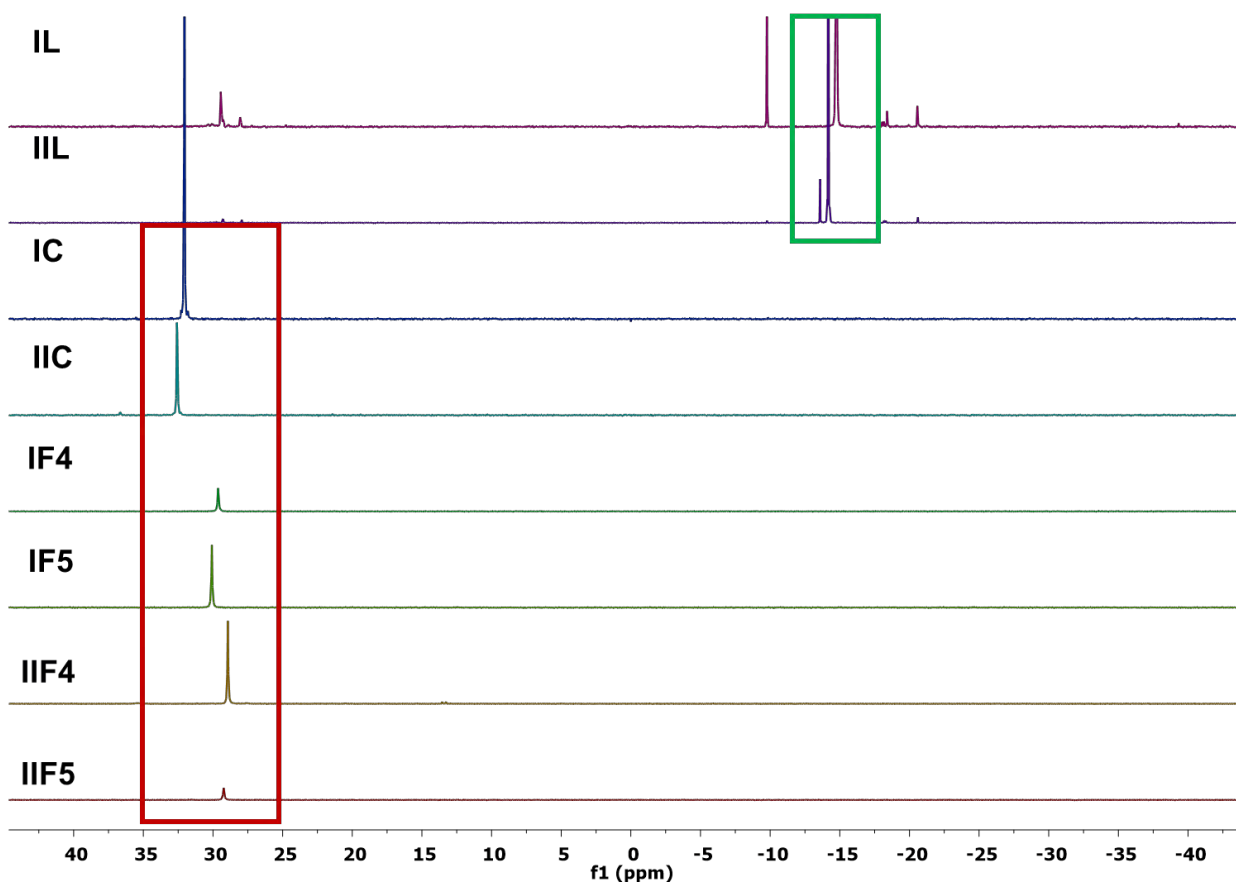


Figura 68. Espectros RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos sintetizados.

## 8.4 Difracción de rayos-X

Los tres compuestos analizados muestran similares ángulos y longitudes de celda, dos de ellos presentan (**IIF4**, **IIF5**) un sistema cristalino triclinico y uno monoclinico. También se observó que estos compuestos no presentan interacciones por puente de hidrógeno, la estabilidad de estos compuestos está dada por fuerzas de Van der Waals.

	<b>IF4</b>	<b>IIF4</b>	<b>IIF5</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> F <sub>8</sub> NOPPdS <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> F <sub>8</sub> NOPPdS <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> F <sub>10</sub> NOPPdS <sub>2</sub>
<b>Peso Molecular</b>	802.05	816.07	852.05
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclinico	Triclinico	Triclinico
<b>Grupo Espacial</b>	P 21/n	P-1	P-1
<b>Datos de celda</b>			
<b>a (Å)</b>	14.2073	11.4374(2)	12.360(18)
<b>b (Å)</b>	10.8638	12.3913(2)	16.52(2)
<b>c (Å)</b>	22.7560	16.3482(3)	22.88(4)
<b>α (°)</b>	90	85.3780(10)	69.94(2)
<b>β (°)</b>	103.475	70.0310(10)	76.395(18)
<b>γ (°)</b>	90	76.1250(10)	84.64(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3415.59	2114.10	4264.83
<b>Z</b>	4	0	0
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.725	0	0
<b>Temperatura (K)</b>	150	283-303	283-303
<b>R(%)</b>	2.24	----	-----

Tabla 17. Información cristalográfica de los compuestos **IF4**, **IIF4**, **IIF5**.

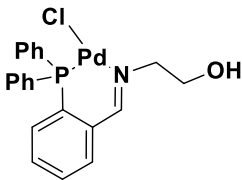
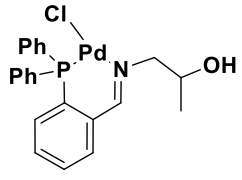
Comparando las distancias de enlace de los tres compuestos analizados por esta técnica se puede observar que en general el compuesto **IF4** muestra las mayores distancias Pd-N, Pd-P, Pd-S *Trans* a P, lo cual nos dice que el grupo R de la iminofosfina (el cual procede de 2-amino-1-etanol) tiene una influencia importante retirando densidad electrónica de estos enlaces.

<b>Distancias de enlace</b>			
	<b>IF4</b>	<b>IIF4</b>	<b>IIF5</b>
<b>Pd-N (Å)</b>	2.100	2.094	2.088
<b>Pd-P (Å)</b>	2.254	2.240	2.239
<b>Pd-S (Å)</b> <b><i>Trans</i> a N</b>	2.299	2.307	2.302
<b>Pd-S (Å)</b> <b><i>Trans</i> a P</b>	2.384	2.378	2.375
<b>Ángulos de enlace</b>			
<b>P-Pd-S (°)</b>	87.83	89.14	88.91
<b>N-Pd-S (°)</b>	89.20	90.44	88.95
<b>P-Pd-N (°)</b>	87.85	88.04	88.68
<b>S-Pd-S (°)</b>	95.45	93.57	94.51

*Tabla 18. Distancias y ángulos de enlace en los compuestos IF4, IIF4, IIF5.*

## 8.5 Espectrometría de masas

Podemos observar que los compuestos de coordinación **IC** y **IIC** (Tabla 19) presentan en sus fragmentos correspondientes la pérdida de un átomo de cloro. Los compuestos de coordinación con tiolatos fluorados **IF4**, **IF5**, **IIF4** y **IIF5** (Tabla 20) presentan en sus correspondientes fragmentos la pérdida de un tiolato fluorado.

Compuesto	Fragmento	m/z
<b>IC</b>		476
<b>IIC</b>		490

*Tablas 19. Datos de espectrometría de masas de los complejos de Pd(II) y los complejos de Pd(II) con tiolatos fluorados. Y= tiolato tetrafluorado F4, Z=tiolato pentafluorado F5.*



Compuesto	Fragmento	m/z
IIF4		620
IIF5		638
IIF4		634
IIF5		658

Tablas 20. Datos de espectrometría de masas de los complejos de Pd(II) con tiolatos fluorados.

# Conclusiones

- Se sintetizaron los ligantes bidentados iminofosfina derivados de los aminoalcoholes 1-amino-2-propanol y 2-amino-1-etanol con rendimientos ligeramente bajos.
- Se obtuvieron los correspondientes compuestos de coordinación de paladio con los ligantes sintetizados. Siendo caracterizados por las técnicas RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), análisis elemental, espectrometría de masas y espectroscopia IR.
- Se obtuvieron los compuestos de coordinación de Pd(II) derivados de aminoalcoholes y tiolatos fluorados los cuales se caracterizaron por las técnicas RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{P}$ ), espectrometría de masas, espectroscopia IR, análisis elemental y difracción de rayos X de mono cristal.
- En estado sólido estos compuestos no presentan interacciones por puente de hidrógeno como se esperaba al principio. La estabilidad de estos compuestos en estado sólido está dada por fuerzas de Van der Waals (interacciones no covalentes).
- El cambio tanto de aminoalcohol en el ligante, como de tiolatos fluorados en el compuesto de coordinación, tienen repercusiones en las distancias de enlace (Pd-N, Pd-P, Pd-S *trans* a P, Pd-S *trans* a N) así como en las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y por tanto en la estructuras cristalinas de estos compuestos.

## Referencias

1. E. Hoots, T. Rauchfuss, D.A. Wroblewski, *Inorg. Synth*, 2003, 21, 112-118.
2. E. Alberico, W. Braun, B. Calmuschi-Cula, U. Englert, A. Salzer, D. Totev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2007, 4923 – 4945.
3. N. Malesevic, T. Srdic, S. Radulovic, D. Sladic, V. Radulovic, I. Brceski, K. Andelkovic, *J. Inorg. Biochem.*, 2006, 100, 1811 – 1818.
4. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed 1969.
5. History and Uses of Palladium in Human Culture. (Sin fecha). Recuperado el día 12 de febrero de 2017, de <https://www.providentmetals.com/knowledge-center/collectible-coins/palladium-history.html>
6. Wacker oxidation. (Sin fecha). Recuperado el día 12 de febrero de 2017, de [http://organicreactions.org/index.php?title=Wacker\\_oxidation](http://organicreactions.org/index.php?title=Wacker_oxidation).
7. E. Negishi, Ed. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic synthesis*, Board. 2002. Vol 1. Cap 1
8. Cross-coupling Reaction using Transition Metal Catalysts [C-C Bond Formation]. (Sin fecha). Recuperado el día 13 de febrero de 2017, de [http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/category\\_index/12639/](http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/category_index/12639/)
9. Tsuji-Trost Reaction. (Sin fecha). Recuperado el día 12 de febrero de 2017, de <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/tsuji-trost-reaction.shtm>
10. R. Chang, *Química*, McGraw Hill. 2010. Cap 11, Cap 8.
11. F.J. Urbano, J. M. Marinas, *J. Mol. Cat.*, 173, 2001, 329-345.
12. A. Brennfühner, H. Neumann, M. Beller, *Chemcatchem*, 2009, 1, 28-41.
13. B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 34-42.
14. T. Nishimura, T. Onune, K. Ohe, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 6750-6755.
15. W. H. Henderson, C. T. Check, N. Proust, *Org. Lett.*, 2010, 12, 824-827.

16. I. Shimizu, T. Yamada, J. Tsuji, *Tetra. Lett.*, 1980, 21, 3199-3202.
17. Rayner-Canham, *Química Inorgánica descriptiva*. Pearson Ed. 2000. Cap 16.
18. Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V., *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 320-330.
19. D. Morales-Morales, R. Rendón, Y. Zheng, J. R. Dilworth, *Inorg. Chim. Acta.*, 2002, 328, 39 – 44.
20. J. Fierro-Arias, D. Morales-Morales. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 2005, 233, 17-20.
21. M. Villafan. (2012). Síntesis y caracterización de compuestos de Pt(II) con el ligante híbrido P-N [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)-2-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)] y bencentiolatos fluorados. evaluación catalítica en reacciones de hidratación de nitrilos. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
22. I. Haiduc, F. Edelmann, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH. 1999, Cap 1.
23. G. Pimentel, McClellan A.C., *The Hydrogen Bond*. Freeman. 1960. Cap 3.
24. L. Wolf. π-π (π-stacking) Interactions: Origin and Modulation. (Sin fecha). Recuperado el día 13 de febrero de 2017, de [http://www.scs.illinois.edu/denmark/wp-content/uploads/gp/2011/gm-2011-1\\_18.pdf](http://www.scs.illinois.edu/denmark/wp-content/uploads/gp/2011/gm-2011-1_18.pdf)
25. Janiak, Christoph, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3885-3896
26. G. Desiraju, T. Steiner, *The weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, 1999. Cap 1.
27. Ariga, K., & Kunitake, T., *Supramolecular chemistry, fundamentals and applications*, Springer, 2009. Cap 1
28. C. McLaughlin, G. Hamblin, H. Sleiman, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5647-5656.

29. K. Biradha, A. Ramanan, and Vittal, *J. Cryst. Growth Des.*, 2009, 9, 2969–2970.
30. J. Canivet, M. Vandichel, D. Farrusseng, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 4090-4099.
31. D. Astruc, *Química Organometálica*, Reverté, 2003. Cap 5.
32. R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. John Wiley & Sons, Inc. 2005. Cap 1.
33. T. Voughan, D. Koedyk, J. Spencer, *Organometallics*, 2011, 30, 5170-5180.